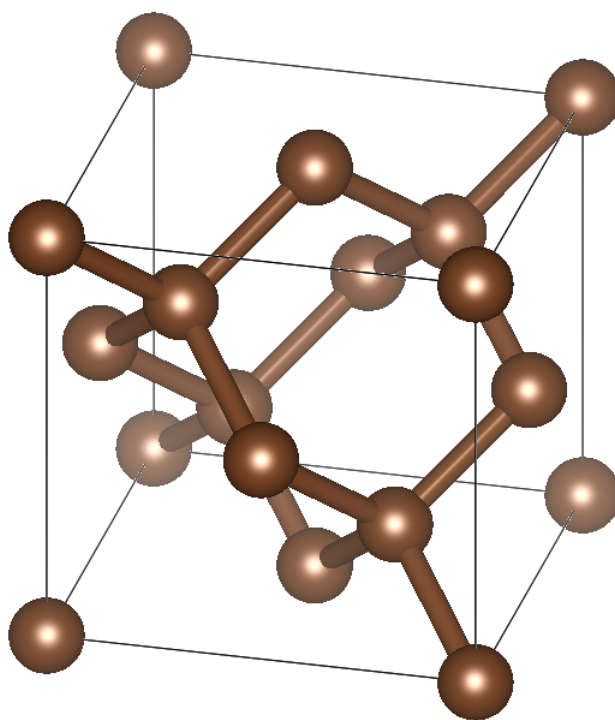


Е.В. Ушакова

**ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИКУ ТВЕРДОГО ТЕЛА:
КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ**



**Санкт-Петербург
2015**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Е.В. Ушакова

Введение в физику твердого тела:
конспект лекций
Учебное пособие

 **УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

Санкт-Петербург

2015

Е.В. Ушакова. Введение в физику твердого тела: конспект лекций. Учебное пособие. – СПб: Университет ИТМО, 2015. – 97 с.

Дисциплина «Введение в физику твердого тела» относится к профессиональному циклу дисциплин профилей подготовки «Оптика наноструктур» и «Физика наноструктур». В данном курсе изложен круг вопросов, составляющих основы физики твердого тела, дано описание основных типов кристаллических решеток, рассмотрены типы и силы связи в кристаллах, строение колебательной подсистемы твердых тел, дано общее представление о теории упругости и дефектах в кристаллах.

Учебное пособие предназначено для обучения бакалавров по направлению 12.03.03 «Фотоника и оптоинформатика». Материал может быть рекомендован для студентов начальных курсов физико-технических специальностей.

Рекомендовано к изданию Ученым Советом Факультета Фотоники и оптоинформатики. Протокол Совета № 14 от 03.12.2015 г.



Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2015

© Е.В. Ушакова, 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Лекция 1. Структура кристаллов и пространственная решетка.....	5
1.1. Свойства кристаллических веществ.....	5
1.2. Структура кристалла и пространственная решетка	8
1.3. Кристаллографическая символика. Связь между символами плоскостей и направлений	12
Лекция 2. Симметрия кристаллических структур	15
2.1. Основные понятия теории групп.....	15
2.2. Элементы симметрии.....	15
2.3. Точечные группы симметрий	16
2.4. Пространственные группы симметрии.....	18
2.5. Классификации кристаллических структур	20
Лекция 3. Силы связи в кристаллах	24
3.1. Строение атома.....	24
3.2. Периодическая таблица элементов	25
3.3. Энергия связи кристалла	28
3.4. Связь Ван-дер-Ваальса. Диполь-дипольное взаимодействие	28
3.5. Потенциал Леннарда-Джонса	29
Лекция 4. Типы связей в кристаллах.....	32
4.1. Металлическая связь.....	32
4.2. Ковалентная (гомеополярная) связь	33
4.3. Ионная (гетерополярная) связь.....	34
4.4. Ван-дер-ваальсова связь	35
4.5. Водородная связь	36
Лекция 5. Основные уравнения теории упругости.....	37
5.1. Общее рассмотрение: тензоры напряженности и деформаций.....	37
5.2. Основные уравнения теории упругости	42
5.3. Граничные условия и алгоритм решения системы уравнений	45
5.4. Деформация кристалла	46
Лекция 6. Рассеяние волн в кристаллах.....	48

6.1. Обратная решетка и обратное пространство	48
6.2. Зоны Бриллюэна.....	50
6.3. Определение кристаллических структур с помощью дифракции рентгеновских лучей.....	51
6.4. Экспериментальные методы, основанные на условии Лауэ	53
Лекция 7. Упругие волны в кристаллах.....	57
7.1. Одномерная цепочка с одним атомом в примитивной ячейке.....	57
7.2. Одномерная цепочка с двумя атомами в примитивной ячейке	62
7.3. Трехмерный кристалл.....	67
7.4. Фононы.....	69
7.5. Методы экспериментального изучения фононов	71
Лекция 8. Тепловые свойства твердых тел.....	77
8.1. Модель Эйнштейна.....	77
8.2. Модель Дебая	80
8.3. Теплопроводность.....	83
Лекция 9. Общие представления о дефектах в кристаллах	88
9.1. Классификация дефектов кристаллической решетки	88
9.2. Точечные дефекты	91
9.3. Отклонение в распределении электронных зарядов	94
9.4. Термодинамика точечных дефектов	96

Лекция 1. Структура кристаллов и пространственная решетка

Известно, что твердое тело является одним из агрегатных состояний вещества. Его основными признаками являются стабильность формы и характер теплового движения атомов, совершающих малые колебания около положений равновесия. Твердые тела можно классифицировать в соответствии с различными критериями. Одним из важных критериев является внутренняя структура, то есть взаимное расположения частиц, твердого тела. По этому критерию твердые тела можно разделить на кристаллические (монокристаллы и поликристаллы), фрактальные и аморфные (рис. 1.1). Аморфные тела представляют главным образом ближний порядок в связях между ближайшими соседями. Примерами таких веществ являются стекла, статистические полимеры, угольная сажа. Кристаллическим твердым телом или кристаллом называют твердое тело, которое характеризуется наличием дальнего порядка в периодическом расположении частиц (ионов, атомов, молекул, комплексов).

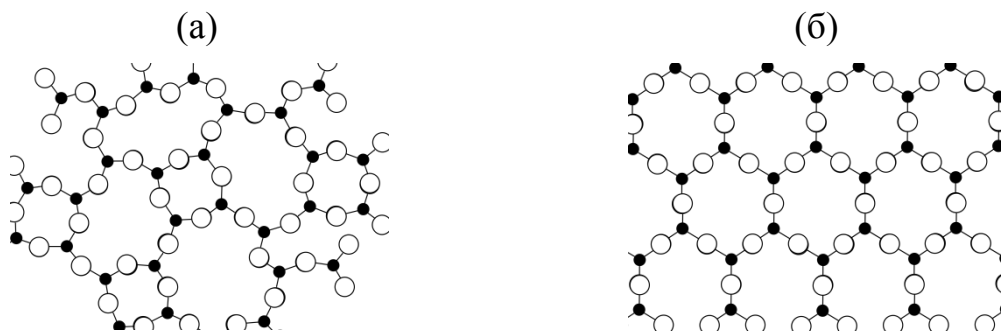


Рисунок 1.1 – а) пример аморфной структуры, содержащей два типа атомов, связанных ковалентными связями (например, B_2O_3); б) кристаллическая структура того же вещества

В фундаментальной теории твердого тела принято начинать с рассмотрения моделей бесконечных монокристаллов, не содержащих дефекты в их кристаллической структуре. Влияние примесей, дефектов, поверхностей и границ зерен учитывается затем как возмущения. Такой подход нередко оказывается плодотворным, даже когда изучаемое твердое тело имеет зерна микроскопического или субмикроскопического размера, при условии что дальний порядок существует на расстояниях, которые значительно превышают межатомные.

1.1. Свойства кристаллических веществ

Следствием закономерности внутренней структуры кристаллических веществ являются их следующие свойства: однородность, симметрия,

анизотропия кристаллов и способность самоограняться. Рассмотрим подробнее эти свойства.

Однородность. Расстояние между частицами в кристалле при постоянной температуре имеет вполне конкретную величину, определяемую равновесием сил притяжения и отталкивания. Если однородность рассматривать с современных позиций, с учетом дискретности строения материи, то можно достаточно просто прийти к заключению о решетчатой природе строения кристаллического вещества. Однородным должно считаться тело, в котором на конечных расстояниях от любой его точки найдутся другие, эквивалентные ей не только в физическом отношении, но и геометрически, т.е. находящиеся в таком же окружении, как и исходная.

Если кристаллическое вещество рассматривать при сверхувеличении в миллиарды раз, то можно увидеть, что одинаковые частицы регулярно повторяются с равным шагом в параллельных рядах и плоских параллельных слоях. Современные электронные микроскопы позволяют получать изображения кристаллических веществ различного химического состава с высоким разрешением (рис. 1.2).

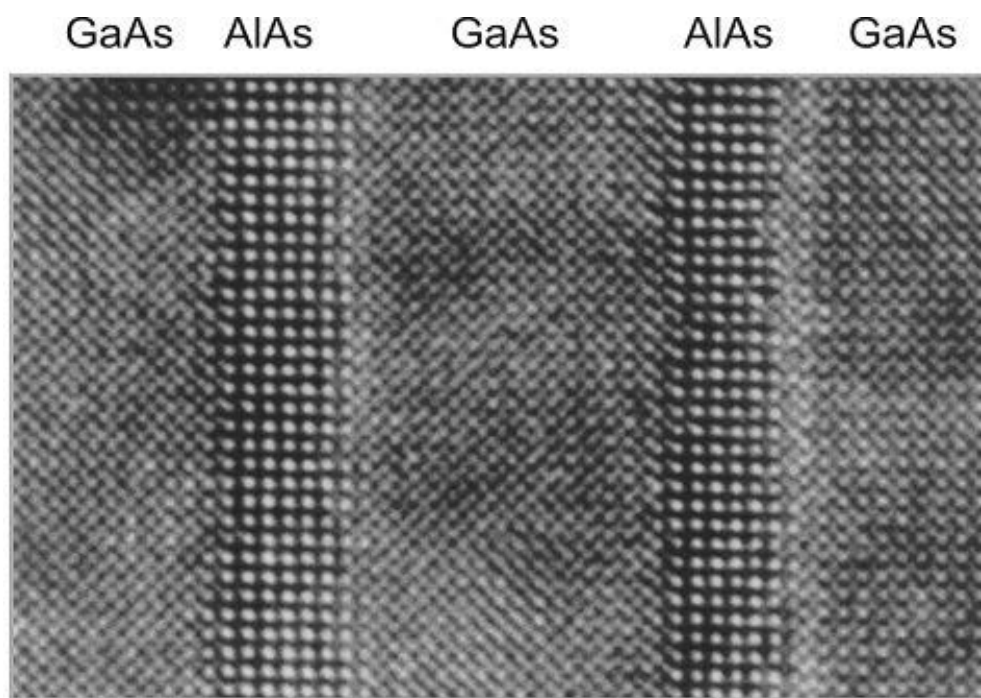


Рисунок 1.2 – Изображение, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) высокого разрешения, структуры чередующихся слоев из GaAs и AlAs

Поскольку размещением материальных частиц в кристаллическом пространстве «управляет» пространственная решетка, можно считать, что **грань кристалла** – это материализованная узловая сетка, а **ребро** – материализованный узловый ряд. Как правило, хорошо развитые грани кристалла определяются узловыми сетками с наибольшей ретикулярной плотностью – наибольшей густотой расположения узлов; следовательно,

ребрам кристаллов должны соответствовать наиболее плотные узловые ряды решетки. Взаимное расположение граней и ребер кристалла, таким образом, соответствует взаимному расположению узловых сеток и рядов пространственной решетки, а значит, постоянно для данного вещества. Поэтому угловые величины – углы между гранями и ребрами кристаллов – не зависят от случайных изменений условий кристаллизации. В этом суть закона Н. Стенона – *первого закона кристаллографии*.

Решетчатое строение кристаллов и однородность кристаллов объясняет все остальные характеристики кристаллического вещества – анизотропность, способность самоограняться и его симметрию.

Анизотропность. Способность кристаллов проявлять различные свойства в разных направлениях называется анизотропией. Поскольку различные направления в кристаллической структуре вещества, построенного по закону трехмерной периодичности, могут характеризоваться неодинаковыми расстояниями между узлами, следовательно, и разными по силе химическими связями, то и свойства по таким направлениям могут отличаться, а сами кристаллы будут анизотропны относительно этих свойств. Если свойство не изменяется в разных направлениях, то говорят, что кристалл изотропен в отношении этого свойства. Примером анизотропии является двулучепреломление исландского шпата (рис.1.3).



Рисунок 1.3 – Явление двулучепреломления в кристалле исландского шпата

Способность самоограняться. то есть при определенных условиях принимать естественную форму многогранников с плоскими гранями в процессе роста при равновесных условиях, также является подтверждением правильного внутреннего строения кристалла. Именно это свойство отличает кристаллическое вещество от аморфного. Это еще и проявление анизотропии роста кристалла по разным направлениям.

Симметрия. Наиболее общая закономерность, присущая строению и свойствам кристаллического вещества, симметрия, является одним из обобщающих фундаментальных понятий физики и естествознания в целом. Е.С. Федоров в 1901 году дал следующую формулировку симметрии: «Симметрия есть свойство геометрических фигур повторять свои части, или, выражаясь точнее, свойство их в различных положениях приходить в совмещение с первоначальным положением». Таким образом,

симметричным считается такой объект, который может быть совмещен сам с собой определенными преобразованиями: поворотами или (и) отражениями. Так, функция F симметрична, если она инвариантна к преобразованию всех или части своих переменных.

Повторим, что при переходе вещества от аморфного в кристаллическое, которое соответствует минимуму свободной энергии при данных условиях, расположение частиц становится закономерным, упорядоченным. Закономерность расположения частиц, их природа, силы связи между ними и их энергетический спектр определяют физические свойства кристалла. Закономерность и симметрия структуры кристалла – следствие динамического равновесия многих сил и процессов. Внешние воздействия, как, например, электрическое или магнитное поля, механическое усилие или добавление чужеродных атомов в кристалл, могут несколько нарушать его динамическое равновесие и соответственно менять свойства кристалла. Это открывает широкие возможности управления свойствами кристаллов, используемые в современной технике.

1.2. Структура кристалла и пространственная решетка

Будем рассматривать идеальный монокристалл, который представляет собой бесконечное повторение в трехмерном пространстве идентичных частей кристаллической решетки, имеющих форму параллелепипедов. С каждой точкой такого параллелепипеда связана совокупность атомов, которую называют базисом. Базис повторяется в пространстве, образуя кристаллическую структуру. Исходя из этого, наиболее очевидной симметрией для кристаллических твердых тел является **трансляционная симметрия**. Операция перемещения кристалла, при которой он совмещается сам с собой, называется **трансляцией**.

Остановим на одной из точек свое внимание и, назвав ее «нулевой», найдем на кратчайшем от нее расстоянии $a_{\min}$ точку 1, гомологичную выбранной. Повторяя с помощью трансляции на расстояние кратное $a_{\min}$ «нулевую» точку, получаем бесконечный периодический ряд гомологичных точек. Характеристикой этого ряда служит трансляция $a = a_{\min}$. Гомологичные точки, связанные между собой трансляционной симметрией, называют **узлами ряда**. Повторяя точки симметричного ряда, выбрав другое направление, **b**, не параллельное направлению **a**, получим систему гомологичных точек в виде плоской сетки. Двумерная плоская сетка полностью определена двумя трансляциями, **a** и **b**, или же тремя произвольными узлами, не лежащими на одной прямой. Параллелограммы, вершины которых являются узлами, называются ячейками плоской сетки.

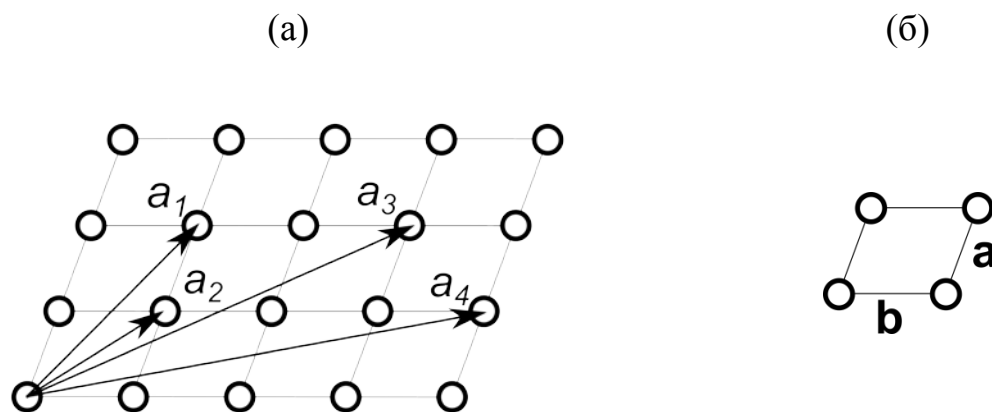


Рисунок 1.4 – Симметричная бесконечная плоская сетка: а) разный выбор элементарных трансляций $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \dots$ б) примитивная ячейка, построенная на наименьших трансляциях $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ и соответствующая симметрии сетки

Бесконечное повторение узла тремя некомпланарными трансляциями даст пространственную решетку, то есть трехмерную симметричную систему гомологических точек. Кратчайшие и наилучшим образом отражающие симметрию решетки некомпланарные векторы, векторы $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ и $\mathbf{c}$, называются **элементарными трансляциями**. Эти векторы определяют направление кристаллографических осей. Набор элементарных трансляций $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ и элементарных углов α , β , γ между кристаллографическими осями называется **метрикой** кристаллической решетки. Параллелепипед, сторонами которого являются элементарные трансляции, называется **элементарной ячейкой**. При выборе элементарной ячейки руководствуются следующими условиями:

- 1) выбранная ячейка должна наилучшим образом отражать симметрию пространственной решетки;
- 2) выбранная ячейка должна иметь прямые углы, если это возможно;
- 3) выбранная ячейка должна обладать наименьшей площадью.

Элементарная ячейка называется **примитивной**, если внутри нее нет узлов. Объем такой ячейки минимален. Нередко такая ячейка оказывается низкосимметричной, притом, что симметрия самой структуры выше. Примером примитивной ячейки является ячейка Вигнера-Зейтца. Посредством операций трансляции все пространство кристаллической структуры может быть заполнено примитивными ячейками. Однако, для более полного описания кристаллической структуры с помощью ячейки пользуются не примитивной, а элементарной ячейкой, более симметричной ячейкой большего объема, с дополнительными узлами решетки.

Для описания кристаллических многогранников и структур применяется метод кристаллографического индирования. Начало координат помещают в одной из вершин элементарной ячейки;

кристаллографические оси проходят через ее ребра. Трансляционная группа элементарной ячейки включает в себя элементарные трансляции **a**, **b**, **c**. Положение любого узла решетки определяется вектором:

$$\mathbf{R} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c},$$

где m, n, p — целые числа, а векторы **a**, **b**, **c** составляют **векторный базис решетки**. Коэффициенты m, n, p , заключенные в двойные квадратные скобки, называют **символом узла** (см. рис. 1.5(а)). Узел решетки соответствует положению частицы (атом, ион, группа атомов) в кристалле.

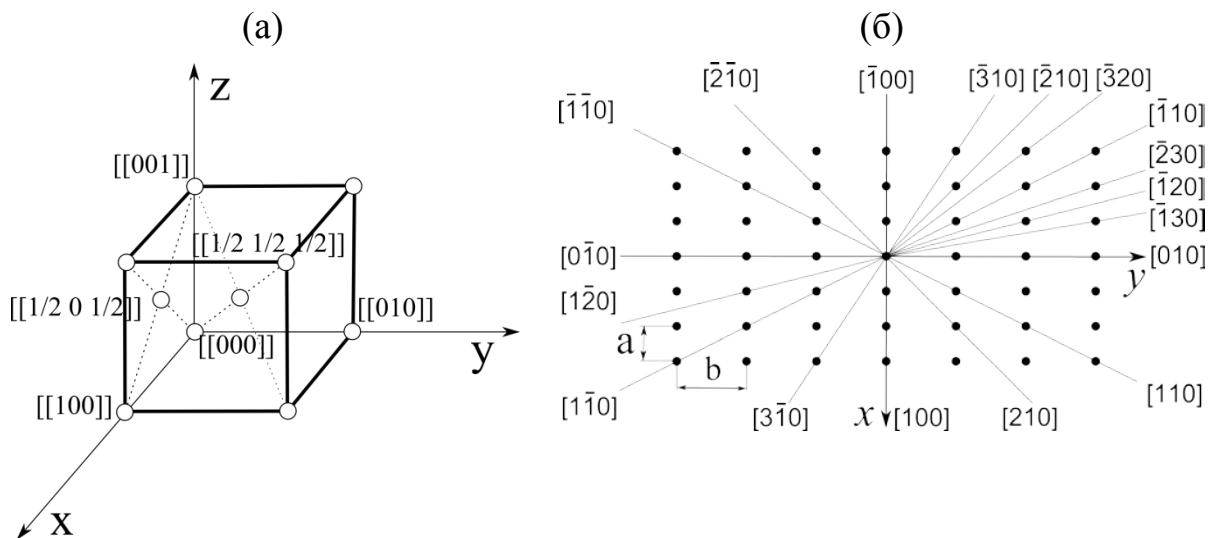


Рисунок 1.5 – Примеры обозначения: (а) некоторых узлов и (б) направлений

Кристаллографическое направление — это направление прямой, проходящей, по крайней мере, через два узла решетки, один из которых можно принять за начало координат $[[000]]$. Кристаллографическое направление, также называемое рядом решетки, соответствует грани кристалла. Символ направления записывается в квадратных скобках (см. рис. 1.5(б)). Кристаллографические оси имеют следующие записи: ось X — $[100]$, Y — $[010]$, Z — $[001]$. Отрицательное значение координат отмечают знаком минус над соответствующими индексами. При перемене знака всех индексов на обратный получаем направление, противоположное исходному, например, $[0 \bar{1} 0]$ вместо $[0 1 0]$.

Для определения индексов направлений необходимо:

- 1) из семейства параллельных направлений выбрать направление, проходящее через начало координат, или перенести направление параллельно самому себе в начало координат;
- 2) определить координаты любой точки этого направления, приняв за единицу измерения период решётки;
- 3) привести отношение полученных величин к отношению трёх наименьших целых чисел.

Кристаллографическая плоскость – это плоскость в кристаллической решетке, проведенная через три узла решетки, не лежащих на одной прямой. Кристаллографическая плоскость соответствует грани кристалла. Пространственную ориентацию кристаллографических плоскостей и направлений определяют по отношению к кристаллографическим осям. Положение плоскости в пространстве однозначно определяется отрезками, отсекаемыми ею на координатных осях (рис. 1.6). За единицу измерения вдоль каждой кристаллографической оси принимают период решетки в направлении этой оси.

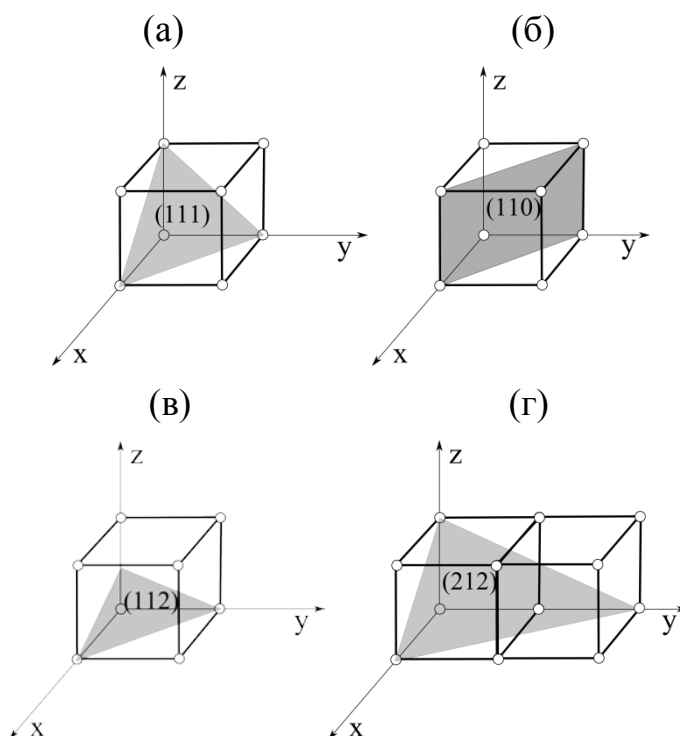


Рисунок 1.6 – Примеры обозначения некоторых кристаллографических плоскостей.

Например, заштрихованные плоскости отсекают по осям x , y , z отрезки величиной 1, 1, 1 (рис. 1.6 (а)), 1, 1, ∞ (рис. 1.6 (б)), 1, 1, $\frac{1}{2}$ (рис. 1.6 (в)) и 1, 2, 1 (рис. 1.6 (г)).

Для определения индексов плоскости необходимо:

- 1) найти отрезки, отсекаемые плоскостью на кристаллографических осях, приняв за единицу измерения период решётки;
- 2) взять обратные значения этих чисел;
- 3) привести отношение полученных величин к отношению трёх наименьших целых чисел;
- 4) заключить полученные три числа в круглые скобки, если указывается определённое семейство параллельных плоскостей, или в фигурные скобки, если требуется обозначить совокупность всех кристаллографических эквивалентных плоскостей.

Совокупность трех таких чисел (hkl) характеризует ориентацию данной плоскости по отношению к кристаллографическим осям. Числа hkl называются **индексами Миллера** и в случае кубической решетки являются координатами нормали к данной плоскости. Определенный набор индексов, например, (110), характеризует ориентировку в пространстве не единственной плоскости, а всего семейства параллельных плоскостей по одну сторону от начала координат. Например, если на рис. 1.6 (б) параллельно заштрихованной плоскости (110) изобразить плоскости, отсекающие на осях x и y отрезки, равные двум или трем периодам решётки, т.е. плоскости $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{\infty}\right)$ и $\left(\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{\infty}\right)$, то эти плоскости будут относиться к семейству параллельных плоскостей $\{110\}$.

1.3. Кристаллографическая символика. Связь между символами плоскостей и направлений

Кристаллографическое индцирование основано на понятиях и преобразованиях, используемых в аналитической геометрии [2]. Пусть кристаллографическая плоскость задана с помощью двух принадлежащих ей рядов решетки, которые описываются соответствующими символами $[m_1 \ n_1 \ p_1]$ и $[m_2 \ n_2 \ p_2]$. Подобное определение плоскости эквивалентно заданию плоскости с помощью трех точек с координатами: $[[m_1 \ n_1 \ p_1]]$, $[[m_2 \ n_2 \ p_2]]$ и $[[0 \ 0 \ 0]]$, поскольку две первые точки соответствуют координатам радиусов-векторов $\mathbf{R}_1 = m_1 \mathbf{a} + n_1 \mathbf{b} + p_1 \mathbf{c}$ и $\mathbf{R}_2 = m_2 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + p_2 \mathbf{c}$, исходящими из третьей точки - начала координат $[[0; 0; 0]]$.

Для удобства вычисления индексов плоскости по заданным индексам направлений, принадлежащих этой плоскости, используют мнемоническое правило «перекрестного умножения». Для этого каждый из символов направлений записывают по два раза подряд - в строчку так, чтобы в одной строке были индексы одного направления и чтобы одноименные индексы при такой записи оказались в одинаковых столбцах:

$$\begin{array}{cccc} m_1 & n_1 & p_1 & m_1 \ n_1 \ p_1 \\ m_2 & n_2 & p_2 & m_2 \ n_2 \ p_2 \end{array}$$

Затем, отбрасывая крайние столбцы и выполняя перемножение крест-накрест, получают тот же результат:

$$h:k:l = (n_1 p_2 - n_2 p_1):(p_1 m_2 - p_2 m_1):(m_1 n_2 - m_2 n_1)$$

Пользуясь правилом перекрестного умножения, найдем символ кристаллографической плоскости, представленной на рисунке 1.6 (б), проходящей через диагональ стороны куба, по заданным символам направления диагонали $[\bar{1} \ 1 \ 0]$ и оси Z $[0 \ 0 \ 1]$:

$$\begin{array}{cccc} \bar{1} & 1 & 0 & \bar{1} \ 1 \ 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \ 0 \ 1 \end{array}$$

$$h:k:l = \pm(1 \cdot 1 - 0 \cdot 0):(0 \cdot 0 - 1 \cdot \bar{1}):(0 \cdot \bar{1} - 0 \cdot 1) = \pm(1:1:0)$$

Таким образом, символ кристаллографической плоскости мы определили с точностью до знака: $\pm(110)$, поскольку выбранный порядок перемножения символов может быть произвольным.

