

Міністерство освіти і науки України  
Кіровоградський державний педагогічний університет  
імені Володимира Винниченка

***ПОДОПРИГОРА Н.В., САДОВИЙ М.І., ТРИФОНОВА О.М.***

# ***Фізика твердого тіла***

*навчальний посібник*

Кіровоград – 2013

УДК 53.01/.09:[538.9+539.2]  
ББК 22.31  
П 44

*Рекомендовано методичною радою Кіровоградського державного педагогічного університету імені Володимира Винниченка як навчальний посібник для студентів фізичних спеціальностей педагогічних університетів*  
(Протокол № 1 від 29.08.2013 р.)

П 44

**Подопригора Н.В.** Фізика твердого тіла : навчальний посібник для студентів фізичних спеціальностей педагогічних університетів / Подопригора Н.В., Садовий М.І., Трифонова О.М. – Кіровоград : РВВ КДПУ ім. В. Винниченка, 2013. –413с.

**Рецензенти:** д.пед.н., проф., **Вовкотруб Віктор Павлович**, завідувач кафедри фізики та методики її викладання Кіровоградського державного педагогічного університету імені Володимира Винниченка;

д.пед.н., проф., **Сусь Богдан Арсентійович**, професор кафедри загальної і теоретичної фізики Національного технічного університету України «КПІ»;

д.пед.н., проф., **Коновал Олександр Андрійович**, завідувач кафедри фізики та методики її навчання Криворізького педагогічного інституту Державного вищого навчального закладу «Криворізький національний університет».

У посібнику представлені основні поняття структурної кристалології: симетрії в кристалах; агрегатні, конденсовані, впорядковані та неупорядковані, метастабільні і стійкі стани речовини; теорія міжатомних і міжмолекулярних зв'язків, принципи побудови конденсованих систем. Розглянуті основні математичні моделі динаміки кристалічних ґрат; квантова теорія теплоємності твердого тіла у моделях Ейнштейна і Дебая; елементи зонної теорії твердих тіл щодо аналізу електромагнітних властивостей металів, напівпровідників і діелектриків, магнітні властивості речовини, надпровідність, плазмовий стан речовини; кінетичні явища в кристалах; теоретичні основи та застосування оптичних квантових генераторів. Досить широко представлені різноманітні математичні методи фізики, застосовні для опису поведінки класичних і квантових систем щодо аналізу властивостей твердих тіл на основі математичних моделей його структурних одиниць. Матеріал доповнено значною кількістю задач за відповідними темами, задачі систематизовані у вигляді практикуму з їх розв'язку.

Пропонований курс узгоджений із освітньо-професійною та навчальною програмами дисципліни «Фізика твердого тіла» підготовки магістрів: Галузь: 0402 Фізико-математичні науки. Спеціальність: 8.04020301 Фізика\*, відповідно до галузевого стандарту педагогічної освіти.

Для студентів, аспірантів і викладачів педагогічних університетів.

УДК 53.01/.09:[538.9+539.2]  
ББК 22.31

ISBN \_\_\_\_\_

© Н.В. Подопригора, М.І. Садовий,  
О.М. Трифонова, 20013

## З М І С Т

<i>Передмова</i>	7
<b>1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ФІЗИКИ ТВЕРДОГО ТІЛА</b>	<b>10</b>
1.1. Поняття симетрії в кристалах	10
1.2. Агрегатні стани речовини	12
1.3. Конденсовані стани	14
1.4. Невпорядкований та впорядкований стани	14
1.5. Метастабільний та стійкий стани	16
1.6. Дальній та ближній порядок	17
1.7. Аморфні тіла	18
1.8. Природа міжатомних та міжмолекулярних зв'язків, їх типи	18
<b>2. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ЕЛЕМЕНТИ ТЕОРІЇ КРИСТАЛІЧНОГО СТАНУ РЕЧОВИНИ</b>	<b>26</b>
2.1. Кристалічні ґрати. Елементарна комірка та її параметри	26
2.2. Трансляційна симетрія ґрат. Вектор трансляції. Типи кристалічних сингоній. Ґрати Браве	28
2.3. Дефекти кристалічних ґрат	35
2.4. Дифракція на ідеальних кристалічних ґратах, умова Вульфа-Брегга	39
<b>3. ДИНАМІКА КРИСТАЛІЧНИХ ҐРАТ</b>	<b>41</b>
3.1. Елементи теорії пружності	41
3.2. Тепловий рух у кристалі. Пружні коливання	42
3.3. Коливання одновимірного кристала (ланцюжка) з частинок одного сорту	45
3.4. Коливання ланцюжка з частинок двох сортів. Оптична та акустична гілки	50
3.5. Квантування коливань кристалічних ґрат, квазічастинки – фонони	54
3.6. Тривимірний кристал. Нульові коливання ґрат	56
<b>4. ТЕПЛОЄМНІСТЬ КРИСТАЛІВ</b>	<b>61</b>
4.1. Теплоємність твердого тіла за високих і низьких температур. Емпіричний закон Дюлонга і Пті та класична теорія теплоємності кристалів	61
4.2. Квантово-статистичні основи теорії теплоємності твердих тіл	64
4.3. Теорія теплоємності Ейнштейна	66

4.3. Теорія теплоємності кристалічних ґрат в моделі Дебая. «Закон кубів» Дебая. Характеристична температура Дебая _____	68
<b>5. ЕЛЕМЕНТИ ЗОННОЇ ТЕОРІЇ КРИСТАЛІВ _____</b>	<b>72</b>
5.1. Енергетичні рівні вільних атомів _____	72
5.2. Узагальнювання електронів в кристалі _____	74
5.3. Електрон в ідеальному кристалі _____	77
5.5. Динаміка руху електронів у кристалі. Ефективна маса _____	89
5.6. Поділ кристалічних твердих тіл на провідники, напівпровідники та діелектрики _____	91
<b>6. МЕТАЛИ _____</b>	<b>94</b>
6.1. Характерні ознаки металічного стану. Електрони провідності в металах _____	94
6.2. Розподіл електронів у металі за абсолютного нуля температур. Середня енергія електронів у металах. Енергія Фермі _____	94
6.3. Вироджений та невироджений електронний газ _____	104
6.4. Електропровідність металів та її залежність від температури _____	107
<b>7. НАПІВПРОВІДНИКИ _____</b>	<b>110</b>
7.1. Характерні ознаки напівпровідникового стану. Однорідні напівпровідники без домішок _____	110
7.2. Розподіл електронів у власних напівпровідниках _____	112
7.3. Температурна залежність власної провідності та рухливості вільних носіїв заряду у напівпровідниках _____	116
7.4. Домішкова провідність однорідних напівпровідників. Донорні та акцепторні домішки _____	119
7.5. Статистика електронів у домішкових напівпровідниках _____	122
7.6. Неоднорідні напівпровідники. Утворення $p-n$ -переходу на межі областей кристалу з різним типом провідності _____	125
<b>8. ДІЕЛЕКТРИКИ _____</b>	<b>129</b>
8.1. Електричні властивості діелектриків. Електрична міцність _____	130
8.2. Статична електрична поляризація діелектриків _____	131
8.3. Поляризація неполярних діелектриків. Поляризація зміщення: електронна та іонна. Середнє та ефективне поле в діелектриках. Формула Лоренц-Лоренца _____	132
8.4. Діелектрична сприйнятливість полярних діелектриків. Формула Клаузіуса-Моссотті _____	139
8.5. Діелектрики в змінних електричних полях. Пружно зв'язані електрони та їх вимушені коливання _____	143

---

<b>9. КІНЕТИЧНІ ЯВИЩА В КРИСТАЛАХ</b>	<b>147</b>
9.1. Закон Відемана-Франца. Стала Лоренца	147
9.2. Термоелектричні явища. Об'ємна термо-ЕРС в однорідних напівпровідниках. Прямий та обернений термоелектричні ефекти. Термоелементи	148
9.3. Гальваномагнітні явища. Ефект Холла у напівпровідниках та його практичне використання	159
<b>10. МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ РЕЧОВИНИ</b>	<b>163</b>
10.1. Взаємодія магнітів. Джерела магнітного поля. Силові характеристики електромагнітного поля	163
10.2. Магнітне поле в магнетиках. Намагнічування	168
10.3. Елементарні носії магнетизму в атомах і молекулах речовини. Гіромагнітні явища	172
10.4. Магнітний момент атома. Спектральна класифікація атома	181
10.5. Класифікація магнітних матеріалів. Парамагнетики і діамагнетики. Температурна залежність намагніченості парамагнетиків	187
10.6. Магнітні властивості електронного газу в металах (парамагнетизм Паулі, діамагнетизм Ландау)	192
10.7. Магнітне упорядкування. Феромагнетики. Крива намагнічування. Спонтанне намагнічення доменів	195
10.8. Молекулярне поле Вейса. Ефект Баркгаузена	202
<b>11. НАДПРОВІДНІСТЬ</b>	<b>214</b>
11.1. Відкриття надпровідності. Критичні параметри надпровідного стану речовини. Ефект Мейснера	214
11.2. Квантування магнітного потоку. Рівняння Лондонів. Куперівські пари. Довжина когерентності	218
11.3. Магнітні властивості надпровідних матеріалів. Перспективи практичного використання надпровідності	231
<b>12. ОПТИЧНІ КВАНТОВІ ГЕНЕРАТОРИ</b>	<b>236</b>
12.1. Спонтанне та індуковане випромінювання. Стан системи з інверсною заселеністю. «Від'ємні» абсолютні температури	236
12.2. Трирівнева схема оптичного квантового генератора. Накачування. Квантовий підсилувач	239
12.3. Гелій-неоновий лазер. Твердотілий оптичний квантовий генератор на рубіні.	240
12.4. Застосування оптичних квантових генераторів	244

---

<b>13. ПЛАЗМОВИЙ СТАН РЕЧОВИНИ</b>	<b>246</b>
13.1. Плазмовий стан речовини у Всесвіті. Деякі способи утворення плазми. Основні властивості і параметри плазми	246
13.2. Елементарні процеси у плазмі	255
13.3. Коливання і хвилі у плазмі. Ленгмюрівська частота власних коливань у плазмі. Поширення електромагнітних хвиль у плазмі	261
13.4. Перспективні напрямки дослідження фізики плазми	264
<b>ПРАКТИКУМ З РОЗВ'ЯЗКУ ЗАДАЧ</b>	<b>269</b>
1. Енергія зв'язку кристалів	269
2. Геометрія кристалічних ґрат твердого тіла	282
3. Динаміка кристалічних ґрат. Теплоємність твердих тіл	291
4. Зонна теорія твердих тіл	307
5. Електронна теорія металів	318
6. Електронні властивості напівпровідників	333
7. Контактні явища	345
8. Поляризація діелектриків	355
9. Магнітні властивості речовини	368
10. Надпровідність	381
11. Речовина у стані плазми	392
<b>ДОДАТКИ</b>	<b>399</b>
<b>ЛІТЕРАТУРА</b>	<b>407</b>
<b>Предметний покажчик</b>	<b>409</b>

## ПЕРЕДМОВА

*Фізика твердого тіла* є одним з фундаментальних розділів сучасної фізики, який містить у собі велику кількість фізичних теорій, які охоплюють всі сучасні уявлення про будову речовини, є фундаментом знань про характер процесів та явищ. Цей розділ фізики відіграє вирішальну роль у завершенні підготовки фахівця – фізика, формує науковий світогляд майбутнього викладача фізики, який згідно галузевого стандарту педагогічної освіти повинен мати цілісні уявлення про сучасну картину світу, вміти розв'язувати практичні і теоретичні задачі сучасної фізики, бути підготовленим до сприймання нових ідей фізики XXI сторіччя.

Фізика твердого тіла охоплює експериментальне та теоретичне вивчення структури, фізичних властивостей та кінетичних явищ в кристалічних та аморфних середовищах, вивченням впливу зовнішніх полів, іонізуючої радіації, потоків частинок на мікро- і макрорівнях за різних умов. Дослідження використовують методи, які є основою сучасної прикладної фізики і містять результати, що можуть бути використані для матеріалів різних типів. *Областями досліджень* є експериментальні та теоретичні дослідження у таких напрямках:

- Вивчення міжатомної взаємодії, принципів та законів, за якими формується структура твердих тіл та рідких кристалів, кріоцисталів. Симетрійні аспекти фізики твердого тіла.

- Енергетичний спектр твердих тіл (фонони, спектри електронних збуджень, магнони та ін.) та методи його вивчення (оптична та фотоакустична спектроскопія тощо). Оптичні властивості екситонів та інших квазічастинок, в тому числі при інтенсивному збудженні. Експериментальне та теоретичне вивчення взаємодій між квазічастинками.

- Вивчення впливу зовнішніх факторів (температури, механічних напружень, статичних електричних та магнітних полів, електромагнітного поля, радіаційного опромінення) на фізичні властивості твердих тіл та встановлення особливостей кінетичних і релаксаційних процесів, зумовлених цим впливом.

- Термодинаміка та фазові перетворення в твердих тілах. Атомна структура та фазові переходи в адсорбованих шарах на поверхні твердих тіл та у плівках.

- Експериментальне і теоретичне вивчення нелінійних дисипативних структур. Властивості твердотільної плазми.

- Взаємодія твердих тіл з потоками частинок іонізуючого та потужного електромагнітного опромінення. Дефектоутворення, радіаційні дефекти, електронно-стимульовані реакції дефектів, метастабільність.

- Дефекти кристалічної будови, еволюція дефектної структури під впливом зовнішніх факторів, взаємодія дефектів, вплив дефектної структури на фізико-механічні та кінетичні властивості твердих тіл.

- Експериментальні та теоретичні методи аналізу дефектної структури,

математичне моделювання, розрахунки параметрів структури та фізико-механічних властивостей твердих тіл.

- Домішки та їхні агрегати, їхня динаміка і перебудова, сегрегаційні явища, дифузійні явища у твердих тілах та на їхній поверхні.

- Екстремальні властивості та структурні стани, нанокристали, квазікрystalи, аморфізація.

- Фізичні основи міцності та пластичності твердих тіл.

- Фізичні властивості низьковимірних систем. Фізичні основи цілеспрямованого формування складу та структури матеріалів у компактному та низьковимірних станах, що мають нові корисні властивості. Механізми формування структури та фізичні властивості тонких плівок (аморфних полі- та монокристалічних), у тому числі багат шарових.

- Змішані кристали та неупорядковані тверді тіла. Фізика твердих розчинів неметалічних речовин, у тому числі напівмагнітних кристалів.

- Високочастотні і резонансні явища у твердих тілах. Вплив дефектної структури, домішкових атомів і зовнішніх полів на високочастотні, резонансні і осциляційні явища в твердих тілах.

- Твердотільні аспекти фізичних процесів у біоматеріалах та в біологічних структурах.

Пропонований посібник являє собою представлення тих розділів фізики твердого тіла, які найяскравіше унаочнюють генезис її розвитку щодо предмету дослідження – вивченню кристалічних твердих тіл і поведінки електронів у цих тілах, що зводиться, передусім, до встановлення зв'язку між властивостями окремих атомів та молекул та властивостями, які спостерігаються під час об'єднання цих атомів та молекул у велетенські асоціації у вигляді регулярно-впорядкованих систем – кристалів. Ці властивості пояснюються шляхом побудови простих фізичних моделей твердих тіл. Звичайно реальні кристали та аморфні тіла значно складніші, ніж збудовані фізиками моделі, але ефективність та корисність простих моделей навряд чи можна переоцінити. У посібнику представлені елементи теорії структурної кристалофізики: симетрії в кристалах; агрегатні, конденсовані, впорядковані та неупорядковані, метастабільні і стійкі стани речовини; теорія міжатомних і міжмолекулярних зв'язків, принципи побудови конденсованих систем. Розглянуті: основні теоретичні моделі динаміки кристалічних ґрат, квантова теорія теплоємності твердого тіла у моделях Ейнштейна і Дебая; елементи зонної теорії твердих тіл та її застосування до аналізу електричних властивостей металів, напівпровідників і діелектриків, магнітних властивостей речовини, надпровідності, плазмового стану речовини; теоретичні основи та застосування основних кінетичних явищ в кристалах; оптичних квантових генераторів тощо. Досить широко представлені різноманітні математичні методи фізики, застосовні для опису поведінки класичних і квантових систем під час аналізу властивостей твердих тіл шляхом математичного моделювання структурних одиниць досліджуваної речовини.

Щодо *методів дослідження*, фізика твердого тіла розглядається, як



правило, або з теоретичної, або з експериментальної точки зору. Перший підхід є найбільш загальним, можливо через достатню розробленість математичних методів квантової фізики. Проте на практиці розв'язання задач фізики твердого тіла виявляється достатньо утрудненим. Наприклад, обрахунки електричного питомого опору металів, який порівняно легко можна виміряти, теоретично виконати виявляється порівняно складно, виходячи з принципів квантової механіки, оскільки задача є перенасиченою спрощеннями, до яких потрібно удаватися щоб описати електронну структуру твердого тіла навіть у моделі одного атому. Тому у презентації основних теоретичних викладок посібника ми звертаємося до комплексного представлення як експериментальної так і теоретичної точок зору. Експеримент, що є засобом і необхідною умовою постановки фізичної задачі, разом з тим, є й критерієм істинності теоретичних розрахунків. Тому у пропоновану посібнику ми спробували показати тим, хто вивчає фізику твердого тіла, яким чином із експериментальних досліджень може бути отримана якісна, а інколи й кількісна інформація стосовно електронної структури речовини. Значущість результату, отриманому у такий спосіб, полягає у тому, що той хто вивчає фізику твердого тіла входить у неї найбільш реалістичним шляхом, стимулюючим подальший розвиток знань.

Пропонований посібник забезпечує вивчення дисципліни «Фізика твердого тіла», що входить до циклу дисциплін професійної і практичної підготовки магістрів: Галузь: 0402 Фізико-математичні науки. Спеціальність: 8.04020301 Фізика\*, відповідно до освітньо-професійної та навчальної програм дисципліни, та галузевого стандарту педагогічної освіти.

Усі, нині діючи, державні стандарти вищої освіти в основу навчання закладають самотійну, творчу роботу студента. У структурі навчального навантаження студента індивідуальна робота розглядається як один із основних чинників освіти і повинна займати близько половини його навчального навантаження. Пропонований навчальний посібник, насамперед, покликаний забезпечити самотійну підготовку студентів і на 90% забезпечує виконання навчальної програми курсу. Теоретичний матеріал доповнено питаннями для самоконтролю, практикумом з розв'язку задач (прикладі розв'язку, задачі для самотійного розв'язання, довідково-інформаційні дані для розв'язання задач), апарат для орієнтації в матеріалах книги (предметний покажчик).