Отметим также, что для кубических кристаллов, когда кристаллографические оси ортогональны друг другу и элементарные трансляции равны, кристаллографическую плоскость можно задать с помощью вектора нормали к плоскости:

$$\mathbf{n} = h\mathbf{a} + k\mathbf{b} + l\mathbf{c},$$

где h, k, l являются символами плоскости. Таким образом, в кубическом кристалле нормаль к плоскости (212) описывается с помощью таких же индексов - [212].

Положение кристаллографической плоскости в кристалле может быть также определено через положения трех узлов пространственной решетки, принадлежащих данной плоскости. Пусть заданы координаты трех узлов пространственной решетки:

$$M_1[[m_1; n_1; p_1]], M_2[[m_2; n_2; p_2]], M_3[[m_3; n_3; p_3]],$$

тогда отношение индексов атомной плоскости можно определить с помощью трех детерминантов:

$$h:k:l = \begin{vmatrix} 1 & n_1 & p_1 \\ 1 & n_2 & p_2 \\ 1 & n_3 & p_3 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} m_1 & 1 & p_1 \\ m_2 & 1 & p_2 \\ m_3 & 1 & p_3 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} m_1 & n_1 & 1 \\ m_2 & n_2 & 1 \\ m_3 & n_3 & 1 \end{vmatrix}$$

С помощью формулы, приведенной выше, определим символ плоскости, заданной тремя точками $M_1[[\bar{1} \ 1 \ 0]]$, $M_2[[0; 0; 0]]$, $M_3[[0; 0; 1]]$:

$$h:k:l = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} \bar{1} & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 1:1:0.$$

В результате получим символ плоскости $\pm(110)$.

Литература к лекции 1:

- 1) Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. Учебное пособие. – 2-е изд., перераб. – М.: Наука, 1979. - С. 13-19.
- 2) Астапова Е.С. Учебно-методический комплекс дисциплины «Основы кристаллографии и физики кристаллов» для студентов очной формы обучения специальности 010701 – «физика». Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2006. – С. 48-52 .
- 3) Умнов А.Е. Аналитическая геометрия и линейная алгебра: учеб. пособие. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: МФТИ, 2011. -544 с.

- 4) Дж. Блейкмор. Физика твердого тела: Пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – С. 13-16 и 42-47.
- 5) S.R. Elliott. The physics and chemistry of solids. – NY: Wiley. – 1998. – pp. 43-54.
- 6) Simon S. H. The Oxford solid state basics. – Oxford University Press, 2013. Chapter 12.

Лекция 2. Симметрия кристаллических структур

Геометрической симметрией кристаллического пространства называется свойство пространства совмещаться с самим собой путем некоторых симметрических преобразований. Операции, или преобразования симметрии – это отражения, вращения, переносы, приводящие пространство в совмещение с самим собой [1]. Симметрия кристаллов проявляется не только в их структуре и свойствах в реальном трехмерном пространстве, но также и при описании энергетического спектра электронов кристалла, при анализе дифракции рентгеновских лучей и электронов в кристаллах в обратном пространстве и т.д.

Описание симметрии кристаллических твердых тел основано на понятии теории групп, где элементами групп выступают преобразования симметрии. Таким образом, строение кристаллической решетки твердого тела может быть охарактеризовано определенной группой симметрии и элементарной ячейкой.

2.1. Основные понятия теории групп

Говорят, что на множестве задана **бинарная операция**, если определен закон, ставящий в соответствие любым двум элементам множества единственный элемент этого же множества.

Множество G с заданной на нём бинарной алгебраической операцией называется **группой**, если:

1. Для элементов множества бинарная операция ассоциативна, то есть любым двум элементам A и B множества G ставится в соответствие третий элемент из этого же множества C , так что: $(A \cdot B) \cdot C = A \cdot (B \cdot C)$.
2. Среди элементов множества есть один и только один элемент единичный элемент E , который обладает следующим свойством: $A \cdot E = E \cdot A = A$ для любого элемента A из множества G .
3. Для любого элемента A из множества G найдется в этом же множестве обратный элемент, A^{-1} , такой что: $A \cdot A^{-1} = A^{-1} \cdot A = E$.

2.2. Элементы симметрии

Повторим, что идеальный кристалл построен из идентичных совокупностей атомов, расположенных строго определенным образом друг относительно друга. Кристалл определяет пространственную решетку вида $\mathbf{R} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$, где $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ – линейно независимые векторы основных трансляций; m , n , p – целые числа. В идеальном кристалле грани, ребра и вершины могут быть преобразованы друг в друга с помощью операций симметрии. Симметрические операции могут быть заданы с помощью геометрических объектов, которые называют **элементами симметрии**. К

таким элементам относятся плоскости, прямые линии, точки. Симметрические преобразования можно разделить на два типа: 1) **конечные**, или **точечные**, при которых хотя бы одна точка фигуры остается на месте, и 2) **бесконечные**, или **пространственные**, при которых не остается на месте ни одна точка фигуры. Конечные симметрические преобразования соответствуют симметрии идеальных кристаллических многогранников, бесконечные – симметрии кристаллических структур.

Множество всех преобразований симметрии определенной фигуры, то есть множество преобразований, при которых фигура переходит сама в себя, образует **группу симметрий**. Композицией («произведением») двух элементов этой группы является последовательное применение соответствующих преобразований симметрии: произведение $A \cdot B$ означает, что сначала было выполнено преобразование B, а затем преобразование A.

2.3. Точечные группы симметрий

Точечные элементы симметрии в зависимости от характера делят на элементы симметрии I и II рода (рис. 2.1). Элементы симметрии I рода связывают друг с другом конгруэнтные фигуры, то есть фигуры, совмещающиеся при наложении, элементы симметрии II рода связывают зеркально равные – энантиоморфные - фигуры. Фигуры T и T'' на рис. 2.1 являются конгруэнтно равными (конгруэнтными), они совмещаются при наложении или вложении. Фигуры T и T' являются энантиоморфными (зеркально равными), они совмещаются друг с другом при зеркальном отражении [3].

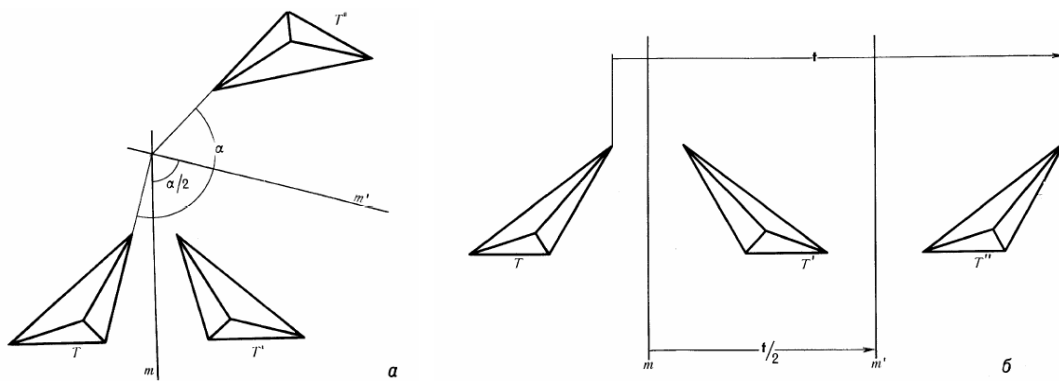


Рисунок 2.1 – Операция движения как результат последовательных отражений в двух плоскостях m и m': (а) поворот (плоскости m и m' пересекаются, прямая пересечения – ось поворота); (б) трансляция (плоскости m и m' параллельны)

К элементам симметрии I рода относятся поворотные оси симметрии. Поворотная ось симметрии – это прямая, при повороте вокруг которой на определенный угол фигура совмещается сама с собой. Наименьший угол поворота вокруг оси, приводящий фигуру к самосовмещению, называют

элементарным углом оси симметрии α , его величина определяет порядок оси n , то есть число самосовмещений фигуры при полном повороте на 360° ($n=360/\alpha$). В геометрических фигурах возможны оси симметрии любых порядков, в кристаллических же многогранниках с трансляционной симметрией совместимы только оси симметрии 1, 2, 3, 4 и 6-го порядков (рисунок 2.2 (а)). Однако в природе наблюдаются единичные кристаллы (кристаллические многогранники) с осями 5, 7 и 8-го порядка (рис. 2.2 (б)).

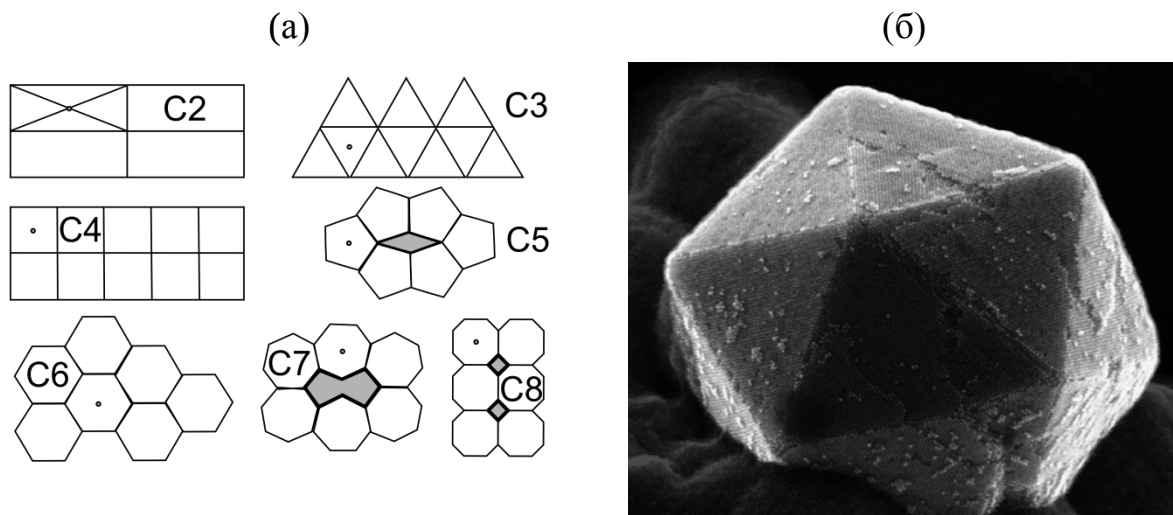


Рисунок 2.2 – (а) Оси симметрии в периодических структурах. (б) ПЭМ изображение единичного кристалла с осью симметрии 5-го порядка (Kyle J. M. Bishop, Christopher E. Wilmer, Siowling Soh, and Bartosz A. Grzybowski. Small 2009, 5, No. 14, 1600–1630)

К элементам симметрии II рода относятся **зеркальная плоскость** симметрии и **центр инверсии** (центр симметрии). Зеркальная плоскость – это плоскость, отражаясь в которой правая фигура совмещается с левой. Центр инверсии можно представить как «зеркальную точку», отражаясь в которой правая фигура становится не только левой, но и перевернутой. Таким образом, центр инверсии можно сравнить с фокусом оптической линзы.

Еще одним элементом симметрии являются сложные оси симметрии, которые позволяют совмещать равные фигуры путем двойной операции – поворота (операция I рода) и отражения (операция II рода). Если поворот вокруг некоторой оси сопровождается отражением в перпендикулярной к ней плоскости, то такую сложную ось называют **зеркально-поворотной** (или зеркальной). Если за поворотом следует отражение в точке, то такую ось называют **инверсионной**.

Теоремы взаимодействия элементов симметрии

Работая с кристаллами, исследователи обратили внимание на то, что элементы симметрии располагаются в них не случайно, а определенным

образом. Оказывается, сочетания элементов симметрии и их взаимное расположение в кристаллах подчиняются всем положениям теории математических абстрактных групп. Зная основные правила взаимодействия элементов симметрии, нетрудно продемонстрировать вывод всех возможных сочетаний элементов симметрии в кристаллах, то есть вывести точечные группы симметрии. Так несколькими учеными (М. Франкгейм в 1826 г., И. Гессель в 1830 г., А.В. Гадолин в 1867 г.) независимо было выявлено, что существует всего 32 класса (группы) симметрии, представляющие все возможные для кристаллов комбинации элементов симметрии.

Теорема 1. Взаимодействие элементов симметрии I рода. Если оба элемента симметрии I рода, то исходная ассиметричная фигура дважды преобразуется в конгруэнтную ей, заменить эти две операции может лишь операция симметрии I рода – простой поворот.

Теорема 2. Взаимодействие элементов симметрии II рода. При сочетании двух операций симметрии II рода начальная фигура преобразуется в энантиоморфную, а затем снова будет приведена к фигуре, конгруэнтной исходной. Следовательно, заменить эти две операции II рода может лишь операция I рода.

Теорема 3. Взаимодействие элементов симметрии I и II рода. Если совместно действуют операции разнородные, то результирующей окажется операция II рода – поворот с отражением в плоскости или точке.

Нетрудно увидеть, что три разнообразных теоремы фактически составляют одну – осевую *теорему Эйлера*: взаимодействие двух осей симметрии n -го порядка, поворотных или инверсионных, приводит к возникновению проходящей через точку пересечения третьей оси симметрии с элементарным углом поворота, вдвое превышающим угол между исходными осями. Результирующая ось будет поворотной, если исходными будут две одинаковые (обе поворотные или инверсионные) оси, или инверсионной, если исходные оси будут разными.

Точечные симметрические преобразования кристалла, S , образуют группу точечной симметрии, F . Очевидно, что элемент S группы F преобразует вектор $\mathbf{R}$ в другой вектор решетки $\mathbf{R}'$, то есть $S\mathbf{R} = \mathbf{R}'$.

2.4. Пространственные группы симметрии

К пространственным симметрическим преобразованиям относится параллельный перенос или *трансляция*. Множество векторов решетки $\mathbf{R}$, соответствующих целочисленным значениям m, n, p , образует группу, если в качестве закона их композиции принять геометрическое сложение векторов $\mathbf{R}$. Это группа трансляций (единичный элемент равен 0, элемент обратный $\mathbf{R}$ равен $-\mathbf{R}$). *Трансляция* является движением объекта, при

котором все его точки двигаются в одном направлении, то есть вдоль одной и той же прямой линии.

Исходя из идеи о периодическом расположении центров тяжести сферических материальных частиц в кристаллическом веществе, Огюст Бравэ в 1848 году показал, что всё многообразие кристаллических структур можно описать с помощью 14 типов решеток (решеток Бравэ), отличающихся по форме элементарных ячеек и по симметрии. Ячейки Бравэ также называют трансляционными ячейками или трансляционными группами. Каждую ячейку Бравэ следует понимать, как один из (14 возможных) законов расположения атомов в кристаллической решетке.

При выборе (по Браве) элементарной ячейки кристалла используют три условия:

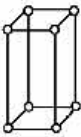
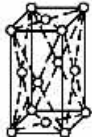
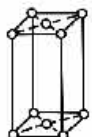
- 1) симметрия элементарной ячейки должна соответствовать наиболее высокой симметрии той сингонии, к которой относится кристалл, ребра элементарной ячейки должны быть трансляциями решетки;
- 2) элементарная ячейка должна содержать максимально возможное число равных ребер и прямых или равных углов;
- 3) элементарная ячейка должна иметь минимальный объем (поверхность).

Эти условия должны выполняться последовательно.

Полученные 14 ячеек Бравэ можно разделить на 4 типа (таблица 2.1):

1. Примитивные ("P") - узлы имеют только по вершинам ячейки. Если выбрать один из узлов за начало координат, то все остальные можно получить, повторяя этот атом в пространстве периодически с помощью трех трансляций **a**, **b**, **c**.
2. Объемноцентрированные ("J") - кроме узлов в вершинах ячейки, которые получаются с помощью трансляций **a**, **b**, **c**, имеют узел в центре ячейки, который связан с началом координат трансляцией: $(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})/2$.
3. Гранецентрированные ("F") - кроме узлов в вершинах ячейки, то есть трансляций **a**, **b**, **c**, имеют узлы в центрах каждой грани, их характеризуют трансляции: $(\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$; $(\mathbf{b} + \mathbf{c})/2$; $(\mathbf{a} + \mathbf{c})/2$.
4. Базоцентрированные ("A, B, C"). Узлы располагаются в центрах двух противоположных граней. У решетки "A" центрирована грань, перпендикулярная оси X, набор трансляций **a**, **b**, **c**, $(\mathbf{b} + \mathbf{c})/2$. У решетки B центрирована грань, перпендикулярная оси Y, ей соответствует набор трансляций **a**, **b**, **c**, $(\mathbf{a} + \mathbf{c})/2$. У решетки C центрирована грань, перпендикулярная оси Z, набор трансляций **a**, **b**, **c**, $(\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$. Решетку типа C используют чаще.

Таблица 2.1 – Типы решеток Браве

Тип решетки	Примитивный	Объемно- центрированный	Гране- центрированный	Базо- центрированный
Обозначение	P	J	F	A, B, C
Структура элементарной ячейки				

2.5. Классификации кристаллических структур

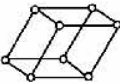
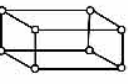
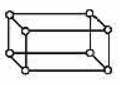
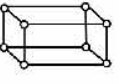
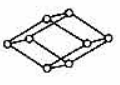
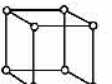
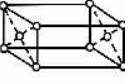
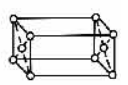
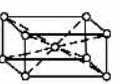
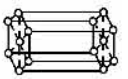
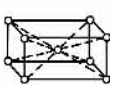
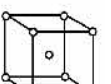
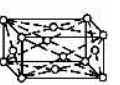
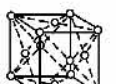
Необходимость фиксировать то или иное направление заставляет вводить в кристаллах координатную систему. Естественной кристаллографической координатной системой будет такая, в которой координатные оси совмещены с особыми направлениями, то есть с осями симметрии и нормальными к плоскостям симметрии; при отсутствии или недостаточном числе особых направлений координатные оси совмещают с действительными или возможными ребрами кристалла. Следовательно, координатные системы кристаллов будут различаться своими осевыми углами (α , β , γ). Также необходимо ввести понятие «степени эквивалентности» тех направлений, вдоль которых выбраны координатные оси. Степень эквивалентности координатных направлений можно условно показать соотношением соответствующих масштабов – единиц измерения a , b , c по осям X , Y , Z . Таким образом, можно выделить три кристаллографические категории:

- Низшая категория ($a \neq b \neq c$). К низшей категории относятся кристаллы, которые имеют несколько особых направлений. В таких кристаллах нет осей симметрии порядка выше 2-го. Эти кристаллы с наиболее низкой симметрией. Анизотропия их свойств выражена наиболее сильно; по оптической классификации такие кристаллы являются двуосными.
- Средняя категория ($a = b \neq c$). К средней категории относят кристаллы, имеющие одно особое направление, которое совпадает с простой или инверсионной осью симметрии 3-го, 4-го или 6-го порядков. Вдоль особого направления могут быть расположены продольные плоскости симметрии; перпендикулярно особому направлению могут находиться поперечная плоскость симметрии, а также оси симметрии 2-го порядка. Это анизотропные кристаллы, по оптической классификации являющиеся одноосными.
- Высшая категория ($a = b = c$). К высшей категории относятся кристаллы, не имеющие особых направлений. Кроме осей 2-го порядка в этих кристаллах обязательно имеется четыре оси симметрии 3-го порядка, и могут быть также три простых или инверсионных оси симметрии 4-го порядка. Такие кристаллы являются изотропными.

Классы с единой координатной системой объединяются в одно семейство, называемое **сингонией** (греч. син – одинаковый, гония – система). Так низшая категория содержит три сингонии, отличающихся по количеству особых направлений в кристаллической решетке: **ромбическая** (три особых направления, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), **моноклинная** (одно особое направление, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma \neq 90^\circ \neq 120^\circ$) и триклинная (особые направления отсутствуют, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ \neq 120^\circ$). Средняя категория содержит 2 сингонии: **тетрагональную** (содержащую ось 4-го порядка, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) и **гексагональную** ($\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$), которая подразделяется еще на две подсингонии – **тригональную** и **гексагональную** с осями 3-го и 6-го порядков, соответственно. В высшей категории оказывается всего одна координатная система – **кубическая** сингония (содержит 4 оси 3-го порядка, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).

Характеристики координатных систем в соответствии с кристаллографическими категориями даны в таблице 2.2 вместе с типами решеток Браве.

Таблица 2.2 –Кристаллические категории, сингонии и типы решеток Браве

Категория Сингония Тип решетки	НИЗШАЯ			СРЕДНЯЯ			ВЫСШАЯ
	Триклинная	Моноклинная	Ромбическая	Тетрагональная	Тригональная	Гексагональная	Кубическая
	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ $\neq 120^\circ$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma \neq 90^\circ \neq 120^\circ$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Примитивный							
Базо-центрированный							
Объемно-центрированный							
Гране-центрированный							

Литература к лекции 2:

- 1) Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. Учебное пособие. – 2-е изд., переаб. – М.: Наука, 1979. С. 26-84.
- 2) Егоров-Тисменко Ю.К., Литвинская Г.П., Загальская Ю.Г. Кристаллография: учебник/Под ред. проф. В.С. Урусова. – М.: Изд-во МГУ, 1992. С. 15-53, 124-143.
- 3) Астапова Е.С. Учебно-методический комплекс дисциплины «Основы кристаллографии и физики кристаллов» для студентов очной формы обучения специальности 010701 – «физика». Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2006. – С. 15-48 .

Лекция 3. Силы связи в кристаллах

Структурные параметры, такие как равновесная длина связи, координационные числа и плотность упаковки частиц, являются результатом баланса между противодействующими силами в кристалле. Они имеют ту же природу, что и межатомные силы, обеспечивающие существование сложных молекул – в основном, это силы электростатического притяжения разноименно заряженных частиц (электронов и ядер) и отталкивания одноименно заряженных частиц (электронов и электронов, ядер и ядер). Именно поэтому характер частиц (атомов, молекул, ионов), из которых состоит кристаллическое вещество, влияет на его пространственную решетку и, следовательно, на его химические и физические свойства. Начнем рассмотрение этого материала с фундаментальных понятий об электронах в изолированных атомах и расположения атомов в периодической таблице.

3.1. Строение атома

Состояние электрона в атоме однозначно определяется набором четырех квантовых чисел:

- главного $n = 1, 2, \dots$;
- орбитального (азимутального) $l = 0, 1, \dots, n-1$ (в химии обозначаются как s, p, d, f, ...);
- магнитного $m_l = \pm 0, \pm 1, \pm 2, \dots$;
- спинового $m_s (\sigma) = -1/2$ или $1/2$.

При рассмотрении множества электронов в одном атоме, заполнение орбиталей электронами подчиняется трем правилам:

1. Принцип минимальной энергии (принцип устойчивости). Орбитали заполняются, начиная с имеющих самую низкую энергию, в порядке её повышения. Такое состояние называется основным. В этом случае энергия атома является минимальной, а устойчивость — максимальной.

Как выяснилось, в повышении энергии атомных орбиталей имеется закономерность, которая определяется с помощью правила Клечковского: ниже по энергии находится та орбиталь, для которой сумма значений главного и орбитального квантовых чисел ($n+l$) минимальна. Например, орбиталь 4s, для которой $n+l = 4+0 = 4$, заполняется раньше, чем 3d, где сумма $n+l = 3+2 = 5$. При равенстве сумм ниже по энергии находится орбиталь с меньшим значением главного квантового числа.

Обычный порядок заполнения атомных орбиталей имеет следующий вид:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f = 5d < 6p < 7s \dots$$

2. **Принцип Паули.** Один из фундаментальных принципов квантовой механики, согласно которому два и более тождественных фермиона (частиц с полуцелым спином) не могут одновременно находиться в одном квантовом состоянии. На любой орбитали может находиться не более двух электронов и то лишь в том случае, если они имеют антипараллельные спины.

3. **Правило Хунда (Гунда).** В каждом квантовом слое одноимённые орбитали (орбитали одного подуровня) вначале заполняются однократно электронами с параллельными спинами, с тем, чтобы суммарный спин атома был максимальным; лишь после этого начинается спаривание электронов.

Эти три правила характеризуют электронную конфигурацию атомов различных элементов в основном состоянии. Электроны внешнего энергетического уровня иногда называют валентными электронами.

3.2. Периодическая таблица элементов

Периодическая таблица структурирована таким образом, что элементы с похожими химическими свойствами находятся в одной колонке (группе) (см. рис. 3.1). Объяснение такой химической схожести между некоторыми элементами исходит из особенностей заполнения атомных орбиталей, а именно поверхностных орбиталей, управляемых правилами, приведенными выше. Например, углерод, кремний и германий обладают одинаковыми свойствами, так как каждый из этих атомов имеет два электрона на частично заполненной р-орбитали. Периодическая система элементов помогает легко предсказать некоторые свойства веществ, исходя из заполнения атомных орбиталей электронами. Например, атомный радиус элементов увеличивается при движении слева направо. Также при движении в этом направлении энергия, необходимая для удаления электрона от свободного атома в его низшем энергетическом (основном) состоянии на бесконечность, так называемая **энергия ионизации**, возрастает. Схожим образом себя ведет и энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к атому, так называемая **энергия сродства к электрону**, энергия, выделяющаяся в процессе присоединения электрона к свободному атому X в его основном состоянии с превращением его в отрицательный ион X^- (сродство атома к электрону численно равно, но противоположно по знаку энергии ионизации соответствующего изолированного однозарядного аниона): $X + e^- = X^- + \varepsilon$. Наибольшим сродством к электрону обладают р-элементы VII группы. Наименьшее сродство к электрону у атомов с конфигурацией s^2 (Be, Mg, Zn) и s^2p^6 (Ne, Ar) или с наполовину заполненными р-орбиталями (N, P, As).

Период	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В													
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII						
I	1							H 1,00797 Водород	He 4,0026 Гелий	Обозначение элемента	Атомный номер			
II	2	Li 6,939 Литий	Be 9,0122 Бериллий	B 10,811 Бор	C 12,01115 Углерод	N 14,0067 Азот	O 15,9994 Кислород	F 18,9984 Фтор	Ne 20,179 Неон	Li Литий	3 6,939			
III	3	Na 22,9898 Натрий	Mg 24,305 Магний	Al 26,9815 Алюминий	Si 28,086 Кремний	P 30,9738 Фосфор	S 32,064 Сера	Cl 35,453 Хлор	Ar 39,948 Аргон	Относительная атомная масса				
IV	4	K 39,102 Калий	Ca 40,08 Кальций	Sc 44,956 Скандий	Ti 47,90 Титан	V 50,942 Ванадий	Cr 51,996 Хром	Mn 54,9380 Марганец	Fe 55,847 Железо	27 58,9330 Кобальт	28 58,71 Никель			
	5	Cu 63,546 Медь	Zn 65,37 Цинк	Ga 69,72 Галлий	Ge 72,59 Германий	As 74,9216 Мышьяк	Se 78,96 Селен	Br 79,904 Бром	Kr 83,80 Криптон					
V	6	Rb 85,47 Рубидий	Sr 87,62 Стронций	Y 88,905 Иттрий	Zr 91,22 Цирконий	Nb 92,906 Ниобий	Mo 95,94 Молибден	Tc [99] Технеций	Ru 101,07 Рутений	45 102,905 Родий	46 106,4 Палладий			
	7	Ag 107,868 Серебро	Cd 112,40 Кадмий	In 114,82 Индий	Sn 118,69 Олово	Sb 121,75 Сурьма	Te 127,60 Теллур	I 126,9044 Иод	Xe 131,30 Ксенон					
VI	8	Cs 132,905 Цезий	Ba 137,34 Барий	La* 138,91 Лантан	Hf 178,49 Гафний	Ta 180,948 Тантал	W 183,85 Вольфрам	Re 186,2 Рений	Os 190,2 Осний	77 192,2 Иридий	78 195,09 Платина			
	9	Au 196,967 Золото	Hg 200,59 Ртуть	Tl 204,37 Таллий	Pb 207,19 Свинец	Bi 208,980 Висмут	Po [210]* Полоний	At [210] Астат	Rn [222] Радон					
VII	10	Fr [223] Франций	Ra [226] Радий	Ac** [227] Актиний	Rf [261] Резерфордий	Db [262] Дубний	Sg [263] Сиборгий	Bh [262] Борий	Hs [265] Хассий	109 [266] Мейтнерий	110			
Активные Лантаны*	58 140,12 Церий	59 140,907 Прозеодим	60 144,24 Неодим	61 [147]* Прометий	62 150,35 Самарий	63 151,96 Европий	64 157,25 Гадолиний	65 158,924 Тербий	66 162,50 Диспрозий	67 164,930 Гольмий	68 167,26 Эрбий	69 168,934 Иттербий	70 [255] Тулий	71 174,97 Лютеций
	90 232,038 Торий	91 [231] Протактиний	92 238,03 Уран	93 [237] Нептуний	94 [244] Плутоний	95 [243] Америций	96 [247] Кюрий	97 [247] Берклий	98 [252]* Калифорний	99 [254] Эйнштейний	100 [257] Фермий	101 [257] Менделевий	102 [255] Нобелий	103 [256] Лоренсий

Рисунок 3.1 – Периодическая таблица элементов

Повторим, что орбитальные энергии ϵ_i зависят не только от главного квантового числа n и заряда ядра Z , но и от орбитального квантового числа l . Например, орбитали $3s$, $3p$, $3d$ в многоэлектронных атомах имеют различную энергию $\epsilon_{3d} > \epsilon_{3p} > \epsilon_{3s}$. Это связано с тем, что энергия, необходимая для удаления электрона от ядра теперь зависит не только от заряда ядра, но и от экранирующего действия других электронов.

Распределение электронов по различным орбиталям подтверждается экспериментальными измерениями **потенциалов ионизации** атомов U . Потенциал ионизации частицы (молекулы, атома, иона) – это минимальная разность потенциалов U , которую должен пройти электрон в ускоряющем электрическом поле, чтобы приобрести кинетическую энергию, достаточную для ионизации частицы. Потенциал ионизации U связан с энергией ионизации соотношением: $E = Ue$, где e – элементарный электрический заряд. При удалении электрона от электронейтрального атома X говорят о первом потенциале ионизации. Второй, третий и т.д. U определяются энергией, необходимой для удаления электрона от X^+ , X^{2+} и т.д.

Зависимость U от атомного номера, показанная ниже имеет четко выраженный периодический характер.

1. В каждой группе периодической системы U понижается с увеличением атомного номера, что связано с увеличением размера атома. Рост главного квантового числа n для внешней оболочки сопровождается увеличением энергии атомной орбитали, удалением максимума радиальной функции распределения от ядра, ослаблением взаимодействия электрона с ядром.

2. В каждом периоде U возрастает слева направо, но имеются исключения. Например, $U(\text{Be}) > U(\text{B})$ или $U(\text{N}) > U(\text{O})$. Причина отступлений от общей зависимости заключается в особой устойчивости замкнутых оболочек ns^2 , а также большая устойчивость конфигураций с максимальной мультиплетностью $ns^2 np^3$, что соответствует правилу Хунда.

На энергию ионизации атома наиболее существенное влияние оказывают следующие факторы:

- Эффективный заряд ядра, являющийся функцией числа электронов в атоме, экранирующих ядро и расположенных наиболее глубоколежащих внутренних орбиталях;
- Радиальное расстояние от ядра до максимума зарядовой плотности наружного, наиболее слабосвязанного с атомом и покидающего его при ионизации, электрона;
- Мера проникающей способности этого электрона;

- Межэлектронное отталкивание среди наружных (валентных) электронов.

На энергию ионизации оказывают влияние также и менее значительные факторы, такие, как квантовомеханическое обменное взаимодействие, спиновая и зарядовая корреляция и др.

3.3. Энергия связи кристалла

Повторим, что механизмы связи между атомами в кристалле обусловлены силами электрического притяжения и отталкивания. Типы и силы связи зависят от конкретного строения электронных оболочек взаимодействующих атомов. Наличие стабильной связи между парой изолированных атомов или между атомами в большом трехмерном кристалле) предполагает, что пространственная конфигурация из положительно заряженных ионных остовов и внешних электронов обладает меньшей полной энергией, чем любая другая конфигурация (в том числе и та, в которой все атомы разнесены на бесконечно большие расстояния), то есть полная энергия кристалла была меньше полной энергии свободных атомов: $E_{кр} = E_{кин} + E_{пот} < \Sigma E_{ат.}$. Дефицит энергии этой конфигурации по сравнению с энергией изолированных атомов называется энергией связи кристалла: $E_{св} = \Sigma E_{ат} - E_{кр}$. Величина этой энергии в расчете на одну молекулу варьируется от 0.1 эВ в кристаллах со слабым вандерваальсовым взаимодействием (например, в кристаллах благородных газов) до 7 эВ и более в некоторых ковалентных и ионных соединениях, а также в некоторых металлах.

3.4. Связь Ван-дер-Ваальса. Диполь-дипольное взаимодействие

Когда два атома (или две молекулы) находятся на большом расстоянии друг от друга, между ними существует слабое взаимодействие, вызванное так называемыми силами Ван-дер-Ваальса или также называемыми молекулярными силами. Хотя средний (постоянный) дипольный момент атома или молекулы равен нулю, эти атомы и молекулы притягиваются друг к другу электрическими силами. Нулевые колебания, существующие в силу принципа неопределенности, создают у каждого нейтрального атома флуктуирующий дипольный момент с быстро меняющейся ориентацией и амплитудой. Если первый атом имеет флуктуирующий или мгновенный дипольный момент, то этот дипольный момент создает в центре второго атома электрическое поле, которое наводит индуцированный дипольный момент у второго атома. Таким образом, оба атома будут притягиваться друг к другу. Поскольку ограничения на направления связей отсутствуют, твердые тела, в которых связи обусловлены силами Ван-дер-Ваальса, стремятся образовать

плотнупакованные кристаллические структуры с максимально возможным числом ближайших соседей у атома. Такой тип связи является характерным для инертных атомов (например, благородные газы: He, Ne) и молекулярных соединений.

Рассмотрим механизм связывания более подробно. Возьмем атом водорода. Если мы зафиксируем положение электрона, то возникнет дипольный момент $\mathbf{p} = e\mathbf{r}$, где $\mathbf{r}$ – вектор, проходящий от электрона к протону. Если электрон занимает определенную орбиталь, то есть среднее положение ядра атома совпадает с центром сферического электронного облака, окружающего ядро, средний (постоянный) дипольный момент будет равняться нулю. Однако при приложении к атому электрического поля, у атома возникнет индуцированный дипольный момент $\mathbf{p} = \chi\mathbf{E}$, где χ – поляризуемость атома. Допустим, что мы имеем систему из двух таких атомов, находящихся на расстоянии r друг от друга (см. рис. 3.2). Предположим, что один из атомов обладает мгновенным дипольным моментом $\mathbf{p}_1$, который направлен перпендикулярно линии, связующей два атома. Второй атом будет находиться в электрическом поле: $E = \frac{p_1}{4\pi\epsilon_0 r^3}$. Это поле, в свою очередь наводит во втором атоме дипольный момент $\mathbf{p}_2 = \chi\mathbf{E}$, который в свою очередь будет взаимодействовать с первым атомом.

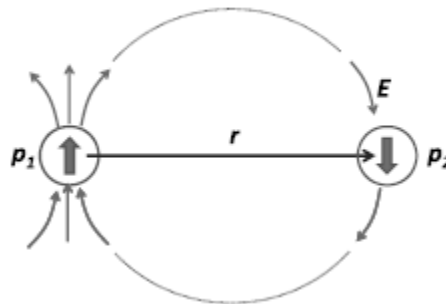


Рисунок 3.2 – Схематичное изображение появления индуцированного дипольного момента у нейтрального атома в поле E

Потенциальная энергия (или энергия диполь-дипольного взаимодействия) между ними:

$$U = -\frac{|p_1||p_2|}{4\pi\epsilon_0 r^3} = -\frac{p_1\chi E}{4\pi\epsilon_0 r^3} = -\frac{|p_1|^2\chi}{(4\pi\epsilon_0 r^3)^2}. \quad (3.1)$$

Следовательно, существует сила между двумя атомами – dU/dr , которая притягивает атомы друг к другу и пропорциональна $1/r^7$.

3.5. Потенциал Леннарда-Джонса

С уменьшением расстояния между атомами электронные оболочки атомов начинают перекрываться, возникает механизм, который приводит к

ослаблению притяжения. Это можно понять с помощью принципа Паули, согласно которому в одном и том же квантовом состоянии не могут находиться два и более электронов с одинаковым набором квантовых чисел. Таким образом, перекрытие электронных облаков двух атомов с почти заполненными электронными оболочками возможно лишь при переходе некоторых электронов в более высокие квантовые состояния, для чего требуется дополнительная энергия. Очевидно, что такое расположение атомов приведет к их взаимному отталкиванию. Такой потенциал отталкивания эмпирически хорошо описывается степенным законом вида B/r^n , где n равно 12. Учитывая силы притяжения между атомами, обусловленные вандерваальсовским взаимодействием, запишем полную потенциальную энергию системы из двух атомов:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (3.2)$$

где ε и σ имеют размерности энергии и длины, соответственно. Такая полная потенциальная энергия называется **потенциалом Леннарда-Джонса**, вид которого приведен на рисунке 3.3.

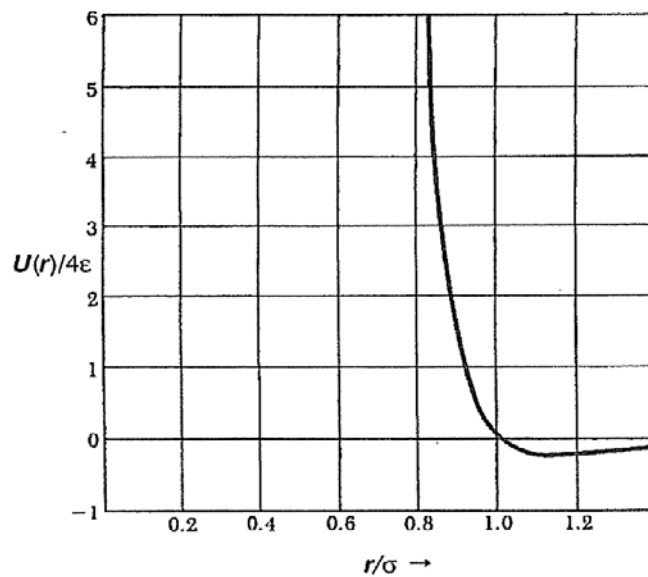


Рисунок 3.3 – Потенциала Леннарда-Джонса, описывающий взаимодействие двух атомов инертного газа

Когезионная энергия кристалла инертного газа может быть выражена в результате суммирования выражения (3.3) по всем парам атомов в кристалле. Таким образом, полная потенциальная энергия кристалла, содержащего N атомов:

$$U_{tot} = \frac{1}{2} N(4\varepsilon) \left[\sum_{i \neq j} \left(\frac{\sigma}{a_{ij}R} \right)^{12} - \sum_{i \neq j} \left(\frac{\sigma}{a_{ij}R} \right)^6 \right], \quad (3.3)$$

где множитель $\frac{1}{2}$ является корректирующим для суммирования по всем парам атомов в кристалле, расстояние между атомами дано $r = a_{ij}R$, R – расстояние между ближайшими соседями. Равновесное межатомное расстояние достигается при $dU_{tot}/dr = 0$ и для гранецентрированной кубической решетки выражается как:

$$R = \left(\frac{2m}{n}\right)^{1/6} \sigma = 1.09\sigma. \quad (3.4)$$

Соответствующая когезионная энергия кристалла с гранецентрированной кубической решеткой выражается как:

$$U_{tot} = -8.6N\varepsilon. \quad (3.5)$$

Эмпирические значения когезионной энергии кристаллов инертных газов варьируются в диапазоне от 0.02 до 0.2 эВ/атом (для кристаллов от Ne до Xe), что хорошо согласуется с вычисленными значениями энергий, используя уравнение (3.5).

Литература к лекции 3:

- 1) Elliott S. The physics and chemistry of solids. – Wiley, 1998. Chapter 2
- 2) Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Том 2. – 1979. Главы 19, 20.
- 3) Simon S. H. The Oxford solid state basics. – Oxford University Press, 2013. Chapters 5, 6.

Лекция 4. Типы связей в кристаллах

На первый взгляд такие характеристики кристаллического вещества, как тип решетки Браве, координационное число, и другие, формальны. На деле оказывается, что атом попадает в то или иное окружение, ту или иную позицию не случайно. Координационные числа и тип построений из тех или иных атомов являются функцией химической связи между ними.

Химическая связь между атомами независимо от агрегатного состояния вещества описывается с помощью представлений о валентных электронах. Природа химической связи с этой точки зрения едина для разных веществ, и выделение типов химической связи подчеркивает ее разновидности.

4.1. Металлическая связь

Металлическая связь, характерная для элементов первых групп периодической системы и интерметаллов, осуществляется взаимодействием свободных электронов и положительно заряженных атомных остовов. Все атомы металла отдают свои валентные электроны в общее пользование, то есть все свободные электроны обобществляются и легко перемещаются между атомными ядрами, представляя собой своеобразный электронный «газ». Это обуславливает сферически симметричное силовое поле вокруг атомных островов – металлическую связь, не обладающую свойством направленности. Для структур с металлической связью характерны плотная упаковка частиц, так как каждый атом стремится окружить себя максимальным количеством ближайших атомов, соответственно, для веществ с металлической связью характерны большие координационные числа. Существованием свободно перемещающихся электронов, относительно слабо связанных с атомами металла, объясняются и ряд свойств, специфических для металлов, таких как высокая электропроводность, теплопроводность, ковкость и др. Энергия металлической связи составляет 1 - 5 эВ/атом: Mg – 0.8 эВ/атом, Li – 1.7 эВ/атом, Au – 3.81 эВ/атом.

Рассмотрение связи в металлах носит квантово-механический характер. Классическое представление образования металлической связи приведено в книге [2]. В ней металл рассматривается в виде негативно заряженных сфер (электронный газ сосредоточен в сферах), центрами которых являются положительное ядро, каждая сфера содержит один электрон (рисунок 4.1).

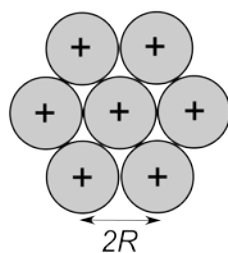


Рисунок 4.1 – Схематичное представление металла как совокупность заряженных сфер

Энергия связи металла, рассчитанная на один атом, используя данный подход, может быть выражена как:

$$U_0 = -9e^2/80\pi\epsilon_0 R_0.$$

Значение этой энергии порядка 5 эВ/атом, что также хорошо согласуется с экспериментальными данными для металлов.

Наличие свободных электронов обуславливает ненаправленный и ненасыщенный характер металлической связи. Большинство металлов кристаллизуется в структурах, отвечающих плотнейшей шаровой упаковке атомов с максимальными координационными числами, равными 12 (ГЦК и ГПУ решетки). Ряд металлов также кристаллизуется в виде простых ОЦК структур с координационным числом 8. Многие металлы обладают свойством полиморфизма, т.е. способны образовывать различные по симметрии структуры.

4.2. Ковалентная (гомеополярная) связь

Ковалентная связь возникает между одинаковыми или близкими по свойствам атомами. Она обусловлена перекрыванием валентных орбиталей атомов и осуществляется с помощью обобществленных пар электронов, принадлежащих одновременно двум атомам. При этом каждый из атомов приобретает стабильную конфигурацию инертного газа. Ориентация вступающих в связь орбиталей электронов должна быть вполне определенной, то есть такой, при которой достигается максимальное перекрывание орбиталей электронов, образующих связь, и минимальное – для остальных. Таким образом, ковалентная связь строго направленная и насыщаемая, так как число электронов, осуществляющих ковалентные связи, у каждого атома ограничено. Поэтому для структур с подобным типом связи характерны малые координационные числа (обычно не более четырех), отсутствие плотных упаковок атомов простых веществ, высокие значения твердости, температуры и теплоты плавления. Ковалентная связь – признак полупроводниковых кристаллов. Примеры кристаллов с ковалентной связью: кристаллы алмаза, кремния, германия, карборунда (карбида кремния). Энергия ковалентной связи значительно превышает

энергию металлической. Так, энергия четырех ковалентных связей атомов углерода в алмазе составляет около 7.4 эВ/атом.

Для оценки энергии взаимодействия и силовых констант ковалентных связей достаточно хорошее приближение дают полученные полуэмпирическим путем кривые потенциальной энергии $U(r)$, причем силы притяжения удовлетворительно описываются степенной зависимостью a/r^4 . При уменьшении r и переходе через минимум кривой $U(r)$ резко возрастают короткодействующие силы отталкивания, которые можно аппроксимировать выражением вида b/r^n ($n = 6 - 9$). Часто применяют, как и для ионных кристаллов, экспоненциальную форму для потенциала отталкивания, что приводит к выражению:

$$U(r) = -\frac{a}{r^4} + c \exp(-\alpha r),$$

здесь a , c , α – некоторые положительные постоянные.

4.3. Ионная (гетерополярная) связь

Ионная связь реализуется между различными по свойствам атомами, например между металлами и галогенами. Электростатическое взаимодействие между положительными и отрицательными ионами возникает в результате стремления химического элемента приобрести устойчивую электронную оболочку за счет отдачи или присоединения электронов. В итоге возникают положительно заряженные катионы и отрицательные анионы, равномерно распределенные в кристаллическом пространстве ионного кристалла. Ионная связь ненаправленная и ненасыщаемая (как и металлическая). При этом типе связи каждый ион в структуре кристалла окружает себя по возможности максимальным количеством ионов противоположного знака. В ионном кристалле нет молекул: такой кристалл не имеет границ между структурными единицами. Все это обуславливает среднее и относительно высокие КЧ, равные 6, 8, а также плотные укладки атомов. Для кристаллических веществ с ионным типом связи обычно характерны диэлектрические свойства, хрупкость, низкая теплопроводность и электропроводность. Энергия ионной связи для хлорида натрия составляет 7.8 эВ/атом.

Реализуется в ионных кристаллах, где притяжение обусловлено, главным образом, кулоновским взаимодействием между разноименно заряженными ионами. Типичными представителями являются галогениды щелочных металлов: LiF, NaCl, KBr, CsCl и т.д. Электропроводность ионных кристаллов при комнатной температуре более чем на 20 порядков меньше электропроводности металлов. Ионная связь ненаправленная и ненасыщенная, поэтому для таких кристаллов характерны большие координационные числа, основные особенности их строения хорошо

описываются на основе принципа плотнейшей упаковки твердых шаров. Перечислим вклады в энергию связи ионного кристалла по мере их значимости:

- кулоновское притяжение ионов разного знака;
- кулоновское отталкивание ионов одного знака;
- квантово-механическое отталкивание при перекрывании электронных оболочек;
- ван-дер-ваальсово притяжение между ионами.

Основной вклад в энергию связи ионных кристаллов дает электростатическое взаимодействие, наименьший (~1–2%) – притяжение Ван-дер-Ваальса.

Энергию взаимодействия между двумя ионами i и j с зарядами Z_i, Z_j (в ед. заряда электрона e), находящимися на расстоянии r_{ij} друг от друга, можно записать в виде:

$$U_{ij}(r) = - \left(\pm \frac{AZ_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) + \frac{b}{r_{ij}^n},$$

где первый член соответствует потенциалу сил притяжения, второй отталкивания. Если в ионном кристалле только два сорта разных ионов, то, суммируя по всем ионам при $j \neq i$, для его энергии связи получаем выражение:

$$U(r) = \sum_{j \neq i} U_{ij}(r) = - \left(\frac{AZ_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) + \frac{B}{r^n},$$

где $A = \sum_{j \neq i} (\pm 1/\delta_{ij})$, $B = b \sum_{j \neq i} (1/\delta_{ij})$ – структурные суммы ($\delta_{ij} = r_{ij}/r$ – расстояние между i -м и j -м ионами в единицах $r = r_a + r_k$ – расстояния между ближайшими ионами). Сумма A получила название **постоянной Маделунга**, она зависит от типа кристаллической структуры. Так, для структуры NaCl - $A = 1.748$, сфалерита - $A = 1.638$, CsCl - $A = 1.763$.

4.4. Ван-дер-ваальсова связь

Повторим материал, приведенный в предыдущей лекции. Структуры с этим типом связи сложены нейтральными изолированными или связанными в группы атомами – молекулами. Эта связь обусловлена диполь-дипольным взаимодействием атомов и молекул, реализуется в молекулярных кристаллах и кристаллах инертных газов. Энергия этой связи очень мала: 0.02 – 0.15 эВ на атом, что приводит к очень низким температурам плавления кристаллов Ne, Ar, Kr и т.д.

Силы Ван-дер-Ваальса возникают, когда в результате флуктуационного разделения зарядов в каком-либо одном атоме кристалла возникает ненулевой электрический дипольный момент p_1 . Под действием его электрического поля соседние атомы также поляризуются, причем их индуцированные дипольные моменты будут параллельны друг другу и p_1 . Такие атомы будут притягиваться друг к другу, расчеты показывают, что соответствующая энергия взаимодействия определяется выражением:

$$U(r) = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}}.$$

4.5. Водородная связь

Помимо четырех основных типов связи часто выделяют **водородную связь**, энергия которой примерно в 10 раз превышает ван-дер-ваальсову, но примерно в 10 раз слабее ковалентной и колеблется от 0.1 до 0.5 эВ/атом. Водородная связь – это связь, которую атом водорода образует с двумя электроотрицательными атомами, такими как O, F, N, Cl. Механизм связи состоит в том, что атом водорода, отдав свой единственный электрон одному из электроотрицательных атомов и, следовательно, лишившись электронной оболочки, по размерам оказывается исчезающе малым и может быть втянут в электронную оболочку другого близлежащего атома до тех пор, пока силы отталкивания между протоном и ядром электроотрицательного атома не придут в состояние равновесия. Тогда между двумя электроотрицательными атомами возникнет связь, передатчиком которой служит атом водорода, - водородная связь. С химической точки зрения она близка к одной из разновидностей ионной связи.

Водородные связи обеспечивают сцепление между молекулами воды в кристаллах льда, они определяют многие важные свойства органических соединений.

Литература к лекции 4:

- 1) Simon S. H. The Oxford solid state basics. – Oxford University Press, 2013. Chapter 6, 7.
- 2) Elliott S. The physics and chemistry of solids. – Wiley, 1998. Chapter 2
- 3) Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Том 2. – 1979. Главы 19, 20.

Лекция 5. Основные уравнения теории упругости

При деформации изменяются расстояния между частицами деформированного тела. В результате этого изменяются электромагнитные (в основном кулоновские) силы взаимодействия между заряженными частицами, входящими в состав атомов. Макроскопически это проявляется в том, что при деформации тела в нем возникают силы, противодействующие внешним силам, которые вызвали деформацию. В механике эти силы, возникающие в упругих телах при небольших деформациях, называют упругими. Если деформированное тело находится в состоянии равновесия, то упругие силы компенсируют внешние силы, под действием которых произошла деформация. В случае упругой деформации внутренние силы определяются величиной и видом деформации. Для неупругих деформаций внутренние силы определяются также скоростью изменения деформации.

При больших деформациях закон Гука уже не соблюдается, так как дефекты решетки способствуют появлению пластической (или непрерывной) деформации при прикладываемом напряжении. Для всех материалов, применяемых в технике (кроме резины и каучукообразных полимеров), модуль упругости весьма высок по сравнению с пределом упругости, поэтому величина упругой деформации невелика – не более 1-2 %.

5.1. Общее рассмотрение: тензоры напряженности и деформаций

Важной гипотезой, служащей для механического описания внутренних сил в деформируемом теле, является принцип напряжений Коши и Эйлера: *В каждом поперечном сечении, мысленно проведенном внутри тела, имеет место взаимодействие сил такого же характера, как и распределенных по поверхности нагрузок.* Рассмотрим малые деформации твердого тела. Представим себе тело, находящееся в состоянии равновесия под действием внешних сил $\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2, \dots$ (см. рис. 5.1) Под действием внешних сил между частями тела возникают внутренние силы взаимодействия. Основными понятиями теории упругости являются напряжения, действующие на малых площадках, которые можно мысленно провести в теле через произвольную точку O , деформации малой окрестности точки O и перемещения самой точки O . Точнее говоря, вводятся тензоры напряжений σ_{ij} , малых деформаций ε_{ij} и вектор перемещения u_i .

Тензор напряжений [2]

Вообразим, что тело разделено на две части A и B поперечным сечением $m-m$, проходящим через произвольную точку O (рис. 5.1). Любая из частей тела находится в равновесии под действием внешних и внутренних сил, распределенных по поперечному сечению $m-m$ и представляющих

действие одной части материала на другую. Величины таких сил обычно определяют их интенсивностью, т.е. величиной силы, отнесенной к единице площади, на которую они действуют. Элемент поверхности δA с центром в точке O сечения $m-m$ характеризуется единичным вектором нормали n , направленным к B . Действие части A в точке O на часть B можно представить вектором силы δP и в общем случае вектором момента δM . Если мы теперь будем непрерывно уменьшать величину элементарной площадки, на которую действует результирующая сила, то предельное значение $\delta P/\delta A = \sigma(A)$ даст нам вектор напряжений σ^n , действующий в поперечном сечении $m-m$ в точке O или интенсивность силы. Предельное направление результирующей силы δP является направлением вектора напряжения в этой точке. В общем случае направление результирующей силы δP не совпадает с направлением нормали n к поверхности, на которую она действует, и вектор напряжений σ^n может быть разложен на три составляющих – нормальную к поверхности и две касательные.

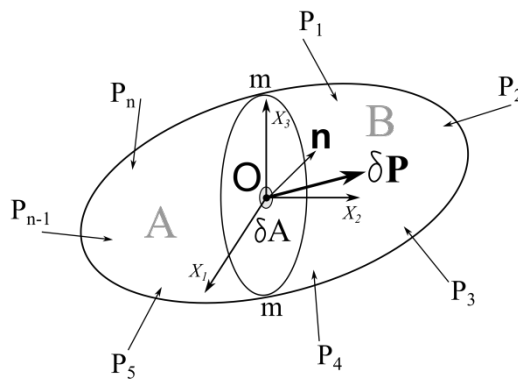


Рисунок 5.1 - К определению вектора напряжений

Очевидно, что через точку O можно провести множество поверхностей (сечений) со своим направлением нормали n , следовательно, определить бесконечное множество векторов напряжений $\sigma^n(O)$. Иными словами, каждому направлению в пространстве в произвольной точке O можно поставить в соответствие вектор напряжений.

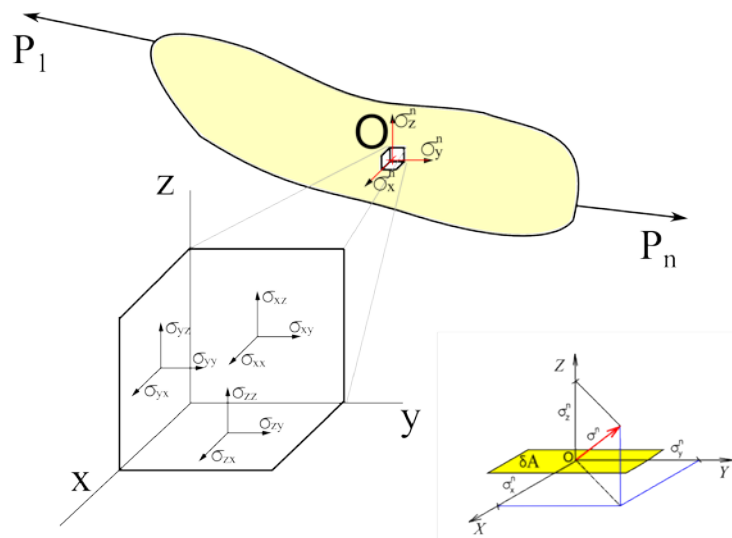


Рисунок 5.2 - К определению тензора напряжений

Было показано, что бесконечное множество векторов напряжений не являются независимыми друг от друга. Они могут быть вычислены, если в точке О известны векторы напряжений для трех взаимно ортогональных площадок, как показано на рисунке 5.2, проходящих через эту точку – σ_1^n , σ_2^n , σ_3^n . В свою очередь, каждый из векторов напряжений может быть разложен на три составляющих (вставка на рис.5.2). Получающиеся 9 величин и образуют тензор, называемый тензором напряжений и служащий для описания напряженного состояния в произвольной точке. Наглядное изображение компонент тензора напряжений, действующих на гранях элемента кубической формы, показано на рисунке 5.2.

Девять компонент тензора напряжений могут быть представлены матрицей:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix}.$$

Первый индекс у компонент тензора соответствует номеру координатной поверхности, второй – направлению действия. Величины с одинаковыми индексами (11, 22, 33) есть нормальные напряжения, остальные – касательные.

Тензор деформаций [2]

Аналогично тензору напряжений следует понимать и краткое обозначение тензора ε_{ij} . От приложенной нагрузки тело деформируется. Пусть тело V, содержащее точку P до деформации, после деформации переходит в тело V*. При этом Точка P переходит в точку P*. Перемещение определим как разность радиус-векторами **R** и **r**, соответствующими этим точкам **PP*** = **OP*** - **OP** или **u** = **r** - **R**, где **u** - вектор перемещений с компонентами **u**₁, **u**₂, **u**₃. Компонента вектора перемещений положительна, если ее

направление совпадает с направлением соответствующей координатной оси.