## 1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ФІЗИКИ ТВЕРДОГО ТІЛА

1.1. Поняття симетрії в кристалах.

1.2. Агрегатні стани речовини.

1.3. Конденсовані стани.

1.4. Невпорядкований та впорядкований стани.

1.5. Метастабільний та стійкий стани.

1.6. Дальній та ближній порядок.

1.7. Аморфні тіла.

1.8. Природа міжатомних та міжмолекулярних зв'язків, їх типи (йонний, ковалентний, металевий, ван-дер-ваальсовий, водневий).

### 1.1. Поняття симетрії в кристалах

*Тверді тіла* – це такі речовини, які проявляють жорсткість стосовно зсуву є кристалічними або аморфними. Для кристалічних речовин характерний «дальній» порядок, коли атоми (молекули) розташовані на відстанях, значно більші середньої міжатомної відстані.

«Ближній» порядок має місце, коли у розташуванні суміжних частинок є узгодженість. Вона з відстанню зменшується і не проявляються на відстанях у порівнянні з середніми міжатомними. Порядок такої відстані становить 0,5-1,0 нм.

Земна природа влаштована так, що основним станом речовини є такий, що має мінімальну енергію. Такий стан властивий речовинам, які називаються кристалічним станом. Тому фізика твердого тіла оперує знаннями елементів кристалографії.

*Кристали* – це тверді тіла, у яких атоми, йони, молекули розташовані закономірно, утворюючи трьохмірну періодичну просторову структуру, яку називають *кристалічними ґратами*. Структура кристала зображується нескінченними симетричними рядами, сітками, ґратами з періодично повторюваністю частинок. Отже, *кристалічним твердим тілом* називають тверде тіло, у якого розміщення атомів періодично повторюються і поверхневі грані якого, якщо тіло – монокристал, розміщені одна відносно одної під певними кутами.

Зерниста структура будови кристалів дістала експериментальне підтвердження у дослідях німецьких фізиків Макса фон Лауе, Вальтера Фрідріха та Пауля Кніппінга (1912) під час дослідження дифракції рентгенівських промінів на кристалах.

Вивчення будови речовин здійснюється тривалий час від макро- до мікромасштабів. Спочатку вчені звертали увагу на правильність огранювання досить великих кристалів, пізніше виявили властивості однорідності та анізотропію твердих тіл. Атомістичні уявлення про будову речовини вказують

на те, що структурними елементами кристалу є йони, атоми, молекули, кристалічні ґрати. Постало питання про введення понять симетрії. *Симетрією* називається властивість об'єкта суміщатися з самим собою за певних переміщеннях у просторі. Для характеристики положення кристалу у просторі введено поняття переміщення, що називаються *операціями симетрії*, а відповідні їм геометричні образи – *елементами симетрії*. Повний набір операцій симетрії об'єкту, складає його *групу симетрії*.

Розрізняють основні операції і елементи симетрії кристалічних ґрат.

*Операції точкової симетрії* – це переміщення, коли хоча б хоч одна точка об'єкта залишається нерухомою. Це *прості операції* (рис. 1.1): поворот навколо осі симетрії, відбивання в площині симетрії, інверсія, відбивання з поворотом та інверсія з поворотом.

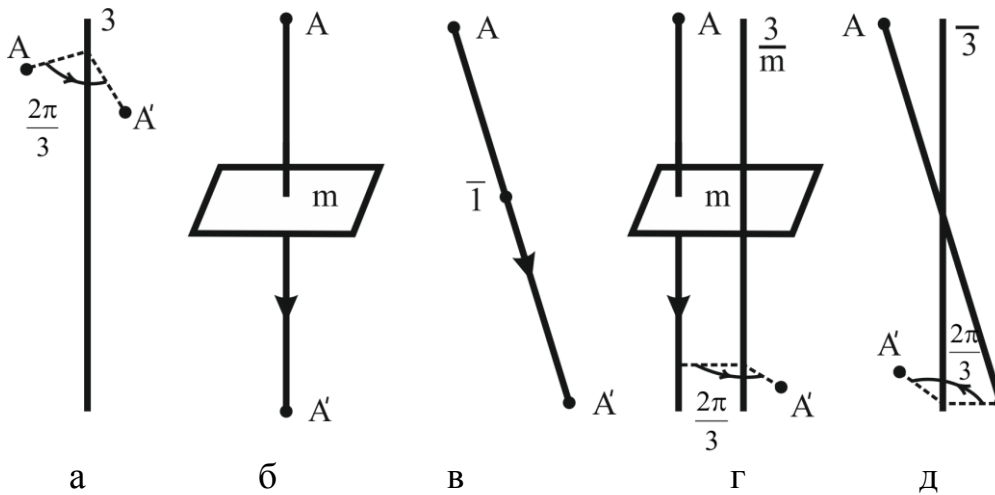


Рис. 1.1. Прості (а-в) та складні (г, д) точкові операції симетрії: а - поворот навколо осі (на прикладі осі 3-го порядку); б - відбивання в площині; в – інверсія; г - відбивання з поворотом; д - інверсія з поворотом

Характерними *елементами симетрії* кристалічних багатогранників є площина симетрії, вісь симетрії і центр симетрії (центр інверсії).

*Площина симетрії (m)* – площина, яка поділяє фігуру на дві частини, одна з яких є дзеркальним відображенням іншої.

*Вісь симетрії (n)* – пряма лінія, повертання навколо якої на певний кут суміщає фігуру саму з собою. Порядок осі симетрії (поворотної осі)  $n$  вказує, скільки разів фігура суміщається сама з собою за повного повороту навколо цієї осі. Кристали мають поворотні осі 1-го, 2-го, 3-го, 4-го і 6-го порядків, що відповідно означає обертання кристалів на кути  $360^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $90^\circ$  і  $60^\circ$ . Нещодавно виявлено метастабільні тверді тіла – *квзікристали*, в структурі яких є осі симетрії 5-го порядку.

*Центр симетрії ( $\bar{1}$ )* – така точка всередині фігури, що будь-яка пряма, проведена через центр симетрії, з'єднує по обидві сторони від центра точки фігури на однаковій відстані.

Таким чином, наприклад, сукупністю елементів  $m$ , 2, 3, 4, 6,  $\bar{1}$  повністю

описуються всі можливі прості операції симетрії (першого роду).

Сумісне використання двох операцій симетрії дають складні операції симетрії (2-го роду). Вони наведені на рис. 1.1 г, д.

*Інверсійна вісь симетрії* ( $\bar{n}$ ) – поєднання осі повороту і одноразової інверсії в центрі симетрії. Можливі інверсійні осі для кристалів  $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$ .

*Дзеркально-поворотна вісь симетрії* ( $n/m$ ) – поєднання осі симетрії і відбивання в площині симетрії, перпендикулярній до цієї осі.

У міжнародній символіці, окрім уже згаданих позначень, прийнято ще такі:  $nm$  – вісь симетрії  $n$ -го порядку і  $m$ -площин симетрії, що проходять вздовж них;  $n/m$  – вісь симетрії  $n$ -го порядку і перпендикулярна до неї площина симетрії;  $n/m\bar{m}$  – вісь симетрії  $n$ -го порядку і площини  $m$ , паралельні і перпендикулярні до неї. Повна формула симетрії становиться із записаних підряд всіх елементів симетрії, сукупність яких називається класом симетрії.

Кристали групуються у *сингонії* (системи) – група видів симетрії, що мають один або декілька однакових елементів симетрії та мають однакове розташування кристалографічних осей.

Розгляд складних елементів симетрії спричинює поєднання операцій трансляції, рис. 1.2. На рис. 1.2 а показана трансляція  $T$ , 1.2 б – відбивання з трансляцією  $T/2$ , 1.2 в – поворот з трансляцією на  $2T/3$ .

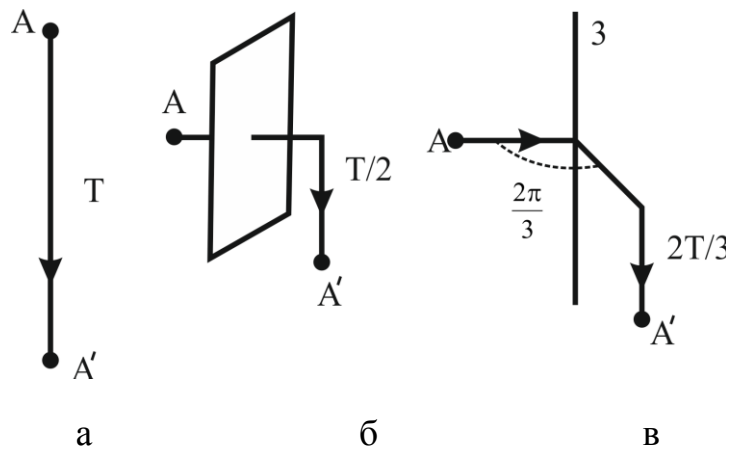


Рис. 1.2. Просторові операції симетрії.

*Площина ковзного відбивання* – операція за якої фігура суміщається сама з собою внаслідок дзеркального відбивання в площині та зміщення на половину вектора трансляції паралельно цій площині (рис. 1.2 б).

*Гвинтова вісь* – операція, що становиться з повороту на кут  $2\pi/n$  та трансляції на певну частку періоду (рис. 1.2 в).

## 1.2. Агрегатні стани речовини

Це стани однієї й тієї ж речовини, переходи між якими супроводжуються стрибкоподібними змінами: вільної енергії, ентропії, густини та інших фізичних властивостей в різних інтервалах температур і тисків.

Традиційно вважається, що всі речовини можуть існувати у трьох агрегатних станах: твердому, рідкому і газоподібному. Переходи між цими станами супроводжуються стрибкоподібними змінами вільної енергії, ентропії, густини та інших фізичних характеристик. Під час збільшення температури та фіксованому тискові гази переходять частково, а потім повністю у іонізовану плазмі, яку вважають четвертим агрегатним станом. Зі збільшенням тиску (у надрах зірок) речовина переходить в стан виродженої плазми, нейтронної рідини. Отже, *агрегатний стан речовини* описується головним чином температурою  $T$  і тиском  $p$ . Визначальною величиною визначення їх стану є відношення  $\varepsilon(T, p)/\varepsilon(m, v)$  потенціальної енергії взаємодії молекул до їх середньої кінетичної енергії. У твердих тілах  $\varepsilon(T, p) \gg 1$ ; для рідких  $\varepsilon(T, p) \sim 1$ . Перехід з одного агрегатного стану в інший здійснюється стрибкоподібною зміною величини  $\varepsilon(T, p)$ . Це пов'язано з стрибкоподібною зміною міжмолекулярних відстаней і міжмолекулярних взаємодій.

*Рідини і тверді тіла є конденсованими середовищами* (конденсат – лат. *condensatum* – згущення) – поняття, що об'єднує тверді тіла і рідини в протилежність до газів. Атомні частинки (атоми, молекули, йони) в конденсованому стані зв'язані між собою і розташовані досить близько одна до одної, і взаємодіють сильніше. Середньої енергії теплового руху частинки не вистачає на самовільний розрив зв'язку атомних частинок, а тому конденсоване тіло зберігає свій об'єм. Мірою зв'язку атомних частинок є тепло випаровування (в рідині) і тепло возгонки (в твердому тілі). Але характер руху молекул у твердих тілах і рідинах різні. Цим пояснюється різниця їх структури і властивостей. У кристалічному стані твердих тіл атоми здійснюють лише коливання біля вузлів кристалічних ґрат. Структура їх характеризується високою ступенем упорядкованості, дальнім і ближнім порядком.

*Газоподібний стан* речовини характерний невпорядкованістю в розміщенні частинок; під час переходу до конденсованого стану невпорядкований стан переходить в упорядкований в розміщенні атомних частинок. Зі зниженням температури речовини (і досить швидко) неупорядкований стан не встигає перейти в упорядкований. Такий стан невпорядкованості зберігається досить тривало, але зрештою переходить в упорядкований, що є стабільнішим. Такий невпорядкований твердий стан є *метастабільним* тобто майже стабільним. (мета... походить від грець. *Meta* – після, за, через – наслідок з чогось, перехід до іншого стану).

Перехід з одного стану в інший може відбуватись й безперервно, а не лише за певної температури і тискові. Тому виділення агрегатного стану речовини є умовним. Виходячи з цього пояснюються властивості аморфних твердих тіл, які зберігають структуру рідини. Тому в сучасній фізиці замість поняття «агрегатні стани» ширше використовують поняття «фаза».

### 1.3. Конденсовані стани

*Конденсованими станами речовини* називають їх твердий і рідкий стани. На відміну від газоподібного стану, в конденсованих станах існує впорядкованість у розташуванні частинок (йонів, атомів, молекул).

Кристалічні тверді тіла володіють високим ступенем впорядкованості, дальнім порядком у розташуванні частинок. Для рідин і аморфних тіл характерний ближній порядок.

Властивості речовини у конденсованих станах визначаються її структурою і взаємодією частинок.

Конденсовані середовища з найрізноманітнішими властивостями зустрічаються всюди: звичайні рідини, кристали та аморфні тіла, матеріали зі складною внутрішньою структурою (до яких відносяться і м'які конденсовані середовища), квантові рідини (електронна рідина в металах, нейтронна – в нейтронних зірках, надплинні середовища, атомні ядра), спінові ланцюжки, магнітні моменти, складні мережі і т.п. Часто їх властивості бувають настільки складні і багатогранні, що доводиться попередньо розглядати їх спрощені математичні моделі. В результаті пошук і дослідження точно розв'язуваних математичних моделей конденсованих середовищ став одним з найбільш активних напрямів у фізиці конденсованих середовищ.

*Фізика конденсованого стану* – велика гілка фізики, що вивчає поведінку складних систем (тобто систем з великим числом ступенів вільності) з сильним зв'язком. Принципова особливість еволюції таких систем полягає в тому, що її (еволюцію всієї системи) не вдається «розділити» на еволюцію окремих часток. Досліджувати доводиться усю системою в цілому. Як результат, часто замість руху окремих часток доводиться розглядати колективні коливання. Під час квантового опису, ці колективні міри вільності стають квазічастинками.

Фізика конденсованих середовищ – багатюща область фізики, як з точки зору математичних моделей, так і з точки зору додатків до реальності. Основні галузі дослідження: механіка суцільних середовищ; електродинаміка суцільних середовищ; фізика твердого тіла; фізика рідин; мезоскопічна фізика; м'яка конденсована речовина; квантовий ефект Холла; надпровідність; сильно корельовані системи; спінові ланцюжки; високотемпературна надпровідність; фізика неупорядкованих систем і ін.

### 1.4. Невпорядкований та впорядкований стани

*Невпорядковані стани* системи властиві речовинам в конденсованому стані, де відсутня суворе упорядкованість розташування їх атомів і молекул. Ними є рідини, аморфні і склоподібні речовини та їх розчини.

На рис. 1.3 та 1.4 подано розміщення атомів у неупорядкованому та впорядкованому стані  $\text{SiO}_2$ . Коли стан  $\text{SiO}_2$  буде неупорядкованим, то його структура буде мати вигляд, показаний на рис. 1.3, якщо ж впорядкований, то – рис. 1.4.

Особливий клас складають деякі високотемпературні фази халькогенідів (це елементи 6 групи S, Se, Te, Po та кисень O і Унунгексій Uuh) благородних металів, де упорядковану структуру утворюють лише аніони. Леговані кристалічні напівпровідники за низьких температур з точки зору їх електронних властивостей також являють собою неупорядковані системи, утворених хаотичним розташуванням домішкових атомів.

Теоретичний опис різних неупорядкованих систем складає ряд загальних ідей:

- хімічний зв'язок найближчих сусідів не дозволяє суттєво порушити ближній порядок, внаслідок чого зонна структура таких систем не дуже відрізняється від структури кристалів (зонна теорія). Проте багаточисельні порушення ідеальності кристалічних ґрат спричиняють розмивання країв дозволених зон і утворення флуктуаційних рівнів у забороненій зоні;

- за певних умов виникають суворо локалізовані електричні стани, які можуть переміщуватись лише «стрибками», одержуючи енергію від теплових коливань атомів. Тоді коли температура досягає  $T = 0$  К вступають у дію особливі властивості цих станів. Вони взагалі не беруть участі в електропровідності.

*Локалізовані стани* (локалізованим станом квантово-механічної системи називається такий стан, для якого ймовірність перебування за межами певної вибраної області дуже швидко спадає із збільшенням відстані до цієї області, в іншому випадку стан називається делокалізованим) виникають в тій області енергій, де густина станів  $g(E)$  мала, рис. 1.5. Енергії  $E_c$  та  $E_v$ , що розділяють

локалізовані і делокалізовані стани, відіграють роль меж дозволених і заборонених зон. Їх називають *порогами рухливості*. Локалізовані стани можна описати дійсними хвильовими функціями, а делокалізовані – комплексними.

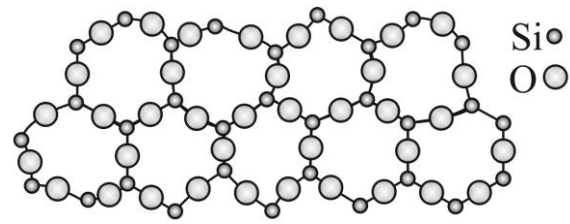


Рис. 1.3. Невпорядкований стан  $\text{SiO}_2$ .

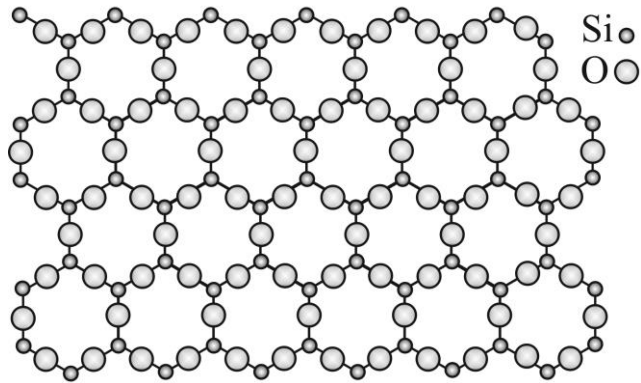


Рис. 1.4. Впорядкований стан  $\text{SiO}_2$ .

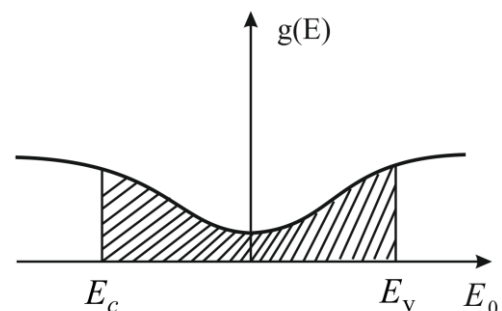


Рис. 1.5. Область локалізованих станів.