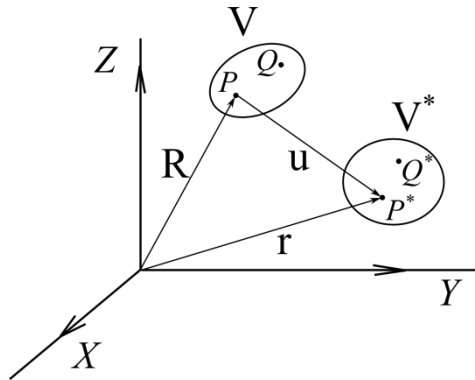


Рисунок 5.3 – К определению тензора деформаций

Перемещение точки Q, расположенной в некоторой малой окрестности точки P, в общем случае не будет совпадать с перемещением точки P. Эти перемещения будут отличаться на некоторую малую величину du : $u(\mathbf{r} + d\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}) + du$, где $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ - радиус-вектор (на рисунке не показано), соответствующий точке Q*, в которую после деформации перемещается точка Q. Для каждой компоненты вектора смещения имеем $u_i(\mathbf{r} + d\mathbf{r}) = u_i(\mathbf{r}) + du_i$. Вектор du называют вектором относительного смещения. Представим компоненты вектора $u(\mathbf{r} + d\mathbf{r})$ в виде ряда Тейлора относительно компонент вектора $u(\mathbf{r})$ с точностью до слагаемых второго порядка малости:

$$u_i(\mathbf{r} + d\mathbf{r}) \approx u_i(\mathbf{r}) + \sum_{k=1}^3 \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_k \equiv u_i(\mathbf{r}) + \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_k,$$

где в декартовой системе координат $x_k = x, y, z$ ($k = 1, 2, 3$). Относительные смещения малы по сравнению с абсолютными значениями смещений, $|\partial u_i / \partial x_k| \ll 1$. Получим:

$$du_i = \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_k = A_{ik} dx_k,$$

где A_{ik} - компоненты тензора относительной деформации, называемого также **тензором дисторсии**, точки Q относительно точки P или компоненты тензора дисторсии. Представим тензор дисторсии в виде суммы двух тензоров:

$$A_{ik} = \frac{1}{2}(A_{ik} + A_{ki}) + \frac{1}{2}(A_{ik} - A_{ki}) = \varepsilon_{ik} + \varphi_{ik},$$

где $\varepsilon_{ik} = \frac{1}{2}(A_{ik} + A_{ki}) = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i}\right)$ - симметричный тензор малых деформаций Коши, $\varepsilon_{ik} = \varepsilon_{ki}$, $\varphi_{ik} = \frac{1}{2}(A_{ik} - A_{ki}) = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} - \frac{\partial u_k}{\partial x_i}\right)$ - антисимметричный тензор малых поворотов, $\varphi_{ik} = -\varphi_{ki}$.

В декартовой системе координат компоненты тензор малых деформаций Коши имеет вид:

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}$$

Главные (диагональные) компоненты тензора деформаций описывают растяжение–сжатие в направлениях координатных осей. Например, $\varepsilon_{xx} \approx \frac{\Delta dx}{dx}$, $\varepsilon_{zz} \approx \frac{\Delta dz}{dz}$, как показано на рисунке 5.4 (б). Нondiagonalные компоненты тензора деформаций есть углы сдвига – малые изменения первоначально прямых углов, то есть $\gamma_{xz} = \gamma_{zx} = 2\varepsilon_{zx}$ (рис. 5.4 (в)).

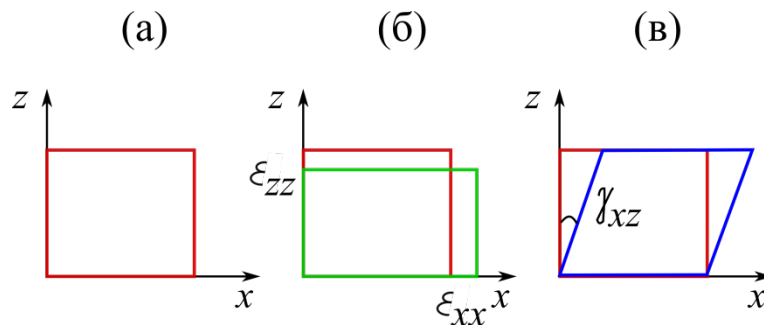


Рисунок 5.4 – Геометрическая интерпретация тензора малых деформаций:
(а) тело до деформации, (б) растяжение-сжатие, (в) сдвиг

Таким образом, для компонент тензора малых деформации можем записать:

Главные компоненты тензора

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\partial u_x}{\partial x}, \quad \varepsilon_{yy} = \frac{\partial u_y}{\partial y}, \quad \varepsilon_{zz} = \frac{\partial u_z}{\partial z},$$

Нondiagonalные компоненты тензора

$$2\varepsilon_{xy} = 2\varepsilon_{yx} = \frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} = \gamma_{xy},$$

$$2\varepsilon_{yz} = 2\varepsilon_{zy} = \frac{\partial u_z}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial z} = \gamma_{yz},$$

$$2\varepsilon_{zx} = 2\varepsilon_{xz} = \frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} = \gamma_{zx}.$$

где u_x, u_y, u_z - компоненты вектора перемещений в декартовой системе координат. Величина $\varepsilon_{kk} = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}$ описывает малое изменение объема при деформации. Пусть dx_1^0, dx_2^0, dx_3^0 - линейные размеры тела до деформации. Тогда его объем до деформации есть $V^0 = dx_1^0 dx_2^0 dx_3^0$.

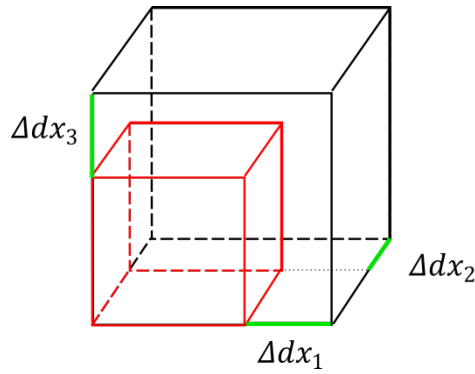


Рисунок 5.5 – Изменение объема тела при деформации: тело до деформации - черные линии, тело после деформации – красные линии. После деформации («чистое» растяжение-сжатие) (рис.5.5) имеем соответственно:

$$dx_1, dx_2, dx_3 \text{ и } V = dx_1 dx_2 dx_3$$

или

$$V = (dx_1^0 + \Delta dx_1) (dx_2^0 + \Delta dx_2) (dx_3^0 + \Delta dx_3).$$

Найдем изменение объема в результате деформации:

$$\Delta V = V - V^0$$

$$\begin{aligned} &= dx_1^0 dx_2^0 dx_3^0 \cdot \left(1 + \frac{\Delta dx_1}{dx_1^0}\right) \cdot \left(1 + \frac{\Delta dx_2}{dx_2^0}\right) \cdot \left(1 + \frac{\Delta dx_3}{dx_3^0}\right) \\ &- dx_1^0 dx_2^0 dx_3^0 = V^0 [(1 + \varepsilon_{11})(1 + \varepsilon_{22})(1 + \varepsilon_{33}) - 1] \\ &= V^0 (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} + \varepsilon_{11}\varepsilon_{22} + \varepsilon_{22}\varepsilon_{33} + \varepsilon_{33}\varepsilon_{11} + \varepsilon_{11}\varepsilon_{22}\varepsilon_{33}). \end{aligned}$$

Принимая, что недиагональные компоненты тензора малых деформаций малы ($|\varepsilon_{ij}| \ll 1$), получим:

$$\frac{V - V^0}{V^0} \approx \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} = \varepsilon_{kk}.$$

Эта величина относительного изменения объема не зависит от выбора системы координат.

5.2. Основные уравнения теории упругости [2]

Идеальная упругость означает, что существует однозначная зависимость между силами и вызванными этими силами перемещениями: $\sigma = \Psi(\varepsilon)$. Для многих материалов закон упругости с большой точностью можно считать линейным: $\sigma = E\varepsilon$. Это и есть экспериментально установленный закон Гука. Коэффициент пропорциональности в этом законе E есть модуль упругости. Повторим, что закон упругости справедлив, пока напряжения не достигнут некоторого предела, называемого пределом упругости. Рассмотрим общий случай растяжения стержня, деформацию определяют через относительное удлинение:

$\varepsilon = (l - l_0)/l_0$ (рис. 5.6). В общем случае, кроме деформации в направлении растяжения будет происходить и сжатие в поперечном направлении: $\varepsilon' = (b - b_0)/b_0$, где b_0 и b - поперечный размер стержня до и после деформации (рис. 5.6).

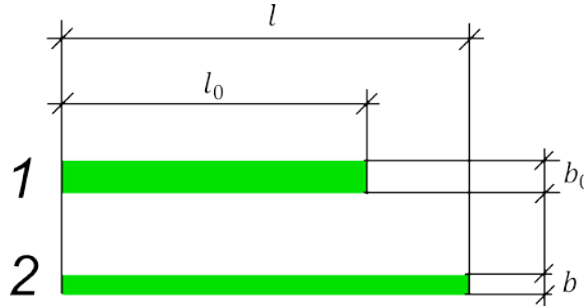


Рисунок 5.6 – Растяжение стержня: 1 – до деформации, 2 – после деформации

Для изотропного материала величина ε' одинакова для всех направлений в поперечном сечении (нет предпочтительного направления). Если деформация – упругая и подчиняется закону Гука, то оказывается, что отношение поперечной деформации к продольной – величина постоянная: $\varepsilon' = -\nu\varepsilon = -\nu\frac{\sigma}{E}$. Это соотношение Пуассона, а коэффициент пропорциональности ν - коэффициент Пуассона. В трехмерном случае в произвольной системе координат закон Гука для изотропного тела можно представить следующим образом:

$$\sigma_{ij} = 2\mu\varepsilon_{ij} + \delta_{ij}\lambda\varepsilon_{kk},$$

где λ и μ - коэффициенты Ламе, δ_{ij} - символ Кронекера.

Просуммируем по $i=j$:

$$\begin{aligned}\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33} &= \sigma_{kk} = 3\left(\lambda + \frac{2}{3}\mu\right)(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}) = 3K\varepsilon_{kk} \\ &\approx 3K\frac{V - V^0}{V^0}\end{aligned}$$

По определению K есть модуль всестороннего сжатия и определяется как:

$$\frac{1}{K} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p^e}\right), K = \lambda + \frac{2}{3}\mu$$

Для одноосного растяжения получим:

$$\sigma_{11} = 2\mu\varepsilon_{11} + \lambda\varepsilon_{kk} = 2\mu\varepsilon_{11} + \left(K - \frac{2}{3}\mu\right)(1 - 2\nu)\varepsilon_{11} = E\varepsilon_{11},$$

$$0 = 2\mu\varepsilon_{22} + \lambda\varepsilon_{kk} = -2\mu\varepsilon_{11} + \left(K - \frac{2}{3}\mu\right)(1 - 2\nu)\varepsilon_{11},$$

$$0 = 2\mu\varepsilon_{33} + \lambda\varepsilon_{kk} = -2\mu\varepsilon_{11} + \left(K - \frac{2}{3}\mu\right)(1 - 2\nu)\varepsilon_{11}.$$

Отсюда следуют равенства:

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)}, \lambda = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}, \mu = \frac{E}{2(1+\nu)}.$$

Запишем закон Гука для чистого сдвига: $\tau = G\gamma$, где G – модуль сдвига. При переходе к компонентам тензора напряжений получим это выражение в виде (на примере недиагональной компоненты тензора напряжений σ_{xz}): $\sigma_{xz} = 2\mu\varepsilon_{xz}$.

Обобщенный закон Гука для анизотропного тела выглядит как:

$$\sigma_{ij} = C_{ij\alpha\beta}\varepsilon_{\alpha\beta}.$$

Более подробная запись соотношений закона Гука в произвольной системе координат:

$$\begin{aligned}\sigma_{11} &= (\lambda + 2\mu)\varepsilon_{11} + \lambda(\varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}), \\ \sigma_{22} &= (\lambda + 2\mu)\varepsilon_{22} + \lambda(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{33}), \\ \sigma_{33} &= (\lambda + 2\mu)\varepsilon_{33} + \lambda(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}), \\ \sigma_{12} &= \sigma_{21} = 2\mu\varepsilon_{12}, \\ \sigma_{23} &= \sigma_{32} = 2\mu\varepsilon_{23}, \\ \sigma_{13} &= \sigma_{31} = 2\mu\varepsilon_{13},\end{aligned}$$

Используя обозначения для декартовой системы координат, запишем:

Главные компоненты тензора напряжений

$$\sigma_{xx} = (2\mu)\varepsilon_{xx} + \lambda\theta, \sigma_{yy} = (2\mu)\varepsilon_{yy} + \lambda\theta, \sigma_{zz} = (2\mu)\varepsilon_{zz} + \lambda\theta,$$

Недиагональные компоненты тензора напряжений

$$\tau_{xy} = 2\mu\varepsilon_{xy} \equiv G\gamma_{xy}, \quad \tau_{yz} = 2\mu\varepsilon_{yz} \equiv G\gamma_{yz}, \tau_{zx} = 2\mu\varepsilon_{zx} \equiv G\gamma_{zx}.$$

Для того чтобы сформулировать и решить задачу теории упругости, требуется записать уравнения равновесия для выделенного объема. Уравнения равновесия вида используются при решении квазистатических задач: $\sigma_{ij,j} + \rho X_j = 0$.

В декартовой системе координат имеем:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} + \rho X &= 0, \\ \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial z} + \rho Y &= 0, \\ \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} + \rho Z &= 0.\end{aligned}$$

где X, Y, Z – составляющие вектора внешних объемных сил, действующих на выделенный элемент.

Уравнения движения или уравнения с учетом сил инерции при решении динамических задач выглядят как: $\sigma_{ij,j} + \rho X_j = \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2}$. Уравнения равновесия можно записать в векторной форме: $\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \rho \mathbf{F} = \rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2}$. В переменных, соответствующих декартовой системе координат, уравнения движения записываются следующим образом:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} + \rho X &= \rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2}, \\ \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial z} + \rho Y &= \rho \frac{\partial^2 u_y}{\partial t^2}, \\ \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} + \rho Z &= \rho \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2}.\end{aligned}$$

С математической точки зрения задачу нахождения 15 неизвестных (шесть компонент тензора напряжений $\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \tau_{xy}, \tau_{yz}, \tau_{zx}$, шесть компонент тензора деформаций $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}, \varepsilon_{xy}, \varepsilon_{yz}, \varepsilon_{zx}$, и три компоненты вектора перемещений u_x, u_y, u_z) на основе 15 уравнений (уравнения в декартовой системе координат для компонент тензора деформаций, для компонент тензора напряжений и уравнения движения) можно решить, если будут заданы краевые условия на поверхности тела, поведение которого изучается. В случае динамических задач требуется задать начальные условия, условия на поверхностях также могут зависеть от времени.

5.3. Граничные условия и алгоритм решения системы уравнений

Условия совместности деформаций

Условия совместности деформаций, которые вытекают из геометрических уравнений, в декартовой системе координат имеют вид:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 \varepsilon_{xx}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varepsilon_{yy}}{\partial x^2} &= 2 \frac{\partial^2 \varepsilon_{xy}}{\partial x \partial y}, \\ \frac{\partial^2 \varepsilon_{yy}}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \varepsilon_{zz}}{\partial y^2} &= 2 \frac{\partial^2 \varepsilon_{yz}}{\partial y \partial z}, \\ \frac{\partial^2 \varepsilon_{zz}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varepsilon_{xx}}{\partial z^2} &= 2 \frac{\partial^2 \varepsilon_{zx}}{\partial z \partial x}, \\ \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \varepsilon_{yz}}{\partial x} + \frac{\partial \varepsilon_{zx}}{\partial y} + \frac{\partial \varepsilon_{xy}}{\partial z} \right) &= \frac{\partial^2 \varepsilon_{zz}}{\partial x \partial y}, \\ \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \varepsilon_{zx}}{\partial y} + \frac{\partial \varepsilon_{xy}}{\partial z} + \frac{\partial \varepsilon_{yz}}{\partial x} \right) &= \frac{\partial^2 \varepsilon_{xx}}{\partial y \partial z},\end{aligned}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \varepsilon_{xy}}{\partial z} + \frac{\partial \varepsilon_{yz}}{\partial x} + \frac{\partial \varepsilon_{zx}}{\partial y} \right) = \frac{\partial^2 \varepsilon_{yy}}{\partial z \partial x},$$

В некоторых частных задачах эти уравнения оказываются полезными не только для проверки решения, но и для его нахождения. Перемещения из выписанных уравнений непосредственно не определяются. В различных приложениях задачи теории упругости можно формулировать и решать в напряжениях и в перемещениях в зависимости оттого, что в первую очередь требуется определить.

Уравнения Ламе

Задачи теории упругости можно непосредственно решать в перемещениях. Для этого следует записать уравнения равновесия в перемещениях. Это можно сделать, выразив компоненты тензора напряжений и подставив их в уравнения движения. Окончательные уравнения можно представить в виде:

$$\begin{aligned} (\lambda + \mu) \frac{\partial \theta}{\partial x} + \mu \Delta u_x + \rho X &= \rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2}, \\ (\lambda + \mu) \frac{\partial \theta}{\partial y} + \mu \Delta u_y + \rho Y &= \rho \frac{\partial^2 u_y}{\partial t^2}, \\ (\lambda + \mu) \frac{\partial \theta}{\partial z} + \mu \Delta u_z + \rho Z &= \rho \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2}. \end{aligned}$$

Это и есть **уравнения Ламе** в теории упругости. В векторном виде имеем:

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = (\lambda + \mu) \nabla \nabla \cdot \mathbf{u} + \mu \Delta \mathbf{u} + \rho \mathbf{F}.$$

Аналогичным образом в перемещениях можно представить и краевые условия. Тогда последовательно можно определить компоненты вектора перемещений, затем – компоненты тензора деформаций и, наконец, компоненты тензора напряжений.

5.4. Деформация кристалла [3]

Ясно, что при деформации кристалла в нем возникают определенные напряжения, и, наоборот, при создании напряжений кристалл определенным образом деформируется. Связь между напряжением и деформацией описывается тензором четвертого ранга $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$ — тензором модулей упругости кристалла:

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} C_{\alpha\beta\gamma\delta} \sigma_{\gamma\delta}.$$

Эта формула есть обобщенный закон Гука для кристаллов. Так как тензоры напряжения и деформации симметричны, то тензор упругих модулей симметричен по двум первым и двум последним индексам: $C_{\alpha\beta\gamma\delta} = C_{\alpha\beta\delta\gamma}$; $C_{\alpha\beta\gamma\delta} = C_{\beta\alpha\delta\gamma}$. Можно убедиться в том, что число различных компонент тензора 4-го ранга, обладающего такими свойствами симметрии, равно в общем случае 21. Наличие той или иной симметрии кристалла приводит к появлению зависимостей между различными компонентами тензора $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$, так что число его независимых компонент оказывается меньшим 21.

Исследуем тензор упругих модулей кубического кристалла. Тензор четвертого ранга, описывающий свойства кристалла класса Td или Oh, имеет четыре независимых набора компонент. Компоненты, принадлежащие одному набору, равны между собой: $C_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$, $C_{\alpha\alpha\beta\beta}$, $C_{\alpha\beta\alpha\beta}$, $C_{\alpha\beta\beta\alpha}$.

Из-за симметрии тензора упругих модулей по двум первым и двум последним индексам компоненты последних двух наборов равны: $C_{\alpha\beta\alpha\beta} = C_{\alpha\beta\beta\alpha}$. Таким образом, упругие свойства кубических кристаллов (классы Td и Oh) характеризуются тремя независимыми постоянными. Обычно используют следующие обозначения: $C_{\alpha\alpha\alpha\alpha} = C_{11}$, $C_{\alpha\alpha\beta\beta} = C_{12}$, $C_{\alpha\beta\alpha\beta} = C_{\alpha\beta\beta\alpha} = C_{44}$.

Изменение свободной энергии при изотермическом сжатии кристалла является, как и у изотропных тел, квадратичной функцией тензора деформации. Общий вид свободной энергии деформированного кристалла есть: $F = \frac{1}{2} C_{\alpha\beta\gamma\delta} \varepsilon_{\alpha\beta} \varepsilon_{\gamma\delta}$.

Литература к лекции 5:

- 1) Киттель Ч. Введение в физику твердого тела: Пер. с англ. М.: Наука, Физматлит, 1978. Глава 4.
- 2) Князева А.Г. Пособие для подготовки курсовых проектов по курсу лекций «Теплофизические основы современных методов металлообработки» (в электронном виде).
- 3) Зегря Г.Г., Перель В.И. Основы физики полупроводников. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. С. 28-29.

Лекция 6. Рассеяние волн в кристаллах

В предыдущих лекциях мы рассматривали кристаллическую структуру и типы решеток в реальном пространстве. Однако одной из важных глав физики твердого тела является изучение взаимодействия излучения с веществом, которое лучше всего описывается, используя понятие «обратное пространство». В данной лекции мы подробно рассмотрим понятия обратной решетки и обратного пространства.

6.1. Обратная решетка и обратное пространство

Обратная решетка играет важную роль при анализе периодических структур. К ней приходится обращаться в таких задачах, как теория дифракции в кристалле и абстрактное исследование функций с периодичностью решетки Браве.

Напомним, что кристаллические вещества могут быть описаны с помощью векторов трансляции решетки Браве: $\mathbf{R}_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$, где m, n, p – положительные или отрицательные коэффициенты и $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ – векторы трансляции. Однако, вместо того чтобы описывать кристаллическую структуру с помощью таких радиус-векторов $\mathbf{R}$, используют эквивалентное описание кристаллической структуры с помощью положений кристаллических плоскостей. Набор параллельных плоскостей, описываемый индексами Миллера (hkl) (см. Лекцию 1), однозначно определяются направлением вектора нормали к плоскости, $\mathbf{n}_{hkl}$, и межплоскостным расстоянием, d_{hkl} . Структура кристалла в данном случае будет полностью описана набором значений $\{\mathbf{n}_{hkl}, d_{hkl}\}$. Такое представление кристаллической структуры является громоздким и очень редко используется. Более удобное представление структуры с помощью взаимного расположения кристаллических плоскостей дается вектором $\mathbf{G}_{hkl}$:

$$\mathbf{G}_{hkl} = 2\pi\mathbf{n}_{hkl}/d_{hkl} \quad (6.1)$$

Такие векторы образуют решетку в обратном пространстве или **обратную решетку** (название определяется тем, что размерность векторов обратна длине). Такое представление кристаллической структуры вещества играет важную роль в понимании таких свойств кристалла, как дифракция волн в кристаллах. Каждая точка в обратном пространстве соответствует семейству плоскостей в реальном пространстве (в решетке Браве). Любой кристаллографической плоскости отвечает набор векторов обратной решетки, при этом коэффициенты разложения кратчайшего вектора по единичным векторам обратной решетки являются индексами плоскости, что следует из определения плоскости с помощью векторов решетки. Однако, следует отметить, что кристаллические плоскости (hkl),

соответствующие векторам обратной решетки, необязательно совпадают с плоскостями в реальном пространстве. Напомним, что индексы Миллера определяются как наименьшие коэффициенты, соответствующие обратным значениям длин отрезков, отсекаемых на осях данной плоскостью. Так для кубической решетки, например, плоскость (100) совпадает с атомарными (кристаллическими) плоскостями, а плоскость (200) не совпадает с реальной плоскостью в кристалле. Поэтому большинство точек в обратном пространстве не соответствуют кристаллическим плоскостям в прямом пространстве.

Вектор обратной решетки может быть разложен на тройку векторов с помощью базиса $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ - векторов обратной решетки:

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*. \quad (6.2)$$

Вектора обратной решетки можно выразить через вектора базиса решетки в прямом пространстве как:

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi(\mathbf{b} \times \mathbf{c})}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}, \quad (6.3)$$

и выражения для векторов $\mathbf{b}^*$ и $\mathbf{c}^*$ получаются циклическим движением векторов в произведении. Значение знаменателя соответствует объему ячейки в прямом пространстве.

Соответственно, можно вывести отношения между векторами прямого и обратного пространств:

$$\begin{aligned} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* &= \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* = 2\pi, \\ \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* &= 0 \text{ и др.} \end{aligned} \quad (6.4)$$

$$\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{R}_{mnp} = 2\pi(hm + kn + lp)$$

Следовательно, альтернативное определение обратного пространства можно дать с помощью радиус-вектора $\mathbf{k}$, который записывается в виде:

$$\mathbf{k} = k_1\mathbf{a}^* + k_2\mathbf{b}^* + k_3\mathbf{c}^*. \quad (6.5)$$

и его отношения с радиус-вектором в прямом пространстве:

$$\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{mnp}) = 1. \quad (6.6)$$

Одним из важных примеров использования представления кристаллической структуры вещества в обратном пространстве для описания качественных свойств кристалла является представление атомарной плотности, $n(\mathbf{r})$, с помощью ряда Фурье. Известно, что любую периодическую функцию $f(x)$ с периодом a можно представить в виде бесконечного ряда Фурье синусов и косинусов:

$$f(x) = \sum_{p=0}^{\infty} [c_p \cos(2\pi p x/a) + s_p \sin(2\pi p x/a)] \quad (6.7)$$

или

$$f(x) = \sum_{p=0}^{\infty} [n_p \exp(i 2\pi p x / a)]$$

где p – целые числа. Обобщая данные выражения для объемного материала, атомарная плотность может быть записана, используя вектора обратного пространства $\mathbf{k}$, как:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}). \quad (6.8)$$

При этом будет выполняться следующее равенство в прямом пространстве: $n(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = n(\mathbf{r})$.

6.2. Зоны Бриллюэна

Элементарную ячейку Вигнера-Зейтца для обратной решетки называют **первой зоной Бриллюэна**. Как и предполагает название можно определить также и следующие зоны Бриллюэна, которые являются элементарными ячейками иного рода, как показано на рисунке 6.1.

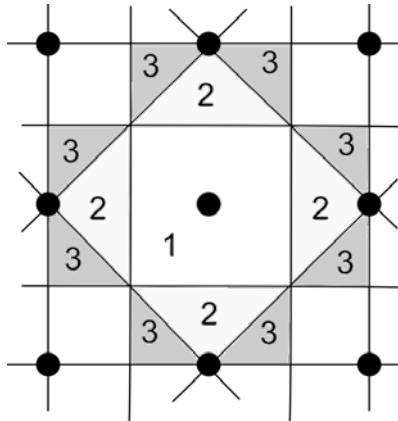


Рисунок 6.1 – Конструирование зон Бриллюэна в двумерной квадратной решетке.

Отметим, что площадь в 2D-изображении (объем в 3D) каждой зоны Бриллюэна равен площади (объему) первой зоны и определяется соотношением, связывающим прямое и обратное пространство:

$$V_c^* = (2\pi)^3 / V_c.$$

Несмотря на кажущуюся "математичность" и оторванность от реальной жизни данного понятия, зона Бриллюэна играет важнейшую роль в физике твёрдого тела:

- 1) В дифракции излучения: на кристаллической решётке дифрагируют только те лучи, волновой вектор которых оканчивается на границе зоны Бриллюэна.

2) Вследствие существования периодичности кристаллической решётки и конкретно зоны Бриллюэна в кристалле возникают запрещённые и разрешённые энергетические состояния. Возникновение запрещённых зон связано с тем, что для электронных волн определённых длин на границе зоны Бриллюэна возникает условие брэгговского отражения, и электронная волна отражается от границы зоны. Физически это равносильно тому, что возникает стоячая волна, и, следовательно, групповая скорость данной электронной волны равна нулю. Таким образом, возникает интервал запрещённых частот (энергий).

6.3. Определение кристаллических структур с помощью дифракции рентгеновских лучей

Знание внутренней структуры вещества на атомном уровне является важным для понимания его физических свойств. В случае с кристаллическими веществами дифракционные методы позволяют однозначно определить структуру кристалла. Однако, для материалов, обладающих некоторым разупорядочиванием, например, для аморфных материалов, дифракционные методы в лучшем случае позволяют определить лишь часть информации о пространственной структуре данного материала, поэтому такие объекты необходимо исследовать несколькими независимыми экспериментальными методами.

Остановимся на более подробном рассмотрении методов исследования кристаллической структуры вещества с помощью дифракции рентгеновских лучей.

Формулировка условия дифракции рентгеновских лучей на кристалле

Формулировка Брэгга. В 1913 г. Брэгги обнаружили, что вещества, являющиеся кристаллами, дают чрезвычайно характерные картины отражения рентгеновского излучения: для некоторых определенных длин волны направлений падения наблюдаются интенсивные максимумы рассеянного излучения (называемые теперь брэгговскими максимумами).