У неупорядкованих станах як і у кристалах вводять поняття *Фермі-рівня*  $E_F$ . Це значення енергії найвищого заповненого рівня електронів твердотілої системи в основному стані. Електропровідність цих станів залежить від розташування рівня Фермі  $E_F$  відносно порогів рухливості.

Розташування рівня Фермі у напівпровідниках представлено на рис. 1.6. На рис. 1.6 а показані рівні фермі для чистих напівпровідників, на рис. 1.6 б – для напівпровідників з *донорною домішкою*, на рис. 1.6 в для напівпровідників з *акцепторною домішкою*.

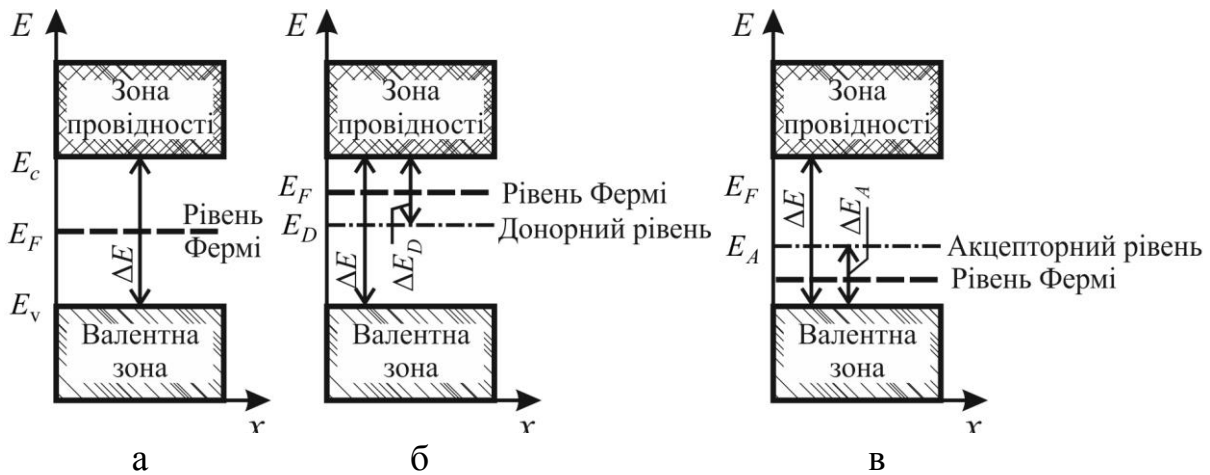


Рис. 1.6. Розташування рівня Фермі у напівпровідниках.

Низькотемпературні термодинамічні властивості неупорядкованих систем визначаються не лише довгохвильовими фононами (*квазічастинки*), що відповідають пружним коливанням кристалічних ґрат, назвали *фононами*.), а й локалізованими дворівневими утвореннями, збудження яких відбувається за рахунок тунелювання атому із однієї позиції в іншу. Цим пояснюється в деякому діелектричному склі лінійна залежність теплоємності від температури й аномалії теплопровідності за дуже низьких температур.

### 1.5. Метастабільний та стійкий стани

*Метастабільний* – це нестійкий стан рівноваги фізичної макроскопічної системи, в якому вона може перебувати тривалий час, не переходячи у більш стійкий стан (фазу). Існування таких станів пов’язане з особливостями кінетики фазових переходів. Фазовий перехід починається з виникнення паростків нової фази, наприклад, мікрочастинки під час переходу рідини до кристалічного стану. Для таких утворень необхідні затрати енергії. Різні фактори гальмують такий перехід до стійкого стану за даних умов.

Фактором, що сприяє збереженню метастабільного стану, може бути висока в’язкість речовини.

Такі стани часто зустрічаються у природі і використовуються у науці і техніці. З ними пов’язані, наприклад, явища магнітні, електричні, пружний гістерезис, гартування сталі, утворення пересичених розчинів та ін.



Стійкі стани в загальному випадку характерні максимальним значенням ентропії і мінімумом термодинамічного потенціалу, відповідно до незалежних за даних умов, змінних, наприклад, сталої температури і тиску для всіх фаз, рівність значень хімічного потенціалу для кожного з компонентів співіснуючих фаз. Для пружних систем стійкий стан характерний їх властивістю повертатись до стану рівноваги після малих відхилень від такого стану.

## 1.6. Дальній та ближній порядок

*Впорядкування у твердому тілі* – це впорядкованість у розташуванні структурних частинок речовини (атомів, молекул, йонів) та орієнтація їхніх магнітних, дипольних електричних моментів і т.п. Впорядкованість на відстанях, співрозмірних з міжатомними, називається *ближнім порядком*. Впорядкованість, що повторюється на необмежено великих відстанях – *дальнім порядком*.

У рідинах і аморфних тілах існує лише ближній порядок, тобто певна закономірність в розташуванні сусідніх атомів. *Ближній порядок* у грубому наближенні – це властивість частинок рідини чи аморфного тіла мати однакове число найближчих сусідів. На великих відстанях порядок «розмивається» і переходить в «безпорядок».

В кристалах правильне чергування атомів на одних і тих же відстанях один від одного повторюється для яких завгодно віддалених атомів. Основною ознакою *дальнього порядку* є симетрія кристалів – порядок у розміщенні його частинок.

Кореляційна функція, що описує відхил густини  $\rho$  від її середнього значення  $\bar{\rho} = \text{const}$ ,  $\delta\rho = \rho(\vec{r}) - \bar{\rho}(\vec{r})$ , і має вигляд  $\Phi(\vec{r} - \vec{r}') = \delta\rho(\vec{r}) \cdot \delta\rho(\vec{r}')$ , відмінна від нуля за  $|\vec{r} - \vec{r}'| < R_c$ . Отже, атоми рідини на віддальах  $r < R_c$ , утворюють ближній порядок – впорядкованість на віддальах порядку міжатомних.

Наявність дальнього і ближнього порядку обумовлено взаємодією між частинками. Рівноважному стану будь-якої системи частинок за абсолютного нуля температури відповідає мінімум її потенціальної енергії. Оскільки енергія взаємодії частинок залежить від відстаней між ними, то за  $T = 0 \text{ K}$  частинки (за винятком атомів гелію) утворюють правильні кристалічні ґрати.

В рідинах, що мають несиметричні молекули, існує ближній порядок, а у рідких кристалах – і дальній порядок в орієнтації молекул.

У феромагнетиках, ферімагнетиках і антиферомагнетиках існують і дальній і ближній порядки в орієнтації магнітних моментів частинок (магнітна упорядкованість), а у сегнетоелектриках – в орієнтації електричних дипольних моментів.

Утворення координаційного порядку є результатом фазового переходу I роду (кристалізація). Магнітні і сегнетоелектричні впорядкованості виникають в результаті фазових переходів II роду.

## 1.7. Аморфні тіла

*Аморфний* (від грець. *amorphous* – безформний) – твердий некристалічний стан речовини, якому характерні ізотропія властивостей і відсутність точки плавлення. Під час підвищення температури таке тіло розм'ягчується і переходить у рідкий стан поступово. Ці особливості обумовлені відсутністю суворої періодичності, притаманної кристалам, в розташуванні атомів, йонів, молекул і їхніх груп на протязі сотень і тисяч періодів. У той же час у аморфних речовин існує узгодженість в розташуванні сусідніх частинок (ближній порядок). Ближній порядок має місце і в рідинах, але в них сусідні частинки інтенсивно обмінюються місцями; цей обмін утруднюється зі збільшенням в'язкості рідини, що спостерігається під час зменшення її температури. Тому тверде тіло в аморфному стані розглядають як переохоложену рідину з дуже високим коефіцієнтом в'язкості.

Термодинамічно стійкий стан – *кристалічний*, що характерний дальнім порядком в розміщенні частинок. Перехід до кристалічного стану триває певний час – частинки речовини повинні «вишикуватись». Тому аморфний стан утворюється за умови швидкого охолодження розплаву. Наприклад, розплавивши кристалічний кварц, а потім швидко охолодивши розплав, одержують аморфне кварцове скло (склоподібний стан). Проте так вдається не завжди, все ж в аморфному стані одержано ряд металів (металічне скло), які володіють магнітною впорядкованістю, а також напівпровідники.

За низьких температур аморфні тіла прагнуть до стійкого кристалічного стану, проте такий процес кристалізації потребує багато часу – молекули повинні встигнути «вишикуватись», тому це практично не реалізується.

В природі аморфні стани мало поширені. Це опал, обсидіан, янтар, смоли, бітуми і полімери.

## 1.8. Природа міжатомних та міжмолекулярних зв'язків, їх типи

Необхідно відзначити, що важливою, визначальною характеристикою твердого тіла є тип сил зв'язків, які пов'язують між собою атоми чи молекули в кристалі. Підкреслимо, що всі ці сили є електромагнітними силами, і є проявом цих сил.

Всі механізми зв'язку між атомами обумовлені силами електричного притягання і відштовхування. Тип і сили зв'язку залежать від конкретної будови електронних оболонок атомів, що взаємодіють. Умовно всі типи зв'язків можна розділити на ковалентні, йонні, металеві, водневі і ван-дер-ваальсові зв'язки.

Перші три є причиною утворення хімічних зв'язків у молекулах, атомних та йонних кристалах, металах і сплавах; водневі можуть утворюватись всередині молекул і між різними молекулами у випадку, коли між двома електронегативними атомами розташований електропозитивний атом гідрогену; ван-дер-ваальсові обумовлюють міжмолекулярну взаємодію, а також відповідають за деякі властивості молекул.

Енергія ковалентного, йонного і металічного зв'язків  $\sim 10^2$  кДж/моль, енергія водневого зв'язку  $\sim 10 \div 50$  кДж/моль, а ван-дер-ваальсова  $\sim 0,1 \div 1$  кДж/моль.

*Ковалентний зв'язок* є формою хімічного зв'язку, характерною особливістю якого є те, що задіяні атоми поділяють одну чи більше спільних пар електронів, що і спричиняють їх взаємне притягання, яке утримує їх у молекулі. Електрони за таких умов, як правило, заповнюють зовнішні електронні оболонки задіяних атомів. Такий зв'язок завжди сильніший ніж міжмолекулярний та порівняльний за силою чи сильніший за йонний зв'язок.

Ковалентний зв'язок найчастіше виникає між атомами із схожою високою електронегативністю і найчастіше виникає між неметалами, тоді як йонний зв'язок є найпоширенішою формою зв'язку між атомами металів та неметалів.

Ковалентний зв'язок, як правило, сильніший ніж інші типи зв'язку, такі як йонний. Справа в тому, що на відміну від йонного зв'язку, в якому атоми утримуються ненаправленою кулонівською, ковалентні зв'язки є направленими. Ковалентний зв'язок тим сильніший, чим більше перекриття електронних хмар атомів, що взаємодіють. У результаті електронна хмара притягує до себе ядра сусідніх атомів. Ковалентний зв'язок утвориться в тому напрямку, у якому розташована найбільша частина електронної оболонки колективізованих електронів. Це і означає, що такий зв'язок має спрямований характер. Наслідком є те, що молекули із ковалентним утриманням мають тенденцію формувати відносно невелику кількість характерних форм, демонструючи специфічні кути зв'язку. Отже, *ковалентні зв'язки* виникають у результаті узагальнення валентних електронів парою сусідніх атомів. Зниження енергії в цьому випадку виражається в обмінних інтегралах, тому такі зв'язки часто називають обмінними. Вони є причиною існування простих газів ( $H_2$ ,  $Cl_2$  та ін.), різних сполук ( $H_2O$  та ін.), багаточисельних органічних молекул ( $CH_4$ ,  $C_2H_2$  та ін.), а також атомних кристалів (різних модифікацій фосфору і сірки, графіту й ін.).

Ковалентний зв'язок поділяється на ковалентний полярний і ковалентний неполярний. Різновидом ковалентного зв'язку є координаційний (донорно-акцепторний) зв'язок.

*Ковалентний неполярний зв'язок* проявляється під час взаємодії атомів з однаковою електронегативністю, внаслідок якої утворюються молекули наступних простих речовин:  $H_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ . Хімічні зв'язки у цих газах утворені за допомогою спільних електронних пар, тобто за рахунок перекриття відповідних електронних хмар під час зближення атомів. Складаючи електронні формули речовин, потрібно пам'ятати, що кожна спільна електронна пара – це умовне зображення підвищеної електронної густини, що виникає внаслідок перекриття відповідних електронних хмар.

*Ковалентний полярний зв'язок* утворюється під час взаємодії атомів, значення електронегативностей яких відрізняються, але не різко, відбувається зміщення загальної електронної пари до більш електронегативного атома. Це

найпоширеніший тип хімічного зв'язку, який зустрічається як в неорганічних, так і органічних сполуках. До ковалентних зв'язків в повній мірі відносяться і ті зв'язки, які утворені за донорно-акцепторним механізмом, наприклад, в йонах гидроксонія і амонія.

Структура ковалентного зв'язку деяких речовин подана на рис. 1.7. Ідея подібного представлення ковалентного зв'язку належить Гілберту Льюїсу, котрий описав спільне посідання електронів атомами у 1916 році. Він запропонував так звану формулу Льюїса, в якій валентні електрони (на зовнішніх орбіталях) представлені як точки навколо атомних символів. Пари електронів між атомами представляють ковалентні зв'язки.

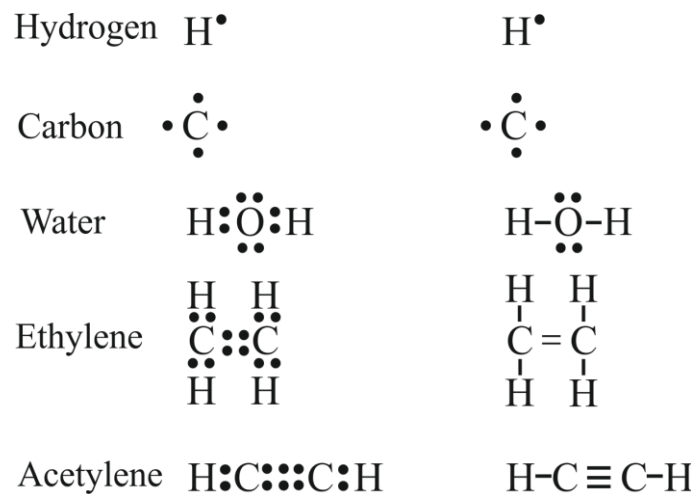


Рис. 1.7. Структура ковалентного зв'язку деяких речовин за формулою Льюїса.

Перше квантово-механічне тлумачення хімічного зв'язку, зокрема для молекулярного водню, було наведено Гайтлером і Лондоном у 1927 році. Їх праця базувалась на моделі валентного зв'язку, у якій припускається, що хімічний зв'язок формується у випадках коли накладаються зовнішні електронні орбіталі задіяних атомів. Відомо, що орбіталі утворюють специфічні кутові відносини одні із одними, тому модель валентного зв'язку виявилась спроможною успішно передбачити кути зв'язків між окремими молекулами. Останнім часом модель валентного зв'язку поступилась місцем моделі молекулярних орбіталів. У цій моделі, коли атоми наближаються один до одного, *атомні* орбіталі взаємодіють між собою, та утворюють *гібридні молекулярні* орбіталі.

*Йонні зв'язки* обумовлені переносом валентних електронів з одного атома на інший та електростатичною взаємодією в результаті утворених йонів.

Йонний зв'язок виникає між атомами, які розташовані ліворуч інертних газів (VII група – F, Cl, Br, I, At) та елементами I групи (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) у періодичній системі елементів. У атомів лужних металів I групи валентний електрон слабо зв'язаний з ядром, тому такі атоми відносно легко віддають його атомам галоїдів VII групи, яким і не вистачає одного електрона для повного заповнення електронних оболонок. У результаті кулонівської взаємодії

позитивно і негативно заряджених іонів утворюються *йонні кристали*, наприклад, NaCl, KCl, LiF і ін.

Отже, у вузлах кристалічних ґрат йонних кристалів перебувають йони, які розташовуються так, що сили кулонівського притягання між йонами протилежного знака більші, ніж сили відштовхування між йонами одного знака. У такий спосіб йонний зв'язок обумовлений в основному, електростатичною взаємодією протилежно заряджених іонів. Сили електростатичного притягання й відштовхування між йонами мають сферичну симетрію. Тому йони різних знаків будуть поводитися подібно твердим кулям, що притягуються одна до одної.

Йонний зв'язок характерний для з'єднань металів з найбільш типовими металоїдами (наприклад, CaCl<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Взаємодії в йонних молекулах і кристалах частіше носять частково ковалентний характер. Так, за квантово-механічними розрахунками в молекулах Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> заряди на атомах Na і Cl дорівнюють не заряду електрона  $e$ , а складають  $0,8e$ , і певний внесок у стабілізацію цієї молекули вносить і обмінна взаємодія, рис. 1.8.

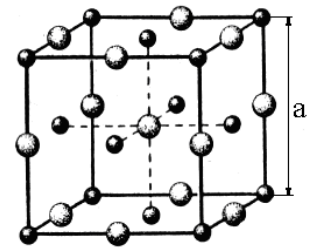


Рис. 1.8. Структура хлористого натрію.

В йонних кристалах однакової структури сили взаємодії між позитивними і негативними йонами тим більші, чим більша їхня валентність й чим менша сума їхніх радіусів. А чим більша сила взаємодії між йонами, тим вищі твердість, температура плавлення кристала й тим менша його розчинність.

Для характеристики найближчого оточення даного йона в кристалі вводиться *координаційне число*  $K$  – кількість атомів (йонів, молекул), найближчих до даного атома (йона, молекули) в кристалі. Його значення визначається відношенням радіусів йонів протилежного знака  $r^+/r^-$ . Чим ближче це відношення до одиниці, тим більше  $K$ . Наприклад, для кристалів NaCl:

$$r_{\text{Na}^+} = 0,98 \text{ \AA}; r_{\text{Cl}^-} = 1,81 \text{ \AA}; r^+/r^- = 0,54 \text{ і } K = 6.$$

Це відповідає гранецентричним кубічним ґратам з параметром ґрат  $a$ . Отже, центральний йон хлору (білі кульки) має шість найближчих сусідів (йони натрію чорні кульки).

Координаційне число визначається природою і формою структурних частинок, характером і спрямованістю їх взаємодій, умовою мінімуму енергії системи. Іноді задають координаційне число для другої, третьої і ін. координаційної сфери. В аморфних тілах і рідинах координаційне число має тільки статистичний зміст.