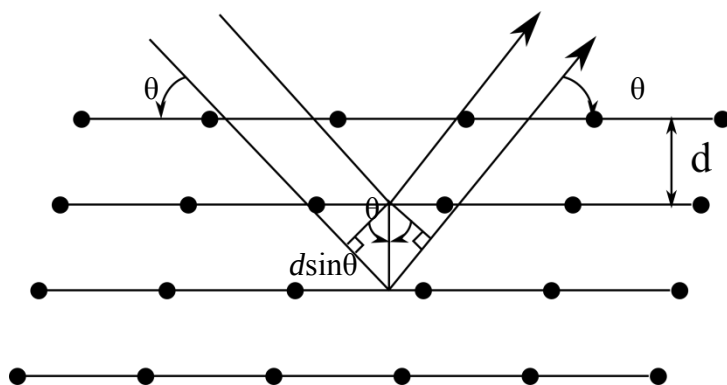


Рисунок 6.2 – Брэгговское отражение от определенного семейства атомных

плоскостей, отстоящих на расстояние d . Показаны падающий и отраженный лучи для двух соседних плоскостей, разность хода равна $d\sin\theta$.

Это явление можно объяснить, считая кристалл состоящим из плоскостей, отстоящих друг от друга на расстояние d . Условия возникновения острого максимума в интенсивности рассеянного излучения:

1) Рентгеновские лучи должны испытывать зеркальное отражение от ионов каждой из плоскостей

2) Лучи, отраженные от соседних плоскостей, должны интерферировать с взаимным усилением.

Разность хода лучей равна (см. рис. 6.2) $2d\sin\theta$, чтобы лучи интерферировали с усилением необходимо, чтобы разность хода составляла целое число длин волн падающего излучения, то есть $n\lambda = 2d\sin\theta$ (условие Брэгга). Число n называют порядком соответствующего отражения.

Формулировка Лауэ

Подход Лауэ отличается от подхода Брэгга тем, что в нем не выделяется никакой конкретный способ разбиения кристалла на атомные плоскости и не используется специальное предположение относительно зеркального характера отражения. Лауэ считал, что кристалл состоит из тождественных микроскопических объектов (групп атомов или ионов), размещенных в узлах решетки Бравэ, причем каждый из них может рассеивать во всех направлениях падающее на него излучение. Острые максимумы наблюдаются только в тех направлениях и для тех длин волн, для которых лучи, рассеянные всеми точками решетки, испытывают конструктивную интерференцию.

Рассмотрим два рассеивающих центра, смещенных друг относительно друга на вектор $\mathbf{d}$. Пусть от бесконечно удаленного источника рентгеновского источника вдоль направления $\mathbf{n}$ падает луч с длиной волны λ и волновым вектором $k = 2\pi/\lambda$. Тогда рассеянный луч с длиной волны λ будет наблюдаться в направлении $\mathbf{n}'$ при условии, что разность хода двух лучей рассеянных двумя частицами, равна целому числу длин волн (см. рис. 6.3).

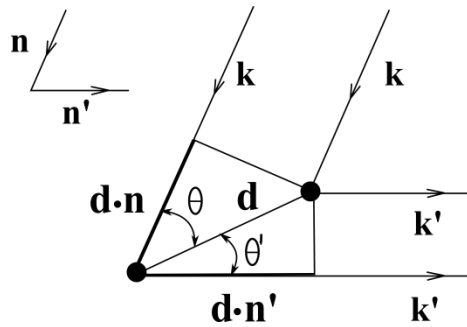


Рисунок 6.3 – К формулировке Лауэ

Разность хода можно записать следующим образом: $d \cos \theta + d \cos \theta' = \mathbf{d} \cdot (\mathbf{n} - \mathbf{n}')$.

Условие конструктивной интерференции имеет вид: $\mathbf{d} \cdot (\mathbf{n} - \mathbf{n}') = m\lambda$.

Условие для волновых векторов падающего и рассеянного лучей: $\mathbf{d} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 2\pi m$.

При рассмотрении бесконечного числа рассеивающих центров, расположенных в узлах решетки Бравэ, поскольку узлы решетки смещены один от другого на векторы решетки $\mathbf{R}$, условие интерференции запишется следующим образом:

$$\mathbf{R} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 2\pi m \text{ или } e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}} = 1$$

Последнее выражение имеет сходство с определением обратной решетки. Из этого можно сделать вывод: для конструктивной интерференции необходимо, чтобы изменение волнового вектора $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ было равно одному из векторов обратной решетки.

Для волнового вектора $\mathbf{k}$ падающей волны дифракционный максимум имеет место в том и только в том случае, когда конец вектора лежит на одной из брэгговских плоскостей в $\mathbf{k}$ -пространстве. Поскольку множество всех брэгговских плоскостей дискретно, то в общем случае конец волнового вектора не будет лежать на брэгговской плоскости.

Связь между формулировками Брэгга и Лауэ. Дифракционный максимум Лауэ, соответствующий изменению волнового вектора на вектор $\mathbf{K}$ обратной решетки, соответствует брэгговскому отражению от семейства кристаллографических плоскостей прямой решетки, перпендикулярного вектору $\mathbf{K}$. Порядок n брэгговского отражения равен длине вектора $\mathbf{K}$, деленной на длину наименьшего вектора обратной решетки, параллельного вектору $\mathbf{K}$.

6.4. Экспериментальные методы, основанные на условии Лауэ

Построение Эвальда

Построим в $\mathbf{k}$ -пространстве сферу с центром в конце волнового вектора $\mathbf{k}$ падающей волны и с радиусом k (так что она проходит через начало

отсчета). Для существования волнового вектора $\mathbf{k}'$, удовлетворяющего условию Лауэ, необходимо и достаточно, чтобы на поверхности сферы лежала одна из точек обратной решетки (кроме начальной). При выполнении такого условия имеет место брэгговское отражение от семейства плоскостей прямой решетки, перпендикулярных этому вектору обратной решетки.

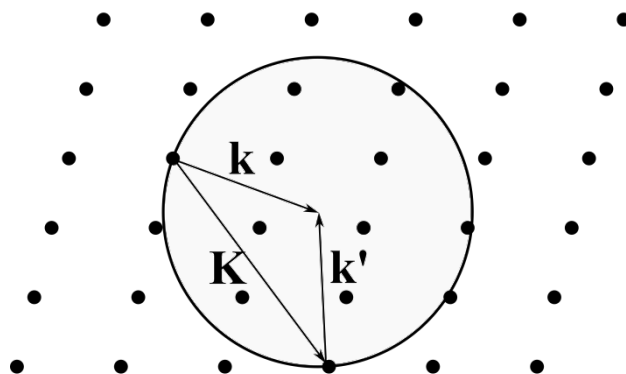


Рисунок 6.4 – К построению Эвальда

1) Метод Лауэ

Используемое рентгеновское излучение в данном методе не является монохроматическим, а содержит длины волн от λ_1 до λ_0 . В этом случае сфера Эвальда преобразуется в область, заключенную между двумя сферами, определяемыми векторами $\mathbf{k}_0 = 2\pi\mathbf{n}/\lambda_0$ и $\mathbf{k}_1 = 2\pi\mathbf{n}/\lambda_1$. Тогда должны наблюдаться брэгговские максимумы, которые соответствуют всем векторам обратной решетки, оказавшимся внутри этой области.

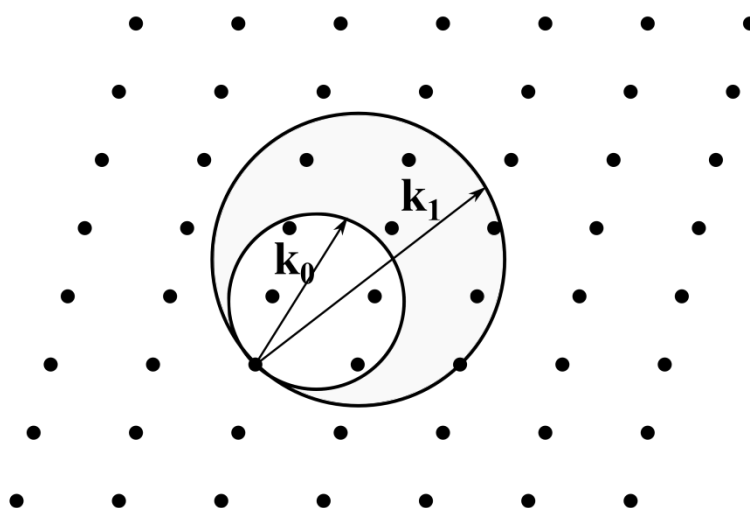


Рисунок 6.5 – К построению Лауэ

2) Метод вращающегося кристалла

В этом методе используется монохроматическое рентгеновское излучение, но переменный угол падения. Кристалл поворачивают вокруг определенных фиксированных осей, регистрируя все брэгговские максимумы, возникающие при повороте.

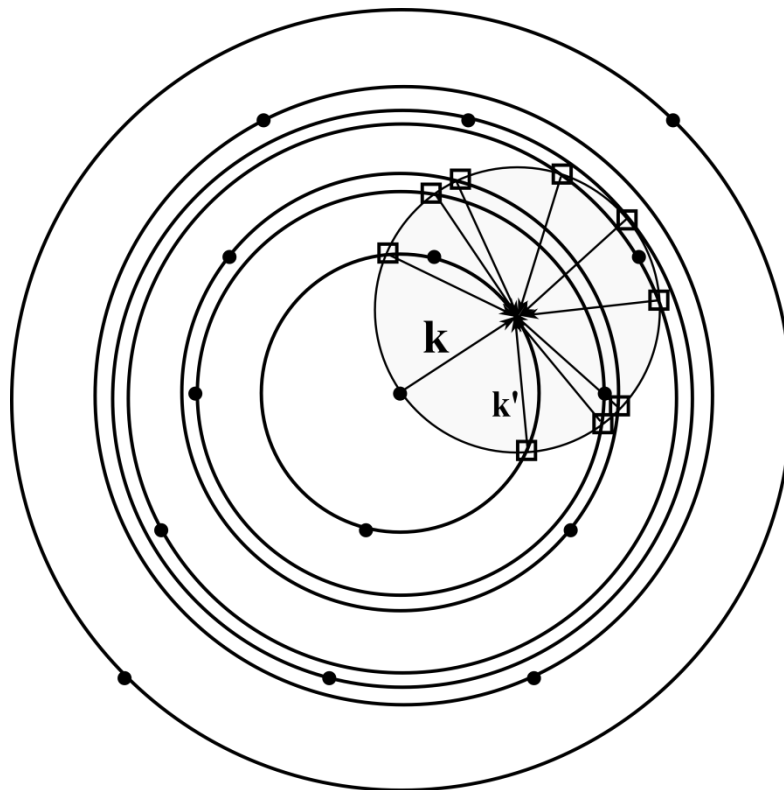


Рисунок 6.6 – К построению по методу вращающегося кристалла. Квадратами показаны точки пересечения концентрических окружностей с окружностью, радиусом которой является величина волнового вектора падающего излучения k , а центром является конец этого вектора

Для простоты показан случай, когда волновой вектор падающего луча лежит в атомной плоскости, а ось вращения перпендикулярна этой плоскости (рис. 6.6). Концентрические окружности – это орбиты, описываемые при вращении векторами обратной решетки, лежащими в плоскости, содержащей k и перпендикулярной оси вращения. Каждая точка пересечения такой окружности со сферой Эвальда дает новый волновой вектор отраженного брэгговского луча.

3) Порошковый метод (Метод Дебая-Шерера)

Метод Дебая-Шерера эквивалентен методу вращающегося кристалла, с тем отличием, что теперь ось вращения не фиксирована, а имеет все возможные направления. Практически изотропное усреднение по направлениям падения достигается за счет применения поликристаллического образца или же порошка, зерна которого все еще

имеют огромные размеры по атомным масштабам и вследствие этого способны обуславливать дифракцию рентгеновских лучей.

Литература к лекции 6:

- 1) Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Том 1. – 1979. Главы 5, 6.
- 2) Simon S. H. The Oxford solid state basics. – Oxford University Press, 2013. Chapters 13, 14.
- 3) Зегря Г.Г., Перель В.И. Основы физики полупроводников. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. Глава 2.

Лекция 7. Упругие волны в кристаллах

Кристаллическая структура — это равновесное состояние системы атомов, отвечающее минимуму потенциальной энергии. В состоянии покоя сумма сил, действующих на каждый атом кристалла со стороны других атомов, равна нулю. Если вывести эту систему из положения равновесия, то в кристалле возникнут сложные колебания. Эти колебания, в частности, всегда имеются при конечной температуре, когда кристаллическая структура обладает определенной (тепловой) энергией, то есть не находится в состоянии статического равновесия.

Рассмотрим колебания решетки в рамках классической механики. При смещении атома относительно других атомов кристалла возникает сила, которая стремится вернуть его в равновесное положение. Если смещения невелики, мы можем разложить зависимость силы от смещений в ряд и ограничиться линейными по смещениям членами. Тогда колебания кристаллической решетки будут линейными, то есть будут описываться системой линейных дифференциальных уравнений.

Такая система уравнений обладает важным свойством: если есть несколько решений, то их линейная комбинация также является решением, иными словами, сумма двух возможных колебаний — это тоже колебание. Эта система может быть решена, если известна зависимость силы, действующей на атом, от его смещения, а основные характеристики линейных колебаний могут быть предсказаны на основании одних только свойств симметрии кристалла.

Чтобы показать главные черты линейных колебаний кристаллической решетки, мы рассмотрим простейший случай одномерного кристалла — линейную цепочку атомов.

7.1. Одномерная цепочка с одним атомом в примитивной ячейке [1]

Рассмотрим одномерную периодическую цепочку атомов — одномерный кристалл с одним атомом в элементарной ячейке. Пусть период этой цепочки будет равен a . Тогда в состоянии равновесия координат n -го атома цепочки x_n будет равна na . Обозначим через u_n смещение n -го атома из положения равновесия. Будем считать, что атомы взаимодействуют только с ближайшими соседями. Сила, с которой $(n + 1)$ -й атом действует на n -й, зависит от разности смещений этих двух атомов $u_{n+1} - u_n$. При небольших смещениях ($|u_{n+1} - u_n| \ll a$) эту силу можно считать пропорциональной разности смещений: $F_{n,n+1} = \gamma(u_{n+1} - u_n)$, где γ — коэффициент пропорциональности. Удобно представить, что атомы связаны друг с другом пружинками с жесткостью γ .

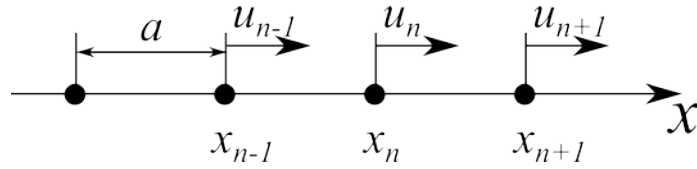


Рисунок 7.1 - Одномерная цепочка с одним атомом в элементарной ячейке

На рис. 7.1 пружинка между n -м и $(n + 1)$ -м атомами растянута, так что ее упругая сила действует на n -й атом в положительном направлении. Растянутая пружинка между $(n - 1)$ -м и n -м атомом действует на n -й атом в отрицательном направлении с силой $F_{n,n-1} = -\gamma(u_n - u_{n-1})$.

Запишем закон Ньютона для n -го атома цепочки:

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = F_{n,n+1} + F_{n,n-1} = \gamma(u_{n+1} - u_n) - \gamma(u_n - u_{n-1}) \quad (7.1)$$

где M — масса атома. При выводе (7.1) мы учли, что производные по времени от смещения атома и от его координаты равны. Первое слагаемое в правой части — это сила, действующая на n -й атом со стороны $n + 1$ -го, второе — сила, действующая со стороны $n - 1$ -го атома.

После упрощения получим

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \gamma[u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n]. \quad (7.2)$$

Система таких уравнений, записанных для каждого атома, полностью описывает колебания цепочки. Если рассматривать только длинноволновые колебания, то есть колебания с длиной волны, много большей периода цепочки a , то можно заменить разность $(u_{n+1} - u_n)$ на $(\partial u_n / \partial x)a$, а величину, стоящую в правой части (7.2), — на $\gamma a^2 (\partial^2 u / \partial x^2)$. В результате получим волновое уравнение

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = a^2 \frac{\gamma}{M} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad (7.3)$$

решением которого являются волны $u = A \exp(ikx - i\omega t)$ с линейным законом дисперсии $\omega = s|k|$ (звуковые волны). Здесь s — скорость звука, $s = a\sqrt{\gamma/M}$.

Ниже мы решим задачу о колебаниях одномерной цепочки точно, то есть рассмотрим колебания со всеми возможными длинами волн. При этом мы установим границы применимости (7.3). Будем искать колебания, зависящие от времени по гармоническому закону,

$$u_n = C_n e^{-i\omega t}. \quad (7.4)$$

Здесь ω — частота колебаний, одна и та же для всех атомов (такие колебания называются гармоническими), C_n — комплексная амплитуда колебаний n -го атома. Напомним, что колебания описываются вещественной частью (7.4), но технически удобно пользоваться

комплексным решением. Такая подстановка — стандартный метод решения линейных систем уравнений с постоянными коэффициентами. В силу линейности уравнений колебание с произвольной временной зависимостью может быть разложено в интеграл (ряд) Фурье по гармоническим колебаниям.

Из (7.2) для амплитуды C_n получаем уравнение

$$-M\omega^2 C_n = \gamma[C_{n+1} + C_{n-1} - 2C_n]. \quad (7.5)$$

Эти уравнения образуют бесконечную систему линейных уравнений.

Будем искать решение в виде плоской волны

$$C_n = Ae^{ikx_n}. \quad (7.6)$$

Подставив это выражение в (7.5), получим

$$-M\omega^2 e^{ikx_n} = \gamma[e^{ikx_{n+1}} + e^{ikx_{n-1}} - 2e^{ikx_n}]. \quad (7.7)$$

Разделим последнее уравнение на e^{ikx_n} и воспользуемся тем, что $x_{n+1} = x_n + a$, $x_{n-1} = x_n - a$, тогда

$$-M\omega^2 = \gamma[e^{ika} + e^{-ika} - 2]. \quad (7.8)$$

Таким образом, подстановка в виде плоской волны оказалась верной: мы избавились от номера атома n и получили уравнение, связывающее ω и k , то есть уравнение, которое определяет закон дисперсии волн.

Поскольку $\frac{e^{ika} + e^{-ika}}{2} = \cos ka$, то

$$\omega^2 = \frac{2\gamma}{M}(1 - \cos ka) = \frac{4\gamma}{M} \sin^2 \frac{ka}{2}. \quad (7.9)$$

и мы получаем закон дисперсии для упругих колебаний бесконечной одномерной цепочки

$$\omega = \sqrt{\frac{4\gamma}{M}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|. \quad (7.10)$$

Итак, мы пришли к выводу, что при колебании одномерной цепочки смещения атомов описываются плоской гармонической волной

$$u_n = \operatorname{Re}[Ae^{i(kx_n - \omega t)}] = |A| \cos(kx_n - \omega t + \varphi). \quad (7.11)$$

Точнее, колебания представляют собой произвольную линейную комбинацию таких волн. Здесь φ — фаза комплексной амплитуды $A = |A|e^{i\varphi}$.

Напомним, что смещение — это вещественная величина, которая описывается вещественной частью комплексной плоской гармонической волны, что явно записано в (7.11). В дальнейшем при описании вещественных колебаний комплексной плоской волной мы будем для

краткости опускать обозначение вещественной части. Волновой вектор k в плоской волне (7.11) может, вообще говоря, быть любым. Но вследствие дискретности цепочки (x_n может принимать лишь дискретный набор значений na) плоские волны, волновые векторы которых отличаются друг от друга на произвольный вектор обратной решетки $2\pi l/a$, описывают одно и то же колебание. (Здесь l — любое целое число.) Действительно, так как $x_n = na$, то

$$\exp \left[i \left(k + \frac{2\pi l}{a} \right) x_n \right] = \exp \left[i \left(kx_n + \frac{2\pi l}{a} na \right) \right] = e^{ikx_n}. \quad (7.12)$$

Поэтому достаточно рассматривать волновые векторы, лежащие в первой зоне Бриллюэна $-\pi/a < k < \pi/a$. Граничные значения волнового вектора $\pm\pi/a$ соответствуют одному и тому же колебанию с минимальной длиной волны $\lambda = 2\pi/k = 2a$. При такой длине волны соседние атомы цепочки движутся в противофазе. Ясно, что короче длина волны быть уже не может.

График зависимости $\omega(k)$ для одномерной цепочки с одним атомом в примитивной ячейке изображен на рис. 7.2.

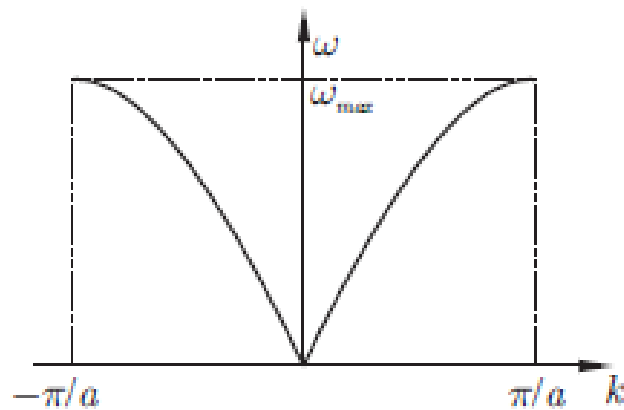


Рисунок 7.2 - Закон дисперсии колебаний цепочки с одним атомом в примитивной ячейке

Обсудим теперь особенности закона дисперсии (7.10). Важным его свойством является то, что частота волн, распространяющихся по цепочке, ограничена частотой $\omega_{max} = \sqrt{4\gamma/M}$. Чтобы оценить эту частоту, необходимо знать порядок величины постоянной γ . Сила F равна произведению γ на смещение u , поэтому

$$|\gamma| = \frac{|F|}{|u|} = \frac{\text{энергия}}{\text{длина}^2}. \quad (7.13)$$

Характерная длина — межатомное расстояние a имеет порядок $1 \text{ \AA} = 10^{-8}$ см. Характерная энергия — это энергия, которую приобретает атом при смещении на расстояние порядка a . Ее можно оценить как энергию

химической связи, которая по порядку величины равна 10 эВ. Таким образом, $\gamma \sim 10^4 [\text{эрг}/\text{см}^2]$.

В качестве массы для оценки можно подставить величину $10M_p$, где $M_p \approx 2 \cdot 10^{-24}$ г — масса протона.

Для $\omega_{\max}$ получаем

$$\omega_{\max} \sim \sqrt{\frac{4 \cdot 1,6 \cdot 10^4}{2 \cdot 10^{-23}}} \cong 6 \cdot 10^{13} [\text{с}^{-1}], \quad v = \frac{\omega}{2\pi} \sim 10^{13} [\text{Гц}]. \quad (7.14)$$

Найдем длину волны электромагнитного излучения на этой частоте:

$$\lambda = \frac{c}{v} \approx \frac{3 \cdot 10^{10}}{10^{13}} = 3 \cdot 10^{-3} [\text{см}] = 30 [\text{мкм}]. \quad (7.15)$$

Электромагнитные волны с такой длиной волны принадлежат инфракрасному диапазону.

При $ka/2 \ll 1$, когда длина волны $\lambda = 2\pi/k$ много больше a , $\sin(ka/2) \approx ka/2$, поэтому в согласии с (7.4), получим:

$$\omega(k) \approx \sqrt{\frac{4\gamma}{M} \left| \frac{ka}{2} \right|} = a \sqrt{\frac{\gamma}{M}} |k| = s|k|, \quad s = a \sqrt{\frac{\gamma}{M}}. \quad (7.16)$$

Таким образом, длинноволновые колебания — это звуковые волны с линейным законом дисперсии $\omega = s|k|$. Выше мы уже получали такой результат, заменив точное уравнение цепочки (7.2) волновым уравнением (7.3). Это и неудивительно: длинные волны “не чувствуют” дискретной структуры цепочки, цепочка ведет себя как непрерывная упругая среда. По этой причине скорость звука s зависит только от макроскопических характеристик цепочки: от линейной плотности M/a и упругой постоянной цепочки $\gamma \cdot a$ — коэффициента пропорциональности между относительным удлинением цепочки и возникающей при этом силой натяжения:

$$s = \sqrt{\frac{\gamma \cdot a}{M/a}}. \quad (7.17)$$

Рассмотренные нами колебания одномерной цепочки называют **акустическими**, поскольку при $k \rightarrow 0$ ($\lambda \rightarrow \infty$) они соответствуют звуковым волнам.

Ниже мы увидим, что в цепочке с двумя (и более) атомами в элементарной ячейке наряду с акустическими могут распространяться волны и другого типа.

При квантовомеханическом описании каждому колебанию соответствует квазичастица с импульсом $p = \hbar k$ и энергией $E = \hbar \omega$. Квазичастицы, соответствующие упругим колебаниям кристаллической решетки,

называются **фононами**. Фононы, соответствующие акустическим колебаниям, также называются акустическими.

Оценим максимальную энергию акустического фонона в одномерной цепочке:

$$\varepsilon = \hbar\omega \sim 10^{-27} [\text{эрг}] \cdot [c] \cdot 10^{14} [\text{с}^{-1}] = 10^{-13} [\text{эрг}] \approx 50 [\text{мэВ}]. \quad (7.18)$$

Экспериментальные значения $\hbar\omega_{\text{max}}$ в реальных кристаллах составляют 30–40 мэВ.

Эта величина намного меньше большинства характерных электронных энергий (1 эВ) и близка к тепловой энергии при комнатной температуре ($k_B T \approx 25$ мэВ, здесь k_B — постоянная Больцмана).

7.2. Одномерная цепочка с двумя атомами в примитивной ячейке [1]

Исследуем теперь колебания цепочки, элементарная ячейка которой состоит из двух атомов с разными массами: M_1 и M_2 , для определенности положим $M_1 < M_2$. Период цепочки (расстояние между узлами ее решетки Браве), как и прежде, обозначим через a (рис. 7.3). Для простоты будем считать, что «пружинки», соединяющие атомы, имеют одинаковую жесткость γ .

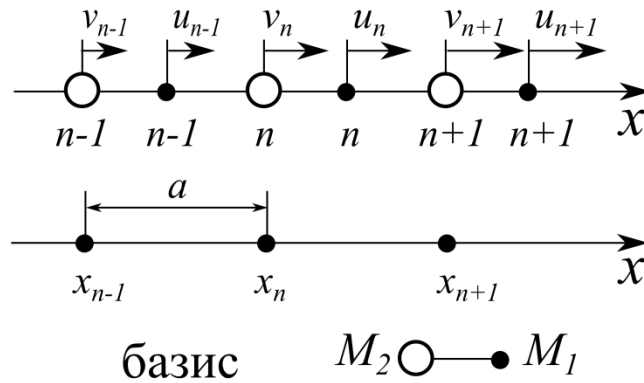


Рисунок 7.3 - Одномерная цепочка с двумя атомами в примитивной ячейке и ее решетка Браве

Запишем закон Ньютона для двух атомов n -й ячейки:

$$\begin{aligned} M_1 \frac{d^2 u_n}{dt^2} &= \gamma(v_{n+1} - u_n) - \gamma(u_n - v_n) = \gamma(v_{n+1} + v_n - 2u_n), \\ M_2 \frac{d^2 v_n}{dt^2} &= \gamma(u_n - v_n) - \gamma(v_n - u_{n-1}) = \gamma(u_n + u_{n-1} - 2v_n). \end{aligned} \quad (7.19)$$

Здесь u_n и v_n — смещения более легкого и более тяжелого атомов в n -й ячейке из положения равновесия соответственно. Будем, как и в случае

цепочки с одним атомом в примитивной ячейке, искать решение в виде плоской гармонической волны:

$$\begin{aligned} u_n &= Ae^{i(kx_n - \omega t)}, \\ v_n &= Be^{i(kx_n - \omega t)}. \end{aligned} \quad (7.20)$$

Амплитуды колебаний легкого и тяжелого атомов A и B в общем случае являются разными как по абсолютной величине, так и по фазе. После подстановки (7.20) в (7.19) получим линейную однородную систему уравнений для A и B :

$$\begin{aligned} M_1 \omega^2 A &= \gamma (Be^{ika} + B - 2A), \\ M_2 \omega^2 B &= \gamma (A + Ae^{-ika} - 2B). \end{aligned} \quad (7.21)$$

Перепишем ее в стандартном виде:

$$\begin{aligned} (2\gamma - M_1 \omega^2)A - \gamma(e^{ika} + 1)B &= 0, \\ \gamma(e^{-ika} + 1)A + (2\gamma - M_2 \omega^2)B &= 0. \end{aligned} \quad (7.22)$$

Такая система имеет ненулевые решения лишь в том случае, когда ее определитель равен нулю. Приравняв нулю определитель (7.22), получим уравнение, связывающее ω и k , то есть дисперсионное уравнение:

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2\gamma(M_1 + M_2)\omega^2 + 2\gamma^2(1 - \cos ka) = 0. \quad (7.23)$$

Это уравнение удобно переписать, используя приведенную массу атомов примитивной ячейки μ : $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_1} = \frac{M_2 + M_1}{M_1 M_2}$, как

$$\omega^4 - 2\frac{\gamma}{\mu}\omega^2 + \frac{4\gamma^2}{M_1 M_2} \left(\sin^2 \frac{ka}{2} \right) = 0. \quad (7.24)$$

Его решения имеют вид:

$$\omega^2 = \frac{\gamma}{\mu} \pm \sqrt{\frac{\gamma^2}{\mu^2} - \frac{4\gamma^2}{M_1 M_2} \left(\sin^2 \frac{ka}{2} \right)}. \quad (7.25)$$

Величина $4\mu^2/(M_1 M_2)$ при любых M_1, M_2 не превосходит единицы, поэтому подкоренное выражение всегда неотрицательно. Итак, для каждого волнового вектора k существуют две частоты ω , удовлетворяющие дисперсионному уравнению. Точнее, есть две непрерывные функции $\omega(k)$, которые отличаются знаком перед корнем. Говорят, что существуют две ветви колебаний. Исследуем обе ветви. Напомним, что волновые векторы, отличающиеся на вектор обратной решетки, описывают одно и то же колебание. (Вследствие этого функция $\omega(k)$ периодична с периодом обратной решетки $2\pi/a$, а в трехмерном случае обладает трансляционной симметрией обратной решетки). Поэтому мы считаем, что волновой вектор лежит в пределах первой зоны Бриллюэна $-\pi/a < k < \pi/a$.