*Металевий зв'язок* характерний для чистих металів та їх сполук і пов'язаний з наявністю електронів провідності, які вільно рухаються у кристалічних ґратах металу. Ці електрони електростатично взаємодіють з додатньо зарядженими атомами металів, скріплюючи їх між собою. Металеві зв'язки на відміну від ковалентних і йонних є нелокалізованими і ненаправленими. Такий зв'язок утворюється тоді, коли атоми зближуються і

орбіти валентних електронів перекриваються між собою. Валентні електрони приблизно рівномірно розподіляються у просторі між атомами, утворюючи електронний газ. У значній частині простору між вузлами кристалічних ґрат електронна густина зберігається незмінною, і лише біля вузлів вона різко зростає. Незважаючи на заряджений стан йонів, взаємодія між ними екранується рухливими електронами, й не поширюється на далекі відстані. Зв'язок між йонами виникає у результаті їх взаємодії з електронним газом.

Наявність вільних електронів визначає всю сукупність властивостей речовин у металевому стані: високу електро- і теплопровідність; позитивний температурний коефіцієнт електроопору, здатність добре відбивати світлові хвилі (що зумовлює їхній характерний блиск і непрозорість), високу пластичність (ковкість), термоелектронну емісію, явище фотоефекту, магнітні властивості та ін.

Металевий зв'язок подібний до ковалентного, оскільки в його основу покладено узагальнення валентних електронів. Однак у випадку ковалентного зв'язку спільними стають електрони лише двох сусідніх атомів, у той час як у випадку металевого зв'язку узагальнюються електрони усіх атомів, які вже не локалізуються біля своїх атомів, вони повністю делокалізовані і вільно переміщуються у кристалічних ґратах металу. Цим пояснюється відсутність просторової напрямленості та насичуваності металевого зв'язку. Делокалізація валентних електронів є наслідком багатоцентрового характеру металевого зв'язку й причиною їх вільного руху, зумовлюють високу електро- і теплопровідність металів. Речовини, що володіють металевим зв'язком, часто поєднують міцність з пластичністю, тому що під час зміщення атомів один відносно одного не відбувається розриву зв'язків.

Отже, металевий зв'язок є багатоцентровим хімічним зв'язком з дефіцитом електронів і базується на узагальненні зовнішніх електронів атомів. Тому він характерний лише для конденсованого стану речовини. У газовому стані атоми всіх речовин, у тому числі й металів, зв'язані між собою тільки ковалентним зв'язком.

*Водневий зв'язок* виникає в тому випадку, коли між електронегативними атомами знаходиться водень, Н. Такі атоми мають велику спорідненість з електронами, наприклад, О, N, F. Електрон в атомі Н слабо зв'язаний з протоном, тому електронна густина зміщується до більш електронегативного атома. В результаті протон «оголюється» і не перешкоджає зближенню атомів О...О, О... N і ін., відстані між якими стають близькими до таких, які встановились би за відсутності атома Н.

Якщо зв'язок утворюється між однаковими атомами, то це гомеополарний ковалентний зв'язок, який можна назвати водневоподібним, оскільки зв'язок між атомами в молекулі водню – найбільш простий приклад ковалентного зв'язку.

Інколи водневий зв'язок виділяють в окремий тип, оскільки він також має місце під час взаємодії Н з О, F, N, Cl та ін. В основі виникнення гомеополарного зв'язку лежить обмінна взаємодія або обмінний ефект,

обумовлений обміном атомів електронами і має чисто квантову природу. Сили такої взаємодії називаються обмінними силами, а їхня енергія – обмінною енергією.

Обмінна взаємодія виникає й між іншими тотожними частинками, наприклад, між протонами або між нейтронами, коли вони зближаються до відстаней, що забезпечують істотне перекриття хвильових функцій цих частинок, що має місце в атомному ядрі.

Залежно від орієнтації спінів узагальнених електронів обмінна взаємодія може проявлятися у виникненні сил притягання або відштовхування між атомами, що зближуються.

На рис. 1.9 зображені графіки енергії взаємодії двох гідрогенів для симетричного  $U_S$  і для антисиметричного  $U_A$  стану залежно від відстані між атомами. Симетричний стан виникає за антипаралельної (протилежної) орієнтації спінів узагальнених електронів, а антисиметричне – за паралельного напрямку спінів. За нульовий рівень відліку енергії взята енергія  $2E_0$  (тобто енергія двох ізольованих гідрогенів).

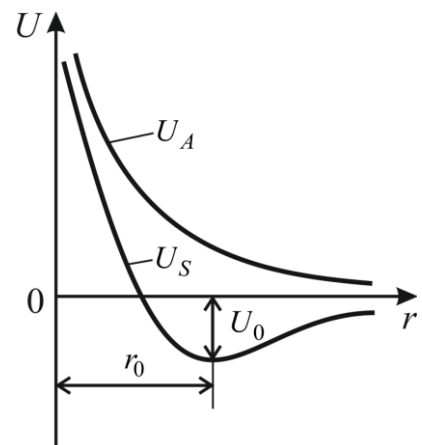


Рис. 1.9. Залежність енергії взаємодії двох гідрогенів від відстані між ними для симетричного і антисиметричного станів.

З рис. 1.9 видно, що для антисиметричного стану енергія системи безперервно зростає в міру зближення атомів, що відповідає наявності сил відштовхування між атомами й, ймовірно, не може зумовити утворення молекули водню. Для симетричного стану зі зменшенням  $r$  енергія системи спочатку зменшується, досягаючи мінімуму за  $r = r_0$ , а потім різко зростає. Зменшення енергії системи  $U_S$  зі зменшенням відстані за  $r > r_0$  свідчить про те, що на цій ділянці переважають сили притягання між атомами. Коли  $r = r_0$  для симетричного стану сила притягання, обумовлена обмінною взаємодією, урівноважує результуючу кулонівську силу між елементами системи, що проявляється у вигляді сили відштовхування. Наявність мінімуму на кривій  $U_S$  показує можливість існування стійкої системи із двох гідрогенів – молекули водню, для руйнування якої потрібно затратити енергію, що дорівнює глибині потенціальної ями  $U_0$ .

*Ван-дер-ваальсові взаємодії* складаються з відштовхування атомів, обумовлені перекриванням їх електронних оболонок і дисперсійного притягання. Молекулярний зв'язок виникає між будь-якими атомами або молекулами у результаті дії сил взаємодії Ван-дер-Ваальса, природа яких зводиться до взаємодії між молекулярними диполями.

*Сили Ван-дер-Ваальса* – це сили міжмолекулярної (та міжатомної) взаємодії з енергією  $10\div 20$  кДж/моль. Цим терміном спочатку позначались усі такі сили у науці, у сучасній науці цей термін є застосовним до сил, що

виникають під час поляризації молекул та утворенні диполів. Винайдені Ван-дер-Ваальсом у 1869 році.

Ван-дер-ваальсові сили міжатомної взаємодії інертних газів обумовлюють можливість існування агрегатних станів інертних газів (газ, рідина, тверде тіло).

До ван-дер-ваальсових сил відносять взаємодії між диполями (постійними й індукованими). Назва пов'язана із тою обставиною, що ці сили спричиняють поправки на внутрішній тиск у рівнянні у Ван-дер-Ваальса. Ці взаємодії переважно спричиняють сили, відповідальні за формування просторової структури біологічних макромолекул. Ван-дер-ваальсові сили також виникають між частинкою (макрочастинкою або наночастинкою) та молекулою і між двома частинками.

У загальному випадку зв'язок Ван-дер-Ваальса здійснюється за дисперсійним, орієнтаційним та індукційним механізмами.

На рис. 1.10 показані: а – сили притягання, б – сили відштовхування,  $\vec{p}$  – дипольний момент атома.

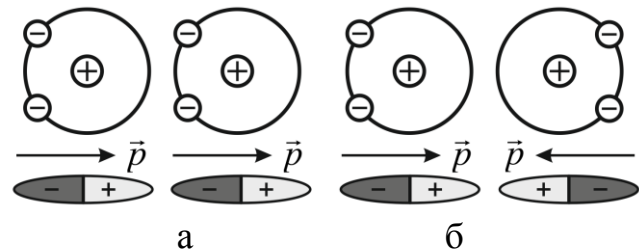


Рис. 1.10. Схема виникнення сил Ван-дер-Ваальса між двома атомами гелію.

Під час зближення атомів електрони, які мають протилежно напрямлені спіни, відштовхуються. В результаті цього електронна густина в просторі між ядрами двох взаємодіючих атомів зменшується, що зумовлює збільшення енергії міжядерного відштовхування. Це відштовхування атомів за їх зближення складається з відштовхування електронів і електростатичного відштовхування ядер, дезекранованих внаслідок взаємодії електронів. Дисперсійне притягання атомів виникає в результаті кореляції руху електронів і є чисто квантовим ефектом. Ван-дер-ваальсова міжмолекулярна взаємодія відповідальна за відхилення властивостей реальних газів від ідеальних: за відносну стабільність різних конформерів, за структуру і властивості молекулярних кристалів, рідин і ін.

Дисперсійні сили утворюються, якщо за наближення двох неполярних атомів (молекул) виникають миттєві дипольні моменти, які можуть або притягнутися, або відштовхнутися (рис. 1.10). Енергетично більш вигідною є конфігурація, що відповідає виникненню сил притягання.

Індукційна (деформаційна) взаємодія виникає тоді, коли у молекулі утворюється наведений (індукційний) дипольний момент під дією поля постійного диполя сусідньої молекули.

Якщо атоми (молекули) полярні, тобто мають постійний дипольний момент, то між ними виникають орієнтаційні молекулярні сили (Ne, Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> та ін.).