Решение со знаком «-». В точке $k = 0$: $\omega^2(0) = \frac{\gamma}{\mu} - \sqrt{\frac{\gamma^2}{\mu^2}} = 0$.

На границе зоны Бриллюэна: $\omega^2\left(\frac{\pi}{a}\right) = \frac{\gamma}{\mu} - \sqrt{\frac{\gamma^2}{\mu^2} - \frac{4\gamma^2}{M_1 M_2}} = \frac{2\gamma}{M_2}$

При $ka \ll 1$ (длинные волны):

$$\begin{aligned}\omega^2(k) &\approx \frac{\gamma}{\mu} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{4\mu^2}{M_1 M_2} \left(\frac{ka}{2}\right)^2} \right] \\ &\approx \frac{\gamma}{\mu} \left[1 - \left(1 - \frac{2\mu^2}{M_1 M_2} \left(\frac{ka}{2}\right)^2 \right) \right] = \frac{2\mu\gamma}{M_1 M_2} \left(\frac{ka}{2}\right)^2 \\ &= a^2 \frac{\gamma}{2(M_2 + M_1)} k^2.\end{aligned}\quad (7.26)$$

другими словами,

$$\omega(k) \approx a \sqrt{\frac{\gamma}{2(M_2 + M_1)}} |k| = s|k|, \quad s = a \sqrt{\frac{\gamma}{2(M_2 + M_1)}}. \quad (7.25)$$

Мы видим, что в длинноволновом пределе закон дисперсии этой ветви линеен, то есть, как и в случае цепочки с одним атомом в примитивной ячейке, описывает акустические колебания. По этой причине вся ветвь (решение со знаком «-») называется акустической ветвью (рис. 7.4).

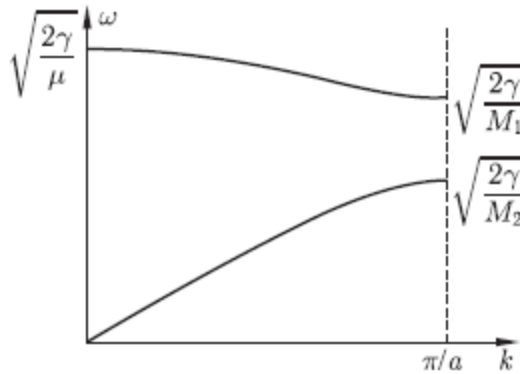


Рисунок 7.4 - Закон дисперсии колебаний цепочки с двумя атомами в примитивной ячейке

Выражение для скорости звука имеет такой же вид, что и соответствующее выражение для цепочки с одним атомом в ячейке (7.17), и зависит от тех же макроскопических характеристик: линейной плотности и упругой постоянной цепочки:

$$s = \sqrt{\frac{\gamma \cdot a/2}{2(M_1 + M_2)/2}}. \quad (7.26)$$

Линейная плотность двухатомной цепочки равна $(M_1 + M_2)/a$, а упругая постоянная — $\gamma \cdot a/2$ (так как длина одной пружинки в наших обозначениях равна $a/2$). Это и неудивительно. Изучая цепочку с одним атомом в примитивной ячейке, мы уже видели, что длинноволновые акустические колебания можно получить, рассматривая цепочку как непрерывную упругую среду. Атомы ячейки при таких колебаниях движутся вместе, как единое целое, поэтому структура примитивной ячейки не играет роли, а важны лишь макроскопические, усредненные характеристики цепочки.

Тот факт, что атомы ячейки при длинноволновых акустических колебаниях движутся вместе, можно получить и непосредственно, решая систему (7.22). Эта система разрешима, когда ее определитель равен нулю, определитель же равен нулю, когда ω и k связаны законом дисперсии. При этом уравнения системы уже не являются независимыми, и мы можем взять любое из них, чтобы найти отношение амплитуд A и B :

$$\frac{B}{A} = \frac{2\gamma - M_1 \omega^2}{\gamma(e^{ika} + 1)}. \quad (7.27)$$

Из первого уравнения системы (7.22) получаем, что в пределе длинноволновых акустических колебаний ($k \rightarrow 0$, $\omega = s|k| \rightarrow 0$) следует, что $B/A \rightarrow 1$, то есть $A = B$: это значит, что атомы движутся в фазе с одинаковыми амплитудами (рис. 7.5).

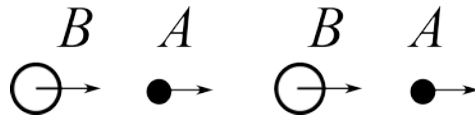


Рисунок 7.5 - Амплитуды колебаний атомов цепочки в случае длинноволновых акустических колебаний

Решение со знаком «+». В точке $k = 0$, $\omega^2(0) = \frac{\gamma}{\mu} + \sqrt{\frac{\gamma^2}{\mu^2}} = \frac{2\gamma}{\mu}$.

На границе зоны Бриллюэна $\omega^2\left(\frac{\pi}{a}\right) = \frac{\gamma}{\mu} + \sqrt{\frac{\gamma^2}{\mu^2} - \frac{4\gamma^2}{M_1 M_2}} = \frac{2\gamma}{M_1}$

Групповая скорость этой ветви $\partial\omega/\partial k$ равна нулю как на границе зоны Бриллюэна, так и при $k = 0$. Эта ветвь целиком лежит выше акустической ветви: ее минимальная частота $\sqrt{2\gamma/M_1}$ больше максимальной частоты акустических колебаний $\sqrt{2\gamma/M_2}$. Таким образом, в цепочке могут распространяться волны с частотами от 0 до $\sqrt{2\gamma/M_2}$ и от $\sqrt{2\gamma/M_1}$ до $\sqrt{2\gamma/\mu}$.

Интервал частот $(\sqrt{2\gamma/M_2}, \sqrt{2\gamma/M_1})$ является «запрещенной зоной»: волн с такими частотами не существует. Относительная ширина этого интервала тем больше, чем больше отношение масс M_2/M_1 . Чтобы понять, что

представляют собой длинноволновые колебания этой ветви, найдем отношение амплитуд колебаний B/A при $k = 0$ с помощью (7.27):

$$\frac{B}{A} = \frac{2\gamma - M_1\omega^2}{\gamma(e^{ika} + 1)} = \frac{2\gamma - M_1(2\gamma/\mu)}{2\gamma} = -\frac{M_1}{M_2}. \quad (7.28)$$

Мы видим, что атомы в каждой ячейке движутся в противофазе, то сближаясь, то удаляясь друг от друга, причем одновременно во всех ячейках (если $k = 0$). Амплитуда движения легкого атома больше амплитуды тяжелого в M_2/M_1 раз, то есть центр тяжести ячейки остается на месте (рис. 7.6).

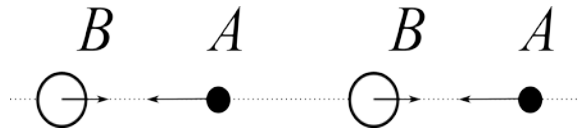


Рисунок 7.6 - Амплитуды атомов цепочки в случае длинноволновых оптических колебаний

Если атомы заряжены, то при колебаниях такого типа каждая ячейка представляет собой переменный дипольный момент. Дипольные моменты взаимодействуют с электромагнитным полем, и колебания легко возбуждаются электромагнитными волнами соответствующих частот. В связи с этим, вся ветвь колебаний называется оптической. При длинноволновых акустических колебаниях атомы ячейки движутся в фазе и никакого дипольного момента не возникает. Поэтому акустические колебания взаимодействуют с электромагнитным полем слабо.

Энергия длинноволнового оптического фонона имеет тот же порядок величины, что и энергия фонона акустического колебания с максимальной частотой, которую мы оценили в 0.05 эВ. Энергии оптических фононов большинства полупроводниковых кристаллов лежат в диапазоне 0.03 – 0.1 эВ.

Рассмотрим теперь, как колеблются атомы, когда длина волны минимальна, то есть когда волновой вектор лежит на границе зоны Бриллюэна. В случае акустических колебаний $\omega_2 = 2\gamma/M_2$ коэффициент при B во втором уравнении системы (7.22) обращается в нуль, откуда следует, что $A = 0$. В случае оптических колебаний $\omega^2 = 2\gamma/M_1$, и из первого уравнения (7.22) следует, что $B = 0$. Таким образом, в случае акустических волн при $k = \pi/a$ колеблются тяжелые атомы, а легкие неподвижны, в случае же оптических, наоборот, колеблются легкие, а тяжелые стоят на месте. Отметим также, что на границе зоны Бриллюэна групповая скорость $\partial\omega/\partial k$ равна нулю. Это утверждение справедливо для обеих ветвей колебаний.

Обобщим теперь полученные результаты. Нетрудно показать, что если примитивная ячейка одномерной цепочки содержит l атомов, то спектр колебаний состоит из l ветвей, одна из которых акустическая, а остальные

— оптические. Мы рассматривали бесконечную цепочку, не накладывая никаких ограничений на длины волн упругих колебаний. В результате мы пришли к выводу, что в цепочке могут распространяться колебания с любыми волновыми векторами, лежащими в первой зоне Бриллюэна.

Чтобы иметь дело не с непрерывным, а с дискретным набором волновых векторов, можно потребовать, чтобы отклонение атомов от равновесия было периодической функцией $u(x_n) = u(x_n + L)$, иными словами, поставить граничные условия Борна–Кармана. Период L должен быть кратным постоянной решетки цепочки.

Условиям Борна-Кармана удовлетворяют только гармонические колебания с «разрешенными» волновыми векторами $k_n = 2\pi n/L$. Нетрудно подсчитать, что в зоне Бриллюэна размещается L/a разрешенных волновых векторов, то есть ровно столько, сколько примитивных ячеек укладывается на длине L . (Волновым векторам $-\pi/a$ и π/a соответствует одно и то же колебание, и поэтому считаем эти два значения за одно.) Мы уже упоминали выше об этом свойстве зоны Бриллюэна. Так как колебание однозначно определяется волновым вектором и ветвью, то различных колебаний столько, сколько атомов содержит цепочка. Это общее свойство линейных колебательных систем: количество независимых колебаний (нормальных мод) равно числу степеней свободы системы.

7.3. Трехмерный кристалл [1]

Мы рассмотрели колебания в одномерной цепочке. Подобным же образом могут быть описаны и колебания решетки трехмерного кристалла. Предположим, что примитивная ячейка кристалла состоит из l атомов. Зависимость частоты колебаний ω от волнового вектора $\mathbf{k}$ называют дисперсионным уравнением, которое в случае объемного кристалла имеет $3l$ решений.

Можно сказать, что частота есть многозначная функция волнового вектора, обладающая $3l$ ветвями: $\omega = \omega_j(\mathbf{k})$, где индекс j нумерует ветви колебаний. В силу симметрии механических уравнений движения по отношению к изменению знака времени в кристалле, если возможно распространение некоторой волны $U_v(\mathbf{n}, t)$, то возможно распространение такой же волны и в противоположном направлении. Но такое изменение направления распространения эквивалентно изменению знака волнового вектора $\mathbf{k}$. Следовательно, функция $\omega(\mathbf{k})$ должна быть четной, то есть $\omega(\mathbf{k}) = \omega(-\mathbf{k})$.

Волновой вектор колебаний решетки обладает следующим важным свойством. Вектор $\mathbf{k}$ входит в дисперсионное уравнение только через экспоненциальный множитель $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_n}$, который не меняется при замене

$$\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{b}, \quad \mathbf{b} = p_1 \mathbf{b}_1 + p_2 \mathbf{b}_2 + p_3 \mathbf{b}_3 \quad (7.29)$$

где $\mathbf{b}$ — любой вектор обратной решетки ($\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ — ее основные периоды, p_1, p_2, p_3 — целые числа). Таким образом, волновой вектор колебаний решетки физически неоднозначен: значения $\mathbf{k}$, отличающиеся на вектор $\mathbf{b}$, физически эквивалентны. В обратной решетке функция $\omega(\mathbf{k})$ периодична $\omega(\mathbf{k} + \mathbf{b}) = \omega(\mathbf{k})$. Поэтому для каждой ветви колебаний достаточно рассматривать значения вектора $\mathbf{k}$, лежащие в некотором конечном интервале в первой зоне Бриллюэна. Если выбрать оси координат по трем основным периодам обратной решетки, то можно ограничиться областью

$$-(1/2)b_i < k_i < (1/2)b_i.$$

Среди $3l$ ветвей спектра колебаний решетки должны быть такие, которые при больших (по сравнению с постоянной решетки) длинах волн соответствуют обычным упругим (то есть звуковым) волнам в кристалле. Как известно из теории упругости, в кристалле, рассматриваемом как сплошная среда, могут распространяться волны трех типов с различными законами дисперсии, причем для всех трех типов ω описывается однородной функцией первого порядка от компонент вектора $\mathbf{k}$, которая обращается в нуль при $\mathbf{k} = 0$. Следовательно, среди $3l$ ветвей функции $\omega(\mathbf{k})$ должны существовать три, в которых при малых $\mathbf{k}$ закон дисперсии имеет вид

$$\omega = s|\mathbf{k}| \equiv sk \quad (7.30)$$

где s — скорость звука в кристалле. Эти три типа волн называются **акустическими**, они характеризуются тем, что (при малых $\mathbf{k}$) решетка колеблется в целом как сплошная среда. В пределе $\mathbf{k} \rightarrow 0$ эти малые колебания переходят в простое параллельное смещение всей решетки. Следует заметить, что скорость звука s зависит от направления распространения волны, то есть от направления $\mathbf{k}$. В случае длинноволновых акустических колебаний амплитуды всех атомов примитивной ячейки примерно одинаковы.

В сложных решетках, содержащих более одного атома в ячейке, существуют еще $3l - 3$ типа волн. В этих ветвях спектра частота не обращается в нуль при $\mathbf{k} = 0$ и стремится при $\mathbf{k} \rightarrow 0$ к постоянному пределу. Эти колебания решетки называют **оптическими**. В этом случае атомы в каждой ячейке движутся друг относительно друга, причем в предельном случае $\mathbf{k} = 0$ центр тяжести ячейки остается в покое. Не все $3l - 3$ предельные частоты оптических колебаний (частоты при $\mathbf{k} = 0$) должны быть различными. При определенных свойствах симметрии кристалла предельные частоты некоторых из оптических ветвей спектра могут совпадать или, как говорят, быть **вырожденными**. Функция $\omega(\mathbf{k})$ с невырожденной предельной частотой может быть разложена вблизи $\mathbf{k} = 0$ в ряд по степеням компонент вектора $\mathbf{k}$. В силу четности функции $\omega(\mathbf{k})$

такое разложение может содержать только четные степени k_i , так что его первые члены имеют вид

$$\omega = \omega_0 + \frac{1}{2} \gamma_{ik} k_i k_k \quad (7.31)$$

где ω_0 — предельная частота, γ_{ik} — постоянные величины. Если же предельные частоты нескольких ветвей совпадают, то функции $\omega(\mathbf{k})$ в этих ветвях вообще не могут быть разложены по степеням $\mathbf{k}$, поскольку точка $\mathbf{k} = 0$ является для них особой точкой (точкой ветвления). Можно лишь утверждать, что вблизи $\mathbf{k} = 0$ разность $\omega - \omega_0$ будет (в зависимости от симметрии кристалла) однородной функцией компонент $\mathbf{k}$ либо первого, либо второго порядка. По направлению смещений атомов относительно волнового вектора акустические колебания можно разделить на продольное (LA) и два поперечных (TA). Строго говоря, смещения атомов при этих колебаниях параллельны или перпендикулярны вектору $\mathbf{k}$ только при распространении волны в направлениях с высокой симметрией, например [100] для кристаллов кубической сингонии. Как правило, скорость звука у продольного колебания больше, чем у поперечных.

У кристаллов со структурой алмаза или цинковой обманки примитивная ячейка содержит два атома. Соответственно, кроме трех акустических ветвей колебаний, эти кристаллы обладают тремя оптическими ветвями, из которых также можно выделить продольную (LO) и две поперечных (TO) ветви.

Количество разрешенных волновых векторов в зоне Бриллюэна равно $N = V/v_0$, то есть числу примитивных ячеек в нормировочном объеме кристалла $V = L^3$ (v_0 — объем примитивной ячейки). Действительно, плотность разрешенных волновых векторов в обратном пространстве равна $V/(2\pi)^3$, таким образом, в объеме обратного пространства $\Delta^3 k$ содержится $\Delta^3 k V/(2\pi)^3$ разрешенных волновых векторов. Объем зоны Бриллюэна — объем примитивной ячейки обратной решетки — равен $(2\pi)^3/v_0$, и для числа разрешенных состояний получаем $(2\pi)^3/v_0 \cdot V/(2\pi)^3 = V/v_0 = N$.

Число ветвей равно $3l$, поэтому полное число колебаний равно $3lN$ — утроенному числу атомов кристалла в объеме L^3 , то есть числу степеней свободы механической системы.

7.4. Фононы [1]

Рассмотрим вопрос о том, как выглядит картина колебаний кристаллической решетки с точки зрения квантовой теории. В квантовой механике вместо волн (7.33), в которых атомы испытывают определенные смещения, вводится понятие о **фононах** как о некоторых квазичастицах, распространяющихся по решетке и обладающих определенными энергиями и направлениями движения. Согласно квантовой теории (в

рамках гармонического приближения) фонон представляет собой линейный гармонический осциллятор. Поскольку энергия осциллятора есть целое кратное от $\hbar\omega_{\mathbf{ak}}$ (где $\omega_{\mathbf{ak}}$ — частота классической волны), то энергия фонона связана с частотой $\omega_{\mathbf{ak}}$ соотношением: $\varepsilon(\mathbf{k}) = \hbar\omega_{\mathbf{ak}}$. Подобное же соотношение имеет место для световых квантов — фотонов. Что же касается волнового вектора $\mathbf{k}$, то он определяет квазиимпульс фонона $\mathbf{p}$: $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. Это величина во многом аналогична обычному импульсу. В то же время между ними имеется существенное отличие, связанное с тем, что квазиимпульс является величиной, определенной лишь с точностью до постоянного вектора вида $\hbar\mathbf{b}$. Значения $\mathbf{p}$, отличающиеся на такую величину, физически эквивалентны.

Скорость фонона определяется групповой скоростью соответствующих классических волн $v = \frac{\partial\omega}{\partial k}$ или $v = \frac{\partial\varepsilon(\mathbf{p})}{\partial\mathbf{p}}$. Эта формула полностью аналогична обычному соотношению между энергией и импульсом частиц. В кристаллической решетке может быть возбуждено одновременно сколько угодно одинаковых фононов. Другими словами, в каждом квантовом состоянии фононов может находиться любое их число. Это значит, что фононный газ подчиняется статистике Бозе–Эйнштейна. Фононный газ обладает еще одной существенной особенностью — число частиц N в нем является переменной величиной, а не заданной постоянной, как в обычном газе.

Таким образом, число фононов N должно само определяться из условий теплового равновесия. Тогда, потребовав выполнения условия минимальности свободной энергии газа F (при заданных температуре T и объеме V), получим в качестве одного из необходимых условий:

$$\frac{\partial F}{\partial N} = 0 \quad (7.32)$$

Но поскольку $(\partial F/\partial N)_{T,V} = \mu$, то химический потенциал газа фононов будет равен нулю, $\mu = 0$.

Поэтому в тепловом равновесии среднее число фононов в каждом квантовом состоянии (с квазиимпульсом $\mathbf{p}$ и энергией $\varepsilon_{\alpha}(\mathbf{k})$) определяется функцией распределения Планка:

$$\bar{n}_{\mathbf{ak}} = \bar{n}(\varepsilon_{\alpha}(\mathbf{k})) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_{\alpha}(\mathbf{k})}{k_B T}\right) - 1} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{ak}}}{k_B T}\right) - 1}. \quad (7.33)$$

Здесь k_B — постоянная Больцмана. Нормальные колебания решетки ведут себя как набор независимых гармонических осцилляторов. Роль координаты осциллятора играет при этом амплитуда колебания, числом фононов определяется уровень энергии осциллятора. На каждое колебание приходится средняя энергия $\varepsilon_{\alpha}(\mathbf{k})\bar{n}_{\mathbf{ak}} = \hbar\omega_{\mathbf{ak}}\bar{n}_{\mathbf{ak}}$. Строго говоря, к этой энергии надо прибавить энергию основного состояния колебаний (энергию

нулевых колебаний). Как и у обычного гармонического осциллятора, она равна $\frac{1}{2}\hbar\omega_{ak}$. Но энергией нулевых колебаний кристалл обладает всегда, и мы просто примем ее за начало отсчета.

При высоких температурах, когда $k_B T \gg \hbar\omega$, число фононов пропорционально температуре, $\bar{n}_{ak} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega_{ak}}$.

Средняя энергия колебания при этом равна $k_B T$. Это известный результат классической статистической механики для средней энергии гармонического осциллятора. Таким образом, пока температура превосходит энергию фонона, квантовые эффекты не играют роли.

Они играют существенную роль при низких температурах. Если $k_B T \ll \hbar\omega$, то среднее число фононов экспоненциально мало:

$$\bar{n}_a(\mathbf{k}) \approx \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{ak}}{k_B T}\right) \ll 1. \quad (7.34)$$

Можно сказать, что колебания, частота которых превосходит величину $k_B T/\hbar$, «вымерзают». Энергия колебания не может быть меньше энергии одного фонона $\hbar\omega_{ak}$, а энергия фонона намного превышает характерную тепловую энергию $k_B T$, поэтому такие колебания практически не возбуждаются.

7.5. Методы экспериментального изучения фононов

Остановимся на способах изучения фононов, позволяющих определять энергию и импульс отдельного фонона. Монохроматический свет, падающий на образец, может быть отражен, поглощен или рассеян. Процесс рассеяния света быть упругим (то есть происходить без обмена энергией между светом и веществом) и неупругим (то есть между светом и веществом может происходить перераспределение энергии). Упругое рассеяние света называется **Релеевским**. Оно является преобладающим: в среднем, лишь один фотон из десяти миллионов рассеивается неупруго. При Релеевском рассеянии частота рассеянного света в точности равна частоте света падающего, то есть $\omega = \omega'$. Неупругое рассеяние света называется **комбинационным (КР), или Рамановским**. При комбинационном рассеянии свет и вещество обмениваются энергией. В результате, частота рассеянного света может как уменьшаться (при этом энергия переходит от света к веществу – это Стоксово рассеяние), так и увеличиваться (при этом энергия переходит от вещества к свету – это Анти-Стоксово рассеяние), то есть $\hbar\omega' = \hbar\omega \pm \hbar\Omega$.

Рассеяние можно рассматривать как очень быстрый процесс поглощения и испускания фотона. При подобном поглощении фотона молекула не переходит в устойчивое возбужденное электронное состояние, если

энергия фотона недостаточна для этого процесса. Она переходит в нестабильное возбужденное состояние, из которого она излучает фотон через очень короткое время. При Релеевском рассеянии молекула поглощает фотон из нулевого колебательного уровня, и на него же переходит после излучения. При Стоксовом рассеянии молекула поглощает фотон из нулевого колебательного уровня, но после излучения переходит на первый, поглощая часть энергии фотона. Наоборот, при Анти-Стоксовом рассеянии молекула поглощает фотон из первого колебательного уровня, а после излучения переходит на нулевой, отдавая часть своей энергии излучаемому фотону. В условиях теплового равновесия заселенность колебательных уровней подчиняется распределению Больцмана. Соответственно, первый уровень заселен в гораздо меньшей степени, чем нулевой, что приводит к гораздо меньшей интенсивности Анти-Стоксовых линий в КР спектре по сравнению с интенсивностью Стоксовых линий. Как правило, под спектром КР понимают именно его более интенсивную, Стоксову часть. За «ноль» принимают частоту Релеевского рассеяния (то есть частоту источника излучения), а частоту линии в спектре вычисляют вычитанием частоты Стоксовой линии из частоты Релеевского излучения.

Рассмотрим подробнее этот способ изучения фононов в твердом теле. Он основан на взаимодействии фонона с падающими на кристалл частицами: нейтронами, электронами, фононами или фотонами (электромагнитным излучением рентгеновского, оптического или инфракрасного диапазонов). В таких опытах независимо измеряются энергии и импульсы падающих на кристалл и рассеянных кристаллом частиц, затем на основании законов сохранения энергии и импульса определяются независимо энергия и импульсы фононов. Начнем рассмотрение с процесса взаимодействия фотона и фонона.

Взаимодействие фотона с деформированной кристаллической решеткой. Пусть фотон с энергией $E = \hbar\omega$ взаимодействует с кристаллом, обладающим показателем преломления n . Если в кристалле имеется фонон с энергией $\varepsilon = \hbar\Omega$ и импульсом $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{K}$, то упругая волна, связанная с фононом, приведет к сжатию одних областей кристалла и растяжению других, а значит и к изменению показателя преломления n в разных точках кристалла. Получится некоторое подобие дифракционной решетки (см. рис. 7.6), на которой падающие фотоны будут дифрагировать.

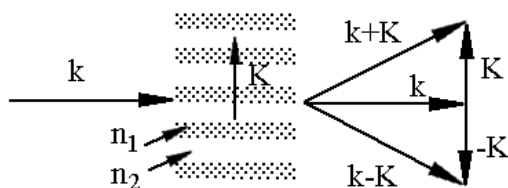


Рисунок 7.6 - Схема взаимодействия фотона с периодически

деформированной кристаллической решеткой

На рис. 7.6 видно, что помимо основного не рассеянного пучка фотонов появятся минимум два дифракционных. Принято считать, что изменение направления движения фотона обусловлено поглощением или порождением фонона, связанного с колебаниями кристалла и вызвавшего изображенную на рис. 7.7 модуляцию показателя преломления n кристалла.

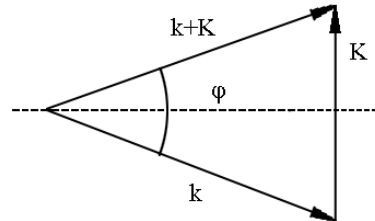


Рисунок 7.7 - Соотношения между векторами фотонов и фонона при их взаимодействии

Взаимодействие фотона и фонона удобно изображать с помощью векторов (см. рис. 7.7). Фотон, имевший энергию $E = \hbar\omega$ и импульс $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, в результате порождения фонона с энергией $\varepsilon = \hbar\Omega$ и импульсом $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{K}$ приобретет новые значения $E' = \hbar\omega'$ и $\mathbf{p}' = \hbar\mathbf{k}'$. Эти величины связаны соотношениями, выражающими законы сохранения энергии и импульса:

$$\hbar\omega' = \hbar\omega + \hbar\Omega \quad \text{и} \quad \hbar\mathbf{k}' = \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{K}. \quad (7.35)$$

Следует отметить, что из-за сильного отличия скоростей v фононов и c фотонов сильно отличаются их частоты и энергии, отвечающие одним и тем же значениям $k = K$. Действительно, $\omega = ck$; $\Omega = vK$, так как $c \gg v$, то $\omega \gg \Omega$. Тогда согласно (7.42) $\omega \approx \omega'$ и $k \approx k'$, то есть при взаимодействии с фононом частота и импульс фотона меняются незначительно. В соответствии с рис.7.7:

$$K \approx 2k \sin(\varphi/2). \quad (7.36)$$

Можно получить формулу, связывающую частоту поглощенного фонона с углом φ и частотой фотона, подобную формуле Комптона:

$$\Omega = vK \approx (2n\omega/c)k \sin(\varphi/2). \quad (7.37)$$

Малость величины v/c приводит к тому, что отношение Ω/ω также оказывается малым - при рассеянии фотонов на фононах относительное смещение частоты $\Delta\omega/\omega$ фотона оказывается такого же порядка и его трудно регистрировать экспериментально.

Рассеяние света (видимого диапазона) на фононах. Для наблюдения рассеяния света на фононах используют узкий пучок высокомономохроматического излучения. Под определенным углом φ регистрируют спектр рассеянного света; таким образом, фиксируются направления векторов $\mathbf{k}'$ и $\mathbf{k}$. В спектре рассеянного излучения помимо

главной интенсивной линии с частотой ω присутствуют линии, соответствующие процессам рождения и поглощения фотонов, смещенные на $\pm\Omega$ по частоте. Таким образом удастся независимо определять $\mathbf{k}'$ и $\mathbf{k}$, ω и ω' , а затем определять $\mathbf{K}$ и Ω и связь между ними. Поскольку для световых волн $\mathbf{k}'$ и $\mathbf{k}$ малы, то таким методом удастся исследовать фононы с малым $\mathbf{K}$ (длинноволновые фононы).

Рассеяние рентгеновских лучей на фононах. Этим методом удастся исследовать фононы с большим волновым вектором, поскольку для рентгеновских лучей $|\mathbf{k}|$ порядка зоны Бриллюэна. В этом случае также используют узкий пучок монохроматического рентгеновского излучения; под определенным углом регистрируют спектр рассеянного излучения; таким образом, фиксируются направления векторов $\mathbf{k}'$ и $\mathbf{k}$. В спектре рассеянного излучения вблизи главной интенсивной линии с частотой ω появятся слабые линии, слегка смещенные на $\pm\Omega$ по частоте, почти слившиеся с главной. Они соответствуют процессам рождения и поглощения фотонов. Поскольку смещение линий по частоте мало, то таким методом крайне трудно определять изменение частоты рассеянного фотона; точность определения Ω оказывается довольно низкой.

Рассеяние нейтронов на фононах. В настоящее время является самым информативным методом изучения фононов. В этом случае изменения как волнового вектора, так и энергии нейтрона могут быть довольно точно зарегистрированы. При рассеянии нейтронов справедливы соотношения, выражающие законы сохранения энергии и импульса:

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G} + \mathbf{K} \text{ и } (\hbar k')^2/2M_n = (\hbar k)^2/2M_n \pm \hbar\Omega. \quad (7.38)$$

В этих соотношениях M_n - масса нейтрона, $\mathbf{G}$ - вектор обратной решетки. Схема эксперимента представлена на рис. 7.8.

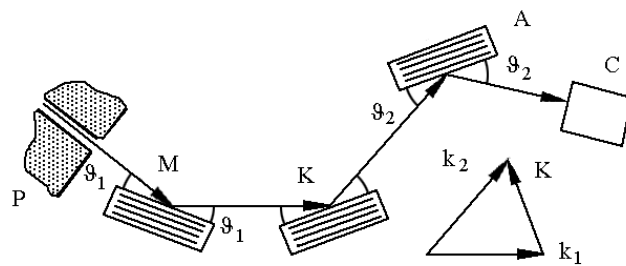


Рисунок 7.8 - Схема экспериментального определения энергии и импульса фонона при его взаимодействии с нейтронами

Пучок тепловых нейтронов, выходящий из ядерного реактора Р падает на монокристалл М - весьма совершенный монокристалл. От него в соответствии с законом Вульфа-Брегга интенсивно отражаются нейтроны с определенной длиной волны. Таким путем достигается монохроматизация пучка нейтронов и задание направления вектора $\mathbf{k}$. Этот пучок падает на изучаемый образец - монокристалл К. Рассеянный от него пучок нейтронов попадает на монокристалл-анализатор А, отражающий в соответствии с

законом Вульфа-Брегга нейтроны с определенной длиной волны в счетчик С. Использование анализатора позволяет получить спектр рассеянных нейтронов по модулю $\mathbf{k}'$ (и по их энергии) и, таким образом, измерить энергию рассеянных нейтронов. Затем по соотношениям (7.38) можно независимо определить энергию фонона Ω , импульс фонона $\mathbf{K}$ и зависимость Ω от $\mathbf{K}$, которую называют *дисперсионной зависимостью фонона*.

Данный метод хотя и является очень информативным, но требует больших затрат времени и использования мощных ядерных реакторов, поэтому подобные эксперименты проводятся только в нескольких крупных научных центрах, имеющих мощные (высокопоточные) ядерные реакторы.

Для изучения фоновых спектров можно использовать и рассеяние других частиц, например электронов, однако эти методы требуют как правило высокого вакуума в большой камере и уступают по разрешающей силе другим методам, например, рассеянию нейтронов. Изучают фоновые спектры также, используя рассеяние фононов (ультразвуковых волн) кристаллом, однако этот метод по информативности уступает другим.

Спектр КР большинства органических молекул состоит из линий, отвечающих деформационным и валентным колебаниям химических связей углерода (С) с другими элементами, как правило, водородом (Н), кислородом (О) и азотом (N), а также характеристическим колебаниям различных функциональных групп (гидроксильной -ОН, аминогруппы -NH₂ и т.д.). Эти линии проявляются в диапазоне от 600 см⁻¹ (валентные колебания одинарных С-С связей) до 3600 см⁻¹ (колебания гидроксильной -ОН группы). Кроме того, в спектрах органических молекул в диапазоне 250-400 см⁻¹ проявляются деформационные колебания алифатической цепи.

Спектры КР кристаллических решеток содержат линии, соответствующие рассеянию излучения на коллективных возбужденных состояниях решетки, которые в физике твердого тела рассматриваются как квазичастицы. Наиболее распространены КР-активные переходы с участием оптических и акустических фононов, плазмонов и магнонов.

Метод ИК-спектроскопии.

Этот метод анализа основан на записи инфракрасных спектров поглощения вещества. Поглощение веществом в области инфракрасного излучения происходит за счёт так колебаний атомов в молекулах. Переходы между различными колебательными состояниями в молекулах квантованы, благодаря чему поглощение в ИК-области имеет форму спектра, где каждому колебанию соответствует своя длина волны (см. рис. 7.9). Длина волны для каждого колебания зависит от того, какие атомы в нём участвуют, и мало зависит от их окружения. Следовательно каждой функциональной группе (С=О, О-Н, СН₂ и пр) соответствует набор

колебания с определёнными длинами волн. Однако, нельзя однозначно идентифицировать вещество с помощью метода ИК-спектроскопии, так как метод скорее позволяет выявить определённые функциональные группы, а не их количество в соединении и их способ связи друг с другом.

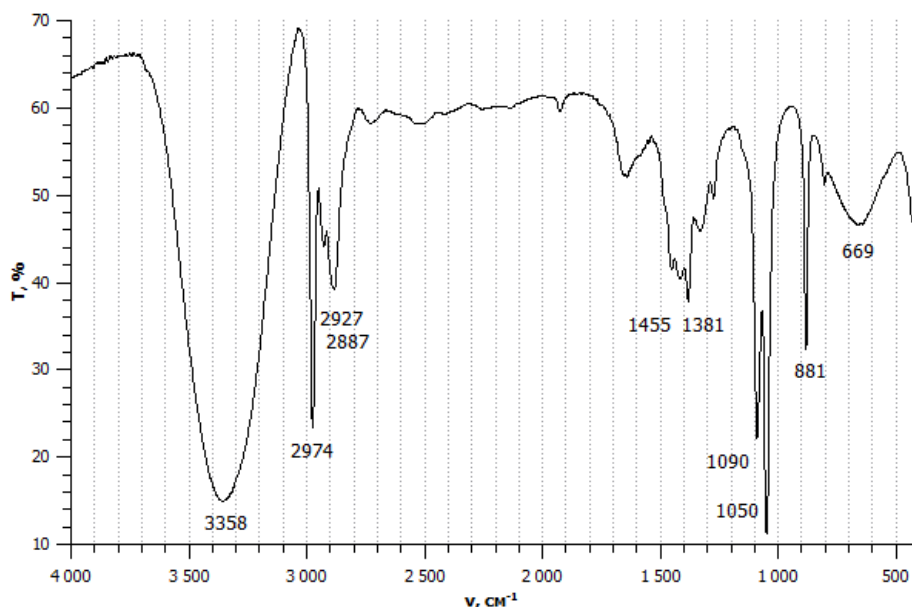


Рисунок 7.9 – ИК спектр этанола в пленке

В отличие от ИК спектра, в котором проявляются линии, отвечающие колебательным переходам с изменением дипольного момента, в спектре КР проявляются линии, отвечающие колебательным переходам с изменением поляризуемости молекулы. Таким образом, ИК и КР являются не исключающими, а взаимно дополняющими спектрометрическими методами.

Литература к лекции 7:

- 1) Зегря Г.Г., Перель В.И. Основы физики полупроводников. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. С. 52-89. (Глава 3).
- 2) Сущинский М.М. Комбинационное раасеяние света и строение вещества. – М.: Наука, 1981. С. 109-126 (Глава 7).

Лекция 8. Тепловые свойства твердых тел

Когда мы располагаем сведениями о дисперсионных кривых и плотности мод как функции от $\mathbf{k}$ и ω , для получения зависимости колебательной энергии кристалла от температуры удобнее воспользоваться представлениями о фононах. Пусть U – полная колебательная энергия кристалла. Тогда теплоемкость при постоянном объеме равна $C_V = (\partial U / \partial T)_V$. Энергию колебаний и теплоемкость решетки будем рассчитывать для единичного объема кристалла, то есть положим нормировочный объем равным единице: $V = L^3 = 1$. Чтобы вычислить полную энергию колебаний кристаллической решетки, нужно просуммировать среднюю энергию всех типов колебаний (всех состояний фононов):

$$U = \sum_{\alpha, \mathbf{k}} \varepsilon_{\alpha}(\mathbf{k}) n_{\alpha \mathbf{k}} = \sum_{\alpha, \mathbf{k}} \hbar \omega_{\alpha \mathbf{k}} n_{\alpha \mathbf{k}} = \sum_{\alpha, \mathbf{k}} \frac{\hbar \omega_{\alpha \mathbf{k}}}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_{\alpha \mathbf{k}}}{k_B T}\right) - 1} \quad (8.1)$$

Проще всего это сделать при высоких температурах, когда для частот всех колебаний выполняется неравенство $\hbar \omega_{\alpha \mathbf{k}} \ll k_B T$ (классический предел). Тогда средняя энергия, приходящаяся на каждое колебание, равна $k_B T$. Всего колебаний $3N$, для полной энергии E получаем

$$U = 3Nk_B T = \frac{3}{v_0} k_B T. \quad (8.2)$$

Так как N — это число примитивных ячеек кристалла в единице объема, то $N = 1/v_0$, где v_0 — объем примитивной ячейки. Теплоемкость решетки при высоких температурах постоянна (закон Дюлонга и Пти):

$$C_V = 3Nk_B. \quad (8.3)$$

При низких температурах расчет оказывается сложнее. Чтобы точно вычислить энергию решетки, то есть просуммировать (8.1), необходимо знать дисперсионные зависимости для всех ветвей колебаний. И даже при условии, что зависимости эти известны, аналитическое выражение для энергии получить практически невозможно. Поэтому для нахождения энергии и теплоемкости решетки применяют различные приближения.

8.1. Модель Эйнштейна [1]

Первый успех в этой области связан с именем Эйнштейна, который основывался на разработанной Планком квантовой теории излучения черного тела. Согласно этой теории квантовый осциллятор, колеблющийся с частотой $\nu = \omega/2\pi$, может находиться только в состояниях с энергией

$$E_n = n\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (8.4)$$

Вероятность пребывания в состоянии n равна

$$g_n = \exp(-E_n/k_B T). \quad (8.5)$$

Тогда средняя энергия этого осциллятора, находящегося в тепловом равновесии, определяется как

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n \exp(-E_n/k_B T)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-E_n/k_B T)}. \quad (8.6)$$

Несложные выкладки приводят к следующему результату для квантового гармонического осциллятора, колеблющегося с частотой ω :

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar \omega}{\exp(\hbar \omega/k_B T) - 1}. \quad (8.7)$$

Другой способ определения средней энергии состоит в вычислении среднего числа фононов, соответствующего при температурах T колебаниям решетки с угловой частотой ω :

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp(\hbar \omega/k_B T) - 1}. \quad (8.8)$$

Величины $\langle n \rangle$ называют числами заполнения данной моды.

Значения энергии стремятся к классическому пределу $k_B T$ при температурах гораздо выше $(\hbar \omega/k_B)$, но убывает существенно быстрее, чем $k_B T$, при низких температурах.

Для простоты Эйнштейн предположил, что кристалл с N атомами обладает $3N$ модами колебаний с одинаковой угловой частотой ω_E . Он использовал эту частоту в качестве подгоночного параметра для согласования своей модели теплоемкости с экспериментальными данными для твердых тел. Тогда, если каждой колебательной моде соответствует одна и та же энергия $\langle E \rangle$, определяемая выражением (8.7), общая колебательная энергия решетки равна

Тогда для полного вклада колебаний решетки в энергию кристалла получаем

$$U = 3lN \frac{\hbar \omega_E}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right) - 1}. \quad (8.8)$$

(без энергий нулевых колебаний, которая в модели Эйнштейна не учитывалась). Соответствующая теплоемкость при постоянном объеме равна

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3Nk_B F_E(\omega_E, T), \quad (8.9)$$

где F_E - функция Эйнштейна, равная

$$F_E(\omega_E, T) = \frac{\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)^2 \exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right) - 1\right]^2}. \quad (8.10)$$

Функция Эйнштейна стремится к единице при высоких температурах $k_B T \gg \hbar\omega_E$, что приводит к классическому результату для энергии (8.2) и закону Дюлонга и Пти для теплоемкости $C_V = 3Nk_B$. Однако при низких температурах $k_B T \ll \hbar\omega_E$, то есть при температурах значительно ниже характеристической температуры Эйнштейна, равной $T_E = \hbar\omega_E/k_B$ эта функция убывает экспоненциально:

$$F_E(\omega_E, T) \approx \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right) \approx \left(\frac{T_E}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{T_E}{T}\right), \quad (8.11)$$

$$C_V \approx 3N \frac{\hbar^2 \omega_E^2}{k_B T^2} \exp\left(-\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right).$$

Эйнштейн привел сопоставление результатов, полученных с помощью его модели с экспериментальными данными по температурной зависимости теплоемкости алмаза (рис.8.1).

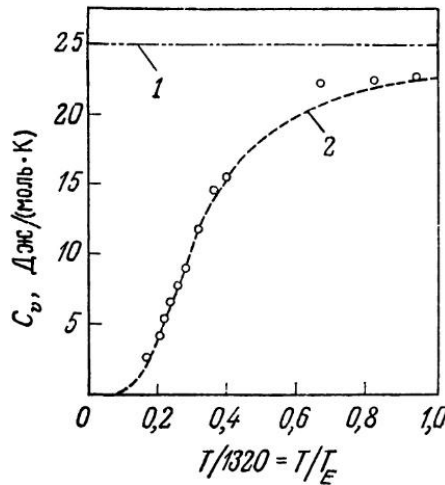


Рисунок 8.1 – Молярная теплоемкость алмаза. Для сравнения приведены прямая 1, построенная в соответствии с классическим законом Дюлонга и Пти, а также кривая 2, соответствующая модели Эйнштейна с характеристической температурой $T_E=1320$ К, которой отвечает угловая частота $\omega_E= 1.73 \cdot 10^{14}$ рад/с [Einstein A. – Ann.Physik, **22**, 180(1907)]

Несмотря на то, что согласие между теорией и экспериментом нельзя считать идеальным, модель Эйнштейна явилась значительным шагом вперед по сравнению с классической моделью. Характеристическая температура T_E использовалась в качестве подгоночного параметра для согласования теоретических и экспериментальных значений теплоемкости, привязка осуществлялась при одном значении температуры в

низкотемпературной области. Заметим, что параметр Эйнштейна T_E связан с универсальной угловой частотой ω_E , расположенной вблизи центра тяжести дисперсионных кривых для алмаза.

Модель Эйнштейна с физической точки зрения нереалистична, поскольку колебательные моды могут иметь одну и ту же частоту только в том случае, когда все атомы в кристалле совершают колебания независимым образом, что на самом деле не соответствует действительности. Другая, более правдоподобная модель, была предложена Дебаем. Модель Дебая для многих кристаллов дает лучшее согласие с экспериментальными данными по теплоемкости в области низких температур.

8.2. Модель Дебая [1]

Дебай, как и Эйнштейн, постулировал, что N атомов кристалла должны иметь $3N$ колебательных мод, причем каждая мода обладает энергией, описываемой выражением (8.7) и числом заполнения (8.8). Однако он заметил, что угловая частота ω моды должна зависеть от ее волнового вектора $\mathbf{k}$, причем должна существовать максимальная частота ω_m , такая, что полное число различных мод равно

$$3N = \int_0^{\omega_m} g(\omega) d\omega. \quad (8.12)$$

Эта же частота является верхним пределом интеграла, описывающего полную колебательную энергию:

$$U = \int_0^{\omega_m} \frac{(\hbar\omega)g(\omega)d\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}. \quad (8.13)$$

Дебай предложил выразить $g(\omega)$ через фазовую скорость $v = \omega/k$, положив ее равной скорости звука для всех колебательных мод. Тогда необходимо выбрать предел интегрирования ω_m таким образом, чтобы правая часть в (8.12) равнялась $3N$. Такая предельная частота записывается как ω_D – характеристическая частота Дебая. В окончательные выражения обычно вместо ω_D входит характеристическая температура Дебая, равная $\theta_D = \hbar\omega_D/k_B$ и через нее выражается теплопроводность.

Плотность состояний можно представить в виде:

$$g(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right), \omega \ll v_L/a \quad (8.14)$$

В дебаевской модели принимается, что $g(\omega) \approx (3\omega^2/2\pi^2 v_0^3)$, $0 < \omega < \omega_D$, и для всех колебательных мод. Параметры v_0 и ω_D связаны между собой:

$$(3N/V) = \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = \frac{\omega_D^3}{2\pi^2 v_0^3}. \quad (9.14)$$

Соответственно дебаевская температура, которая также является подгоночным параметром, теперь будет выражаться:

$$\theta_D = \hbar \omega_D / k_B = (\hbar v_0 / k_B) (6\pi^2 N/V)^{1/3}. \quad (9.15)$$

Чтобы лучше понять модель Дебая вспомним, что сфера радиусом k_D занимает такой же объем в k -пространстве, как и настоящая зона Бриллюэна. Таким образом, фононы, волновой вектор которых сравним с k_D , расположены вблизи границ зоны. При всех температурах, кроме высоких, число фононов с такой большой энергией и волновым вектором довольно мало.

Результирующая энергия колебаний решетки на единицу объема представляет собой:

$$U = \left(\frac{3\hbar}{2\pi^2 v_0^3} \right) \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^2 d\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}. \quad (9.16)$$

Переходя к безразмерной переменной $x = \hbar\omega/k_B T$ можно записать:

$$U = \left(\frac{9Nk_B T^4}{V\theta_D^3} \right) \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1}. \quad (9.17)$$

Выражение для теплоемкости:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{9Nk_B T^3}{V\theta_D^3} \right) \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}. \quad (9.18)$$

Согласно модели Дебая теплоемкость решетки при низких температурах характеризуется кубической зависимостью от температуры. Для иллюстрации на рисунке 8.2 приведено сравнение экспериментальной температурной зависимости теплоемкости, полученной для образца иттрия, с теоретической моделью Дебая.

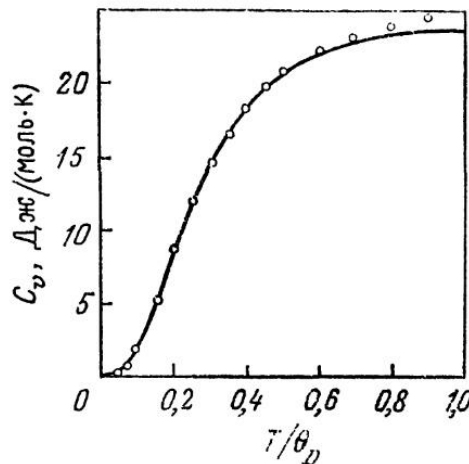


Рисунок 8.2 – Температурная зависимость молярной теплоемкости иттрия

(точки) [Jennings L.D. et al. – J.Chem.Phys., 33, 1849 (1960)] и трехмерная модель Дебая (сплошная линия). Температура по оси абсцисс нормирована на температуру Дебая $\theta_D = 200\text{K}$.

Температура Дебая

Как это ни удивительно, но понятие температуры Дебая используется во многих задачах физики твердого тела, в том числе и не связанных с теплоемкостью, поскольку величина ω_D в модели Дебая, естественно, оказывается сравнимой с угловыми частотами фононов, волновые векторы которых близки к границам зоны Бриллюэна. Эти фононы составляют большинство при температурах выше θ_D . Наоборот, при температурах значительно ниже дебаевской возбуждаются только те фононы, волновые вектора которых очень близки к центру зоны Бриллюэна и лежат достаточно далеко от ее границ. Поэтому такие явления, как теплопроводность существенно различны при температурах выше и ниже температуры Дебая.

Дебаевская температура играет в теории колебаний решетки такую же роль, какую температура Ферми играет в теории электронов в металлах: обе они представляют собой характерные температуры, отделяющие низкотемпературную область, где нужно пользоваться квантовой статистикой, от высокотемпературной области, где справедлива классическая статистическая механика. Выше температуры Дебая у большей части фононов длина волны имеет порядок нескольких межатомных расстояний. Однако при температурах значительно ниже дебаевской наиболее вероятная длина волны фонона имеет порядок $a\theta_D/T$ - несколько сотен и может тысяч межатомных расстояний.

Температура Дебая зависит от констант упругости, и, следовательно, от них зависит и температура, при которой выполняется сильное неравенство $T \ll \theta_D$. Кристаллы с сильным межатомным взаимодействием характеризуются большим значением θ_D . В таких кристаллах даже при небольшом охлаждении вымерзают все фононы, за исключением тех, длины волн которых очень велики по сравнению с размерами элементарной ячейки. В таблице 8.1 приведены значения характеристической температуры Дебая для некоторых типичных твердых тел.

Таблица 8.1 - Характеристические температуры Дебая для некоторых типичных твердых тел, определенные по результатам измерений упругих постоянных и теплоемкости

Кристалл	Структура	Скорость распространения упругих волн, м/с	θ_D , К, определенная по упругим постоянным	θ_D , К, определенная по теплоемкости при низких температурах
Натрий	ОЦК	2320	164	157
Медь	ГЦК	3880	365	342
Цинк	ГПУ	3400	307	316
Алюминий	ГЦК	5200	438	423
Свинец	ГЦК	1960	135	102
Никель	ГЦК	4650	446	427
Германий	Структура алмаза	3830	377	378
Кремний	Структура алмаза	6600	674	647
SiO ₂	Гексагональная	4650	602	470
NaCl	Структура каменной соли	3400	289	321
LiF	Структура каменной соли	5100	610	732
CaF ₂	Структура флюорита	5300	538	510

8.3. Теплопроводность [1]

Корпускулярный или фононный подход к рассмотрению колебаний решетки особенно удобен при изучении процессов с преобразованием энергии. Эти процессы включают процессы рождения и уничтожения фононов. Теплопроводность удобнее всего описывать на языке рассеяния фононов на других фононах, статических несовершенствах решетки или на электронах.

Решеточная теплопроводность и длина свободного пробега фононов

Тепловая энергия может передаваться в кристалле

- Фононами

- Фотонами
- Свободными электронами (или дырками)
- Электронно-дырочными парами
- Экситонами (связанными электронно-дырочными парами)

Электронная компонента теплопроводности в металлах обычно является доминирующей. Однако в неметаллических кристаллах большая часть теплового потока переносится колебаниями решетки. Рассмотрим поток фононов, который возникает при наличии в кристалле градиента температур.

Вспомним, что при температуре T количество возбуждаемых фононов с волновым вектором $\mathbf{k}$ и угловой частотой ω_k равно

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_k/k_B T) - 1}. \quad (8.19)$$

В условиях теплового равновесия, если нет температурных градиентов, $\langle n_k \rangle = \langle n_{-k} \rangle$, то есть существует полное равенство фононных потоков в любых двух взаимно противоположных направлениях. Таким образом, общий тепловой поток равен нулю.

Когда имеется температурный градиент ∇T , теплопроводность κ_l можно выразить через ∇T и скорость потока энергии через единичную площадку, перпендикулярную градиенту температуры:

$$Q = -\kappa_l \nabla T. \quad (8.20)$$

Эту теплопроводность можно выразить через микроскопические характеристики фононов, воспользовавшись аналогией между проводимостью фононного газа и обычного молекулярного газа. Выражение для теплопроводности в рамках кинетической теории газов для простейшего случая, когда все частицы имеют одинаковые скорости (при температурах много ниже температуры Дебая), записывается в виде:

$$\kappa_l = \frac{1}{3} C_V v_0 L. \quad (8.21)$$

Здесь C_V – теплоемкость решетки для единицы объема, которая является мерой плотности фононов, v_0 – скорость фононов (скорость звука), а L – средняя длина свободного пробега фононов. Длина пути, проходимого фононом с момента его рождения до момента уничтожения или иного превращения, часто сильно зависит от его энергии. Она может быть довольно большой для фононов малых энергий, но становится весьма малой для фононов, энергия которых превышает пороговую энергию процессов переброса $k_0 \theta_u$. Тем не менее для любого распределения фононов всегда можно определить среднюю длину свободного пробега L с помощью выражения (8.21).

Для температур вблизи точки плавления длина свободного пробега может уменьшиться до 6-10 атомных расстояний. При очень низких температурах она может достигать 1 мм. Общий вид температурной зависимости длины свободного пробега и соответствующая зависимость теплопроводности показаны на рисунке 8.3. Мы должны установить, как себя ведет $\Lambda(T)$, чтобы понять поведение теплопроводности.

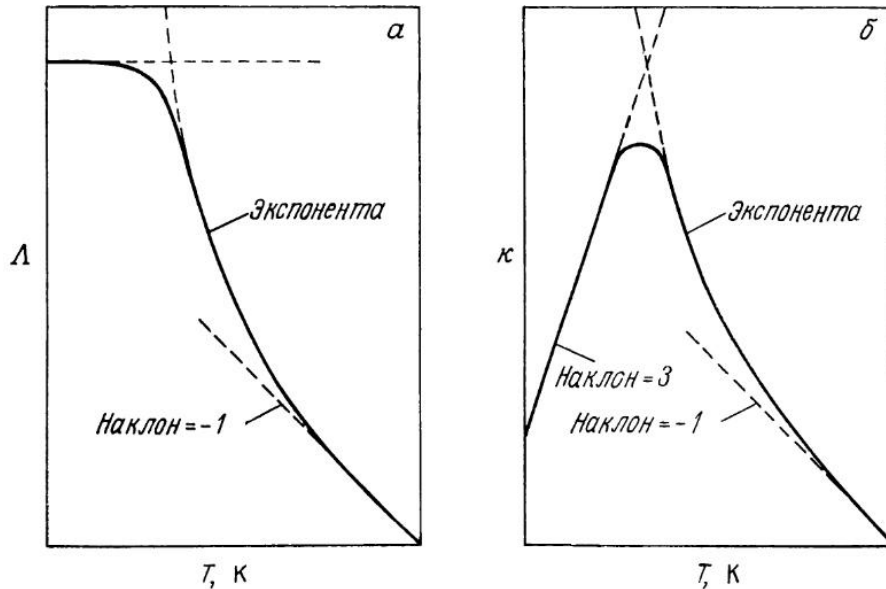


Рисунок 8.3 – Типичные кривые зависимости средней длины свободного пробега фонана Λ и фоновой теплопроводности от температуры в двойном логарифмическом масштабе. Увеличение средней длины свободного пробега при понижении температуры, связанное с уменьшением вероятности процессов переброса (и-процессов), прекращается, когда существенным становится рассеяние фононов на дефектах кристаллической решетки и поверхности кристалла

Мы должны установить, как себя ведет $\Lambda(T)$, чтобы понять поведение теплопроводности.

Ангармонические эффекты

Если бы закон Гука в твердых телах выполнялся строго и энергии. Атома в положении r можно было бы представить в виде: $E(r) = E(r_0) + A(r - r_0)^2$, то в идеальном кристалле бесконечных размеров взаимодействия фононов стали бы невозможными, а длина их свободного пробега стала бы бесконечной. В такой ситуации установление теплового равновесия в системе неравновесных фононов было бы невозможно. Однако в действительности энергия должна быть записана в виде:

$$E(r) = E(r_0) + A(r - r_0)^2 + B(r - r_0)^3 + \dots + \dots \quad (8.22)$$

Ангармонические члены порядка выше второго обуславливают взаимодействие фононов и, следовательно, ограничивают их длину свободного пробега. Заметим, что при достаточно высоких температурах

величина λ должна меняться как T^{-1} , поскольку при температурах выше дебаевской число возбужденных фононов пропорционально T . При этом теплопроводность будет обладать той же температурной зависимостью, так как теплоемкость практически не зависит от температуры в рассматриваемой области температур. При рассмотрении более низких температур для объяснения поведения λ нужно учитывать два различных типа фонон-фононного взаимодействия: нормальные процессы и процессы переброса, возникающие при столкновении двух фононов. В случае нормальных процессов, или N-процессов, направление потока энергии не меняется, соответственно такие процессы не дают вклада в тепловое сопротивление. В случае процессов переброса, или U-процессов, для фононов выполняется закон сохранения энергии, и волновые векторы связаны соотношением $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{G}$, где $\mathbf{G}$ – вектор обратной решетки. Интересной особенностью U-процессов является то, что они изменяют не только импульс, но и направление потока энергии, тем самым образуют тепловое сопротивление потоку фононов и обеспечивают установление теплового равновесия в фононном распределении. Было показано, что средняя длина свободного пробега, определяемая U-процессами, при высоких температурах меняется как T^{-1} , как было предсказано ранее. При низких температурах вероятность U-процессов будет уменьшаться как $\exp(-\theta_u/T)$, где параметр θ_u по величине сравним с $\theta_D/2$.

Рассеяние фононов, обусловленное дефектами

Кроме рассеяния фононов на фононах, они могут рассеиваться также на:

- точечных дефектах;
- линейных дефектах;
- границах зерен в поликристаллах и внешних поверхностях монокристаллов;
- разупорядоченных сплавах;
- случайном распределении различных изотопов химических элементов.

Рассеяние на всех этих дефектах может привести к изменению энергии фононов и их квазиимпульса. Так, в кристаллах плохого качества величина длины свободного пробега остается малой при всех температурах.

На рисунке 8.3 показано, что при низких температурах устанавливается некоторое постоянное значение λ , зависящее от распределения дефектов. Поскольку в этом диапазоне температур теплоемкость C_V изменяется пропорционально T^3 (закон Дебая), следовательно, теплопроводность также будет пропорциональна T^3 , следует отметить, что эта зависимость выполняется для тех температур, для которых U-процессы не эффективны по сравнению с другими механизмами рассеяния.

Литература к лекции 8:

- 1) Дж Блейкмор. Физика твердого тела. //Мир. - 1988. Глава 2.
- 2) Зегря Г. Г., Перель В. И. Основы физики полупроводников //М.: Физматлит. – 2009. – 69-74 стр.
- 3) Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Том 2. – 1979. Глава 23.

Лекция 9. Общие представления о дефектах в кристаллах

Искажения решётки, связанные с тепловыми колебаниями, также как и упругие деформации, отличающие реальный кристалл от идеального, не относят к несовершенствам. Таким образом, следует различать идеальный кристалл, являющийся застывшей схемой, в которой неподвижные атомы образуют правильную систему точек, и реальный несовершенный кристалл, содержащий точечные, линейные, плоскостные дефекты или один из этих видов дефектов. Из-за дефектов в несовершенном кристалле расположение точек, вблизи которых колеблются атомы, не соответствует правильной системе точек в идеальном кристалле. Многие важные свойства твердых тел обуславливаются дефектами так же, как строением и свойствами первичного (идеального) кристалла. Проводимость полупроводников, окраска и люминесценция кристаллов зачастую связаны с наличием примесей. Также процессы диффузии, механические и пластические свойства твердых тел обычно обуславливаются дефектами структуры.

9.1. Классификация дефектов кристаллической решетки

Дефекты кристаллического строения можно разделить на типы по геометрическим признакам:

- точечные;
- линейные;
- плоскостные.

К **точечным дефектам** относятся химически инородные примеси, вакансии и атомы внедрения. **Вакансии** – это узлы кристаллической решетки, в которых нет частиц (атомов, ионов); **атомы внедрения** – это лишние атомы, не находящиеся в узлах решетки. Точечные дефекты являются весьма локализованными и характеризуются тем, что искажения решетки сосредоточены в окрестности одного узла.

Линейные дефекты малы (имеют атомные размеры) в двух измерениях, а в третьем они значительно больше размера, который может быть соизмерим с длиной кристалла. К линейным дефектам относятся дислокации (скольжение и двойникование), дисклинации, цепочки вакансий и межузельных атомов. Различают **краевые** и **винтовые** дислокации (рис. 9.1).

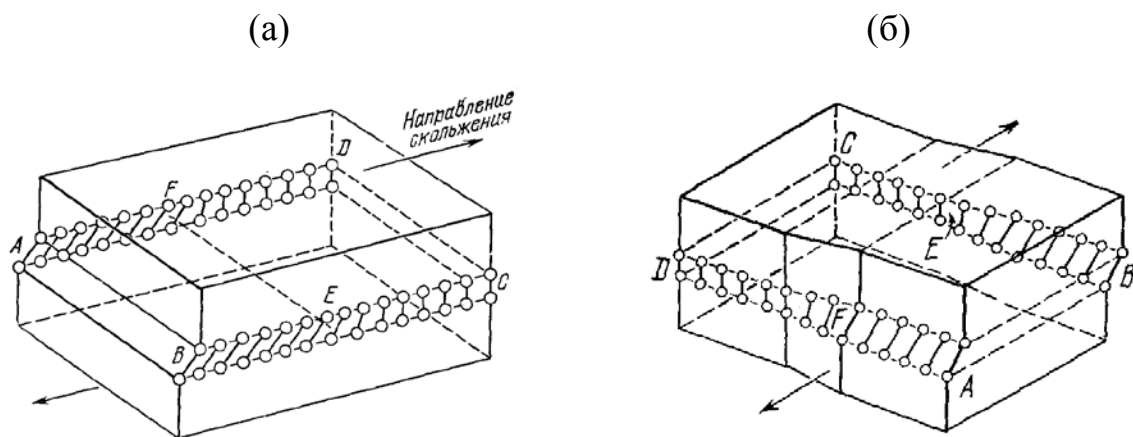


Рисунок 9.1 – (а) краевая дислокация в плоскости скольжения ABCD; (б) винтовая дислокация, участок ABEF плоскости скольжения смещается в направлении, параллельном линии дислокации EF [1]

Простая краевая дислокация неограниченно простирается в плоскости скольжения в направлении, нормальном к направлению скольжения. Винтовая дислокация указывает границу между смещенной и несмещенной частями кристалла. Граница на этот раз располагается параллельно направлению скольжения, а не перпендикулярно ему, как в случае краевых дислокаций. Произвольную дислокацию можно считать состоящей из отрезков, имеющих краевую и винтовую компоненты. Бюргерс показал, что линейную систему дислокаций в кристалле можно описать, исходя из схемы на рис. 9.2.

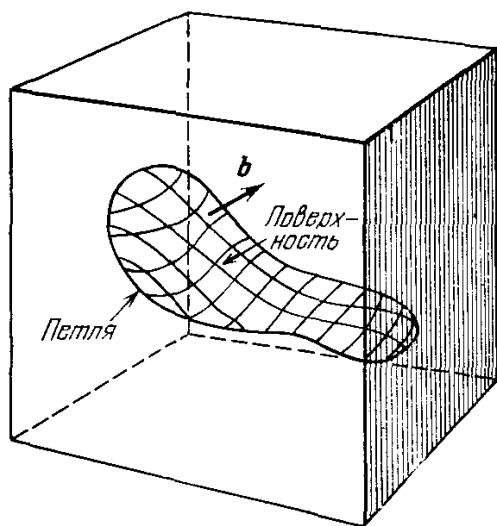


Рисунок 9.2 – Схема метода образования дислокационной петли в сплошной среде по Зейтцу. Петля представляет собой замкнутую пространственную кривую, расположенную внутри блока. Среда рассечена поверхностью, опирающейся на эту кривую. Вещество по одну сторону поверхности смещается относительно вещества по другую сторону поверхности на длину вектора $\mathbf{b}$, который произвольным образом ориентирован относительно поверхности. Для осуществления смещения

требуются силы, после этого для сохранения непрерывности необходимо добавить или убрать материал. Затем производится «склеивание». После снятия приложенного напряжения, удерживающего края надреза в смещенном положении, устанавливается некоторое равновесное поле напряжений [1]

Рассмотрим внутри кристалла произвольную замкнутую кривую или незамкнутую кривую, оба конца которой выходят на поверхность кристалла:

- 1) Произведем сечение кристалла некоторой простой поверхностью, опирающейся на эту кривую;
- 2) Сместим вещество, находящееся по одну сторону поверхности, на вектор **b** (*вектор Бюргерса*) относительно вещества, находящегося по другую сторону;
- 3) В областях, где вектор **b** не параллелен секущей поверхности, это относительное смещение должно приводить либо к образованию зазора, либо к перекрытию областей, образовавшихся после смещения;
- 4) После этого производится «склеивание» сторон разреза, при этом в кристалле сохраняются деформации, отвечающие новому состоянию равновесия.

Полученное распределение деформаций будет давать картину линий дислокаций, характеризуемую граничной кривой и вектором Бюргерса. Для винтовой дислокации он параллелен линии дислокации, для краевой – перпендикулярен и лежит в плоскости скольжения.

Плоскостные (поверхностные и объемные) дефекты – сравнительно крупные дефекты, состоящие из большого числа атомов. Они могут образоваться на первоначальных стадиях возникновения новой кристаллической структуры внутри существующего кристалла. Поверхность кристалла является самым очевидным примером поверхностного дефекта. Известно, что вблизи поверхности кристалла нарушается в некоторой степени периодическое расположение атомов. Из-за этого поверхностный слой находится в напряженном состоянии и обладает некоторой поверхностной энергией. Примером плоскостных дефектов также являются границы зерен в поликристаллическом веществе. Границы зерен кристалла с нарушенной кристаллической решеткой находятся обычно в напряженном состоянии. Вдоль границ зерен быстрее проходит диффузия атомов, и, в частности, атомов газов, способных вызывать нежелательные химические реакции с атомами кристалла. Вследствие этого ухудшается коррозионная стойкость материалов. Продукты реакций частиц исходного кристалла и диффундирующих атомов будут дополнительно искажать кристаллическую решетку вблизи границ зерен, что повышает вероятность разлома кристалла вдоль границ его зерен и его хрупкость.

9.2. Точечные дефекты

Точечные дефекты могут быть *собственными* (структурными) и *примесными*. К элементарным собственным дефектам относят вакансии и межузельные атомы, к примесным — атомы примеси, растворенной по способу замещения или внедрения (рис. 9.3).

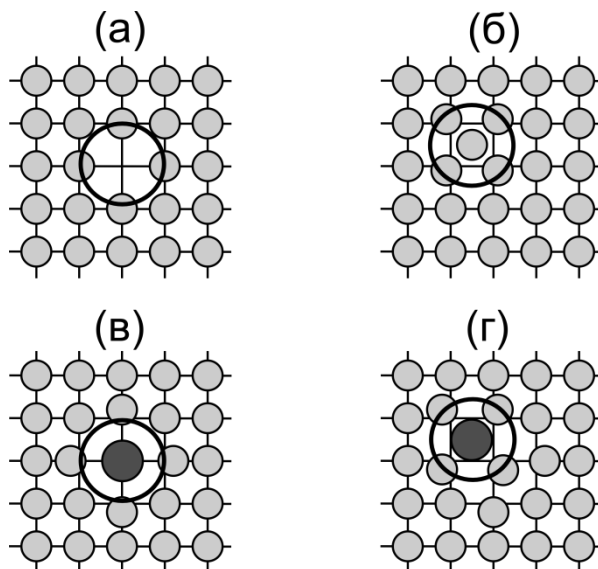


Рисунок 9.3 – Точечные дефекты: (а) вакансия, (б) атом внедрения, (в) примесный атом замещения, (г) примесный атом внедрения

Вакансия является дефектом кристаллической решетки, который представляет собой узел решетки, в котором отсутствует атом. **Межузельный атом** — собственный атом, находящийся между атомами, которые расположены в узлах кристаллической решетки. Вакансии и атомы замещения могут находиться в любых узлах решетки. Межузельные атомы и примесные атомы внедрения, расположенные между атомами основного материала, размещаются не в любом междоузлии, а преимущественно в таких местах, где для них имеется больше свободного пространства. Размеры и расположение этих пустот можно определить, если рассматривать атомы как жесткие сферы.

В состоянии теплового равновесия в кристалле всегда присутствует некоторое количество вакансий, так как энтропия возрастает при уменьшении упорядоченности в структуре. Вакансии образуются в результате флуктуаций энергии при хаотичном тепловом движении атомов, при пластической деформации, при ядерном облучении металлов, а также при других процессах.

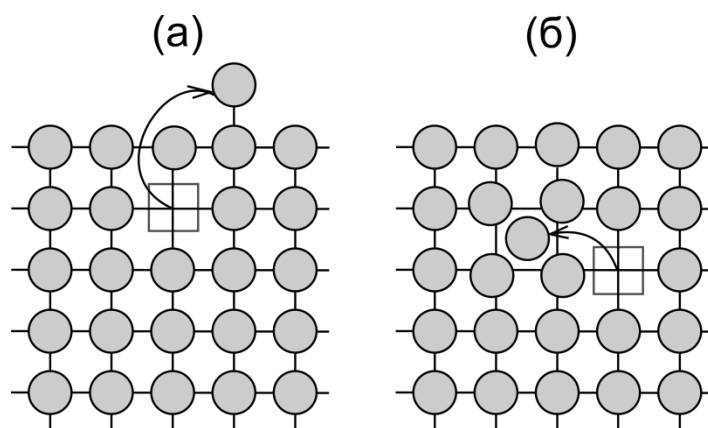


Рисунок 9.4 – Образование вакансий по механизму Шоттки (а) и по Френкелю (б)

Тепловые вакансии образуются по механизму Шоттки: атом поверхностного слоя, приобретая избыток энергии от соседей, испаряется из кристалла или, что еще легче, переходит в адсорбционный слой (рисунок 9.4 (а)). В последнем случае не происходит полного разрыва всех межатомных связей. Через некоторое время на место ушедшего атома поверхностного слоя переходит соседний атом из более глубокого слоя и т. д. Таким путем образуется вакансия, переходящая вглубь кристалла. Источниками тепловых вакансий являются свободные поверхности кристалла, пустоты и трещины внутри него, границы зерен и дислокации. Равновесная концентрация таких вакансий уменьшается с уменьшением температуры. В металлах с плотноупакованными структурами относительное количество вакансий при температурах, близких к температурам плавления, имеет порядок 10^{-3} - 10^{-4} . Однако в некоторых сплавах, например, в карбидах переходных металлов (TiC), относительная концентрация вакансий может достигать 50%. В ионных кристаллах положительных и отрицательных вакансий обычно содержится равное количество.

Другим типом вакансионного дефекта является дефект по Френкелю (рисунок 9.4 (б)), который представляет собой атом, перемещенный в междоузлие. При облучении металлов частицами с большой энергией атомы выбиваются из узлов решетки, в результате чего образуется френкелевская пара — межузельный атом и вакансия.

Образование дефектов по Шоттки понижает плотность кристалла из-за увеличения его объема при постоянной массе. Образование дефектов по Френкелю не изменяет объема кристалла, и поэтому плотность остается неизменной.

Свободные поверхности, границы зерен и дислокации служат источниками вакансий, пока кристалл еще не насыщен ими. Если же кристалл пересыщен вакансиями, например при закалке, то эти источники могут действовать как стоки — места, куда мигрируют (стекают) вакансии и где они исчезают. Вакансия и межузельный атом могут аннигилировать при

встрече. Но такая рекомбинация дефектов происходит крайне редко, так как очень мала концентрация межузельных атомов (исключение — облученные металлы, содержащие большое количество межузельных атомов).

Искажение решетки вокруг точечных дефектов

Вокруг пустого узла или межузельного атома решетка искажена. Точечный дефект можно рассматривать в первом приближении как центр сжатия или расширения в упругой среде. Из математической теории упругого поля в непрерывной среде следует, что напряжения и деформации вокруг такого центра убывают обратно пропорционально третьей степени расстояния от него. Упругая деформация, вызванная точечным дефектом, должна распространяться от него до самой поверхности кристалла. Но только на расстоянии одного—двух атомных диаметров от центра дефекта создаются заметные смещения. Эта область называется ядро дефекта. Расположение атомов в ядре нельзя описать, исходя из теории упругости, которая оперирует понятиями сплошной среды и не учитывает дискретного атомного строения металла.

Учет сил межатомного взаимодействия приводит к следующим результатам, которые не очевидны при простом рассмотрении, например, вакансий как центров сжатия. В ГЦК решетке вокруг вакансии ближайшие соседи смещены в ее сторону. Второй слой атомов смещен по направлению от вакансии (рисунок 9.3).

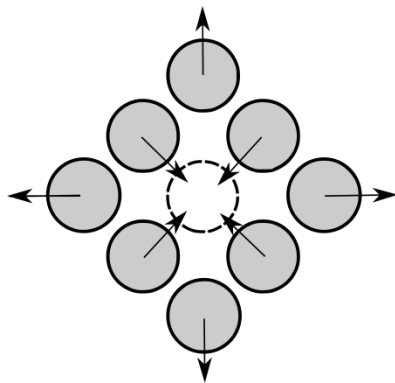


Рисунок 9.5 – Направления смещения атомов вокруг вакансии в плоскости $\{100\}$ ГЦК решетки

На рисунке 9.5 показано расположение атомов в плоскости куба (100) вокруг вакансии (пунктирный круг) в центре грани кубической ячейки (атомы не смещены, так как место будущей вакансии пока еще заполнено). Атомы первого слоя находятся по отношению к вакантному узлу на направлениях $[110]$, а атомы второго слоя — на направлениях $[100]$. Направления смещения атомов обоих слоев указаны стрелками. Таким образом, поле смещений сильно анизотропно — по разным направлениям смещения имеют разный знак и разную величину.

В ГЦК решетке расчетная величина смещения атомов первой координационной сферы, направленного в сторону вакансии, составляет около 2 % межатомного расстояния, а величина смещения в противоположном направлении атомов второй координационной сферы на порядок меньше. В плотнейшей упаковке, какой является ГЦК кристалл, смещение атомов первой координационной сферы в сторону вакансии быстро тормозится их взаимным отталкиванием. Расчеты показывают, что эти смещения в ОЦК решетке в несколько раз больше, но все равно не превышают 10 % межатомного расстояния.

Из приведенных данных видно, что вокруг вакансий смещения соседних атомов очень невелики и составляют доли межатомного расстояния. Естественно, что вокруг межузельного атома в плотной упаковке смещение соседей больше, чем вокруг вакансий.

Быстрое затухание атомных смещений при удалении от точечного дефекта означает, что межатомные силы являются силами близкодействия, резко падающими при увеличении расстояния. Поскольку вакансия стремится стянуть решетку вокруг себя, то ее следует рассматривать как центр всестороннего растяжения. Межузельный атом — это центр напряжений сжатия.

9.3. Отклонение в распределении электронных зарядов [2]

Структурные точечные дефекты, как правило, вызывают отклонения в распределении электронных зарядов от распределения, соответствующего идеальному, периодическому кристаллу. Эти отклонения называют электронными дефектами твердого тела.

Если разрешенные энергетические состояния электронов и дырок, обусловленных наличием дефектов, располагаются в запрещенных участках энергетического спектра электронов основного вещества, то оптические и электрические свойства материалов существенно изменяются: переходы между такими состояниями, а также переходы между ними и состояниями в зонах приводят к появлению новых полос поглощения и люминесценции, то есть дефекты выступают в качестве центров окраски и люминесценции.

Комплексы точечных дефектов, обладающие собственной частотой поглощения света и вследствие этого изменяющие окраску кристалла называются ***центрами окраски***. Впервые понятие центров окраски было введено для щелочно-галогидных кристаллов. Чистые щелочно-галогидные кристаллы прозрачны в видимой области спектра. Окраска кристалла может быть вызвана несколькими способами:

- 1) введением химических примесей;

- 2) введением избыточного по сравнению со стехиометрическим составом количества ионов металла;
- 3) облучением рентгеновскими и γ -лучами, бомбардировкой нейтронами и электронами;
- 4) электролизом.

Простейший из центров окраски ***F-центр*** образуется в результате захвата электрона одиночной анионной вакансией (***электронный центр окраски***). Электроны поставляются либо избыточными атомами одного из компонентов, которые вводятся в образец путем нагрева в избыточных парах этого компонента, либо они появляются в результате облучении образца рентгеновскими лучами.

Наряду с электронами, на дефектах решетки могут локализоваться дырки. Вследствие этого, наряду с электронными, выделяют еще и ***дырочные*** центры поглощения. Электронные центры могут при известных условиях отдать избыточный электрон, а дырочные - принять, следовательно, электронные центры являются донорами электронов, а дырочные - акцепторами.

Центром люминесценции называют такой дефект, в котором при переходе его электронной или колебательной подсистемы из возбужденного состояния в основное энергия выделяется в виде фотона. В принципе, все центры окраски, в которых поглощение обусловлено электронными переходами, могут быть центрами люминесценции, так как переходы с возбужденного уровня на основной (люминесценция) разрешены в той же мере, что и с основного уровня на возбужденный (поглощение). Отсутствие люминесценции при электронных переходах в некоторых центрах окраски обусловлено внутрицентровым и/или внецентровым тушением.

Возникновение люминесценции при переходе возбужденной колебательной системы дефекта в основное состояние более редкое явление. Его удастся наблюдать только в случаях изолированных, как правило, примесных дефектов, для которых частоты локальных колебаний достаточно далеко сдвинуты относительно частот разрешенных колебаний атомов основного вещества. В остальных случаях энергия возбужденного локального колебания эффективно передается колебаниям атомов основного вещества фононам.

Под термином ***"парамагнитные центры"*** обычно подразумеваются локальные состояния в твердом теле, дающие сигналы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). ЭПР - резонансное поглощение энергии радиочастотного поля в веществах, содержащих парамагнитные частицы (например, слабо связанные электроны), при наложении статического электромагнитного поля. Основной вклад в ЭПР дают неспаренные спины

локализованных электронов. Наличие таких электронов в конденсированном состоянии вещества из-за большой их склонности к спариванию маловероятно.

9.4. Термодинамика точечных дефектов

Реальные кристаллы в основном не имеют идеальной структуры и содержат различного рода дефекты, так как наличие конечной концентрации дефектов может снизить полную энергию кристалла: с одной стороны, образование дефекта в структуре требует затраты энергии, то есть приведет к увеличению энтальпии системы ΔH , в то же время, с увеличением концентрации дефектов возрастает слагаемое $T\Delta S$, где ΔS - энтропия системы. Соответственно, полная энергия кристалла (энергия Гиббса), равная $G = H - TS$, будет иметь минимум при конечной концентрации дефектов в кристалле (см. рисунок 9.4).

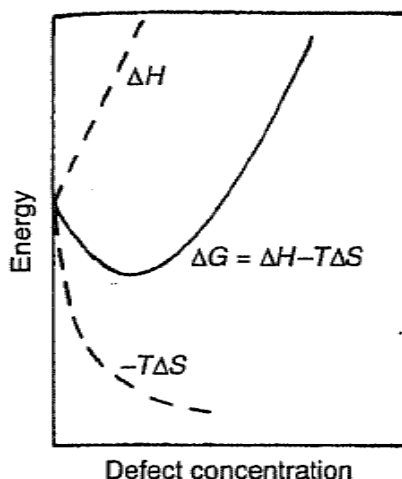


Рисунок 9.4 – Схематическое изображение изменения энергии кристалла с ростом концентрации дефектов в нем.

Конечная концентрация дефектов, соответствующая минимуму полной энергии кристалла, определяется термодинамически. Если энтропия, вызванная дефектами, будет слишком большой, то полная энергия кристалла будет соответствовать минимальной энергии идеального кристалла, и в этом случае дефекты могут присутствовать в такой структуре только как метастабильные состояния.

Предположим, что кристалл состоит из N атомов и n вакансий, случайно распределенных по узлам решетки. Тогда приращение энтропии записывается в виде:

$$\Delta S = k_0 \ln \left[\frac{N!}{(N-n)! n!} \right].$$

Используя приближенную формулу Стирлинга для факториала, получаем

$$\Delta S = k_0[N \ln(N) - (N - n) \ln(N - n) - n \ln(n)].$$

При возникновении вакансий свободная энергия изменится на величину

$$\Delta G = nH - T\Delta S = nH - k_0[N \ln(N) - (N - n) \ln(N - n) - n \ln(n)].$$

Термодинамически наиболее вероятным значением n является такое, для которого производная $\partial \Delta G / \partial n$ равна нулю. Из уравнения для изменения свободной энергии следует, что это условие выполняется, когда

$$n/(N - n) = \exp(-H/k_0T).$$

Таким образом, для любых реальных значений плотности собственных дефектов их концентрация является экспоненциальной функцией обратной температуры.

Аналогичные выражения можно получить и для равновесных концентраций других точечных дефектов. В общем случае минимизация функционала свободной энергии ΔG должна проводиться для сочетаний дефектов различных типов с разными энергиями активации.

Литература к лекции 9:

- 1) Киттель Ч. Введение в физику твердого тела: Пер. с англ. М.: Наука, Физматлит, 1978. Глава 19.
- 2) Аникина В.И. Основы кристаллографии и дефекты кристаллического строения. - Красноярск: ФГОУ ВПО «СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ», 2007. - С. 86-98.
- 3) Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Том 2. – 1979. Глава 30.
- 4) Elliott S. The physics and chemistry of solids. – Wiley, 1998. Chapter 3.

Миссия университета – генерация передовых знаний, внедрение инновационных разработок и подготовка элитных кадров, способных действовать в условиях быстро меняющегося мира и обеспечивать опережающее развитие науки, технологий и других областей для содействия решению актуальных задач.

КАФЕДРА ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И СОВРЕМЕННОГО ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

Кафедра основана в 2002 году под названием «Оптическая физика и современное естествознание» (ОФиСЕ) в составе факультета «Фотоники и оптоинформатики». Первым заведующим кафедрой был избран М.Н. Либенсон, возглавлявший лабораторию «Фотофизика поверхности» в Государственном оптическом институте (ГОИ) им. С.И. Вавилова.

В 2004 – 2006 гг. кафедру возглавлял доктор тех. наук, профессор А.И. Степанов, а с 2006 г. ею руководит доктор физ.-мат. наук, профессор А.В. Федоров, который одновременно возглавляет Центр «Оптические информационные технологии» (ЦИОТ) в составе Университета ИТМО.

Организация учебного процесса началась с аспирантуры, т.е. с выстраивания образовательной цепочки сверху вниз. В 2006 году первые аспиранты кафедры ОФиСЕ успешно защитили кандидатские диссертации, к настоящему времени на кафедре защищено 17 кандидатских диссертаций. В 2006 году началась разработка магистерской образовательной программы «Оптика наноструктур», по которой с 2008 года стала обучаться первая группа студентов. В 2012 году кафедрой была разработана еще одна магистерская образовательная программа «Физика наноструктур».

Образовательные программы бакалавриата и магистратуры кафедры ОФиСЕ сориентированы на актуальные потребности предприятий и организации высокотехнологичных направлений экономики в специалистах, а также учитывают новейшие достижения и тенденции развития нанотехнологий, фотоники и оптоинформатики.

В настоящее время на кафедре преподают: профессора: А.В. Баранов, Т.А. Вартанян, В.Г. Маслов, Е.Ю. Перлин, А.В. Федоров; доценты: Л.П. Амосова, Г.Н. Виноградова, А.В. Иванов, М.Ю. Леонов, В.Л. Комолов, Е.А. Коншина, А.О. Орлова, П.С. Парфёнов, А.А. Старовойтов, Е.В. Ушакова.

Ушакова Елена Владимировна

**Введение в физику твердого тела:
конспект лекций
для профиля «Оптика наноструктур»**

Учебное пособие

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49