У загальному випадку в молекулярних кристалах можуть одночасно проявлятися всі три види взаємодії, і енергія взаємодії складається із енергії дисперсійної ( $U_d$ ), орієнтаційної ( $U_{op}$ ) та індукційної ( $U_{ін}$ ) взаємодії.

Наведена вище класифікація кристалів за типами зв'язку досить умовна, але корисна хоча б у тому розумінні, що знання переважного типу зв'язку дозволяє оцінити енергію зв'язку кристала.

Під *енергією зв'язку* розуміється енергія, необхідна для роз'єднання твердого тіла на окремі атоми, молекули або йони (залежно від типу кристала: ковалентні й металеві кристали потрібно розділити на атоми, йонні – на йони, молекулярні й кристали з водневими зв'язками – на молекули). Приклади наведено у табл. 1.1.

Таблиця 1.1

Енергія зв'язку кристалів різного типу

Тип кристала	Приклад	Енергія зв'язку, кДж/моль
Йонний	NaCl	756
	LiF	1008
З ковалентним зв'язком	Алмаз	~712
	SiC	1186
Металевий	Na	109
	Fe	394
Молекулярний	Ar	7,5
	CH <sub>4</sub>	10,1
З водневим зв'язком	H <sub>2</sub> O (лід)	50
	HF	29

Взаємодія ван-дер-ваальса є найбільш універсальною (вона виникає між будь-якими частинками), але й є найбільш слабкою. Енергія такої взаємодії приблизно на два порядки нижча енергії зв'язку йонних та ковалентних кристалів і майже на порядок вища, ніж у кристалів з водневими зв'язками. Енергія металевого зв'язку, що виникає у результаті узагальнення валентних електронів, порівнювана з енергією зв'язку йонних і ковалентних кристалів, але все ж менше останньої в кілька разів. Енергія зв'язку визначає основні фізичні властивості кристалів, які зазначені під час опису окремих типів кристалів.

*Запитання для самоперевірки:*

1. Яка різниця між твердим тілом і кристалічним твердим тілом?
2. У чому полягає різниця між «ближнім» і «дальнім» порядком розташування атомів (молекул)?
3. Що називають кристалічними ґратами?
4. Які фундаментальні фізичні експерименти вперше підтвердили зернистість структури речовини, ким і коли вони були виконані?
5. Якими є основні риси властивості симетрії об'єкта?
6. Які види симетрії зовнішньої форми кристалу Ви знаєте?
7. Що таке трансляційна симетрія?

8. Назвіть основні операції і елементи симетрії кристалічних ґрат.
9. Що називають сингонією?
10. Що називають агрегатним станом речовини?
11. Чому традиційний поділ агрегатних станів речовини – твердий, рідкий, газоподібним є доволі умовним?
12. Яке фізичне поняття сучасної фізики вважається біль загальним ніж агрегатний стан речовини?
13. У чому полягає різниця між конденсованим і неконденсованим станами речовини?
14. У чому полягає різниця між впорядкованим і невпорядкованим станами речовини?
15. У чому полягає різниця між метастабільним і стабільним станами речовини?
16. Які тіла називають аморфними?
17. Які типи міжатомних сил Ви знаєте?
18. Які з типів міжатомних сил відповідають за хімічні зв'язки у молекулах?
19. Яка природа сил ван-дер-ваальса?
20. Чим характерні ковалентні сили? Які Вам відомі його підвиди?
21. Як унаочнюється структура ковалентного зв'язку у моделі Льюїса?
22. У чому полягає ідея квантово-механічного тлумачення хімічного зв'язку?
23. Якою є природа йонних сил у кристалах? Чим характерний йонний зв'язок?
24. Якою є природа металевого зв'язку, чим він характерний?
25. У чому полягає різниця між локалізованим і делокалізованим станом електрона в атомі?
26. Чим характерний водневий зв'язок?
27. У чому полягає різниця між дисперсійною, орієнтаційною та індукційною взаємодіями і в якому типі міжатомних сил вони себе проявляють?
28. Що називають енергією зв'язку кристала?

## 2. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ЕЛЕМЕНТИ ТЕОРІЇ КРИСТАЛІЧНОГО СТАНУ РЕЧОВИНИ

- 2.1. Кристалічні ґрати. Елементарна комірка та її параметри.
- 2.2. Трансляційна симетрія ґрат. Вектор трансляції. Типи кристалічних сингоній. Ґрати Браве.
- 2.3. Дефекти кристалічних ґрат.
- 2.4. Дифракція на ідеальних кристалічних ґратах, умова Вульфа-Брегга.

### 2.1. Кристалічні ґрати. Елементарна комірка та її параметри

*Кристалічні ґрати* твердого тіла складаються із частинок між якими існують взаємодії. Доцільно проаналізувати ці взаємодії на силовому та енергетичному рівнях. В цілому між частинками, що утворюють тверде тіло, на відстанях  $r = r_0$  сили відштовхування зрівноважують сили притягання. Графічне зображення такої силової взаємодії подано на рис. 2.1. За умови  $r = r_0$  енергія взаємодії досягає мінімального значення  $U_0$ . Тому стан частинок, зближених на відстань  $r_0$ , є станом стійкої рівноваги. Внаслідок цього частинки, представлені самі собі у визначеному місці, синергетично змушені

вишикуватись в чіткому порядку, створюючи тіло з правильною внутрішньою структурою – *кристал*. Така стійка структура зберігається до тих пір, доки енергія зв'язку залишається вищою за абсолютним значенням від енергії теплового руху частинок.

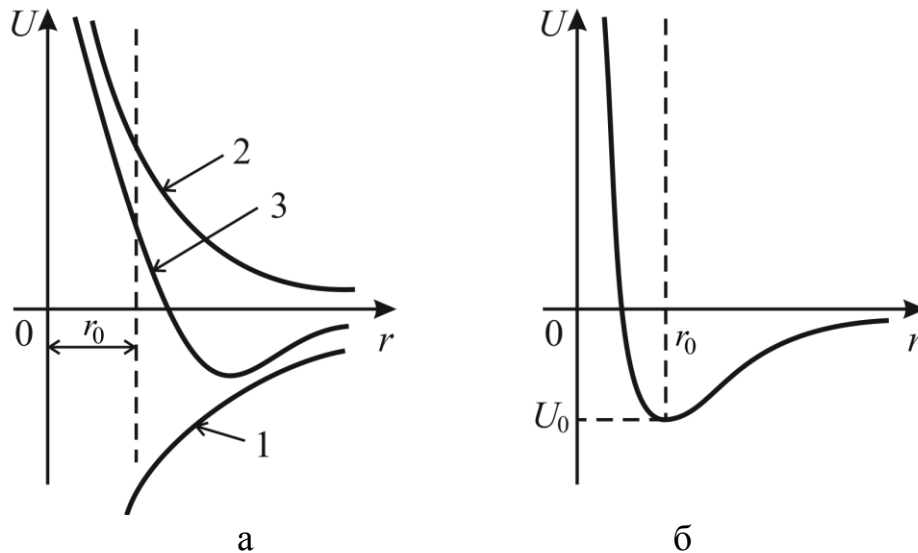


Рис. 2.1. Залежність енергії взаємодії від віддалі між частинками кристалічних ґрат твердого тіла: а – 1 – сили відштовхування, 2 – сили притягання, 3 – результуюча взаємодія; б – взаємодія двох взаємодіючих нейтральних атомів.

Якщо енергія частинок збільшуються, то має місце відхилення частинок від положення рівноваги, відповідно виникають сили, що намагаються повернути частинки в положення рівноваги. Тому єдиною можливою для частинок формою руху є неупорядковане коливання навколо положення рівноваги. Внаслідок описаного вище процесу взаємодії частинок утворюються кристалічні ґрати.

*Кристалічні ґрати* – анізотропне, однорідне, симетричне середовище, складовими частинками якого є атоми, молекули, йони розташовані періодично, як правило, у трьохмірному просторі. Ґрати описують відповідними параметрами.

*Вузли ґрат* – еквівалентні (гомологічні) точки у просторі кристалу.

*Просторові ґрати* – каркас, створений сукупністю вузлів.

*Елементарна комірка* – характерна фігура, яка періодично повторюється в просторі, рис. 2.2. Тобто це найменший об'єм просторового розміщення атомів кристалу, який повністю передає всі особливості його структури (паралелепіпед). Вона описується трьома некомпланарними векторами  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  та трьома кутами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

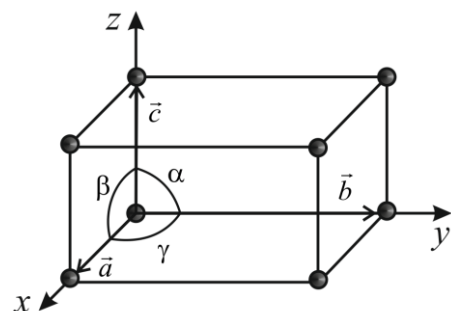


Рис. 2.2. Елементарна комірка кристала.

$(a, b, c)$ , що утворюють елементарну комірку і називають періодами або основними реперами або елементарними трансляціями.

В загальному випадку для характеристики елементарної комірки необхідно задати шість величин: три ребра комірки  $(a, b, c)$ ; три кути між ними  $(\alpha, \beta, \gamma)$ . Ці величини називають параметрами елементарної комірки. Часто за одиницю вимірювання довжини у ґратах беруть не метр, а відрізки  $a, b, c$ . Їх називають осьовими одиницями.

*Простими* або *примітивними* називають елементарні комірки, які складаються з частинок лише у вершинах кристалу, рис. 2.3. На кожну таку комірку приходить одна частинка.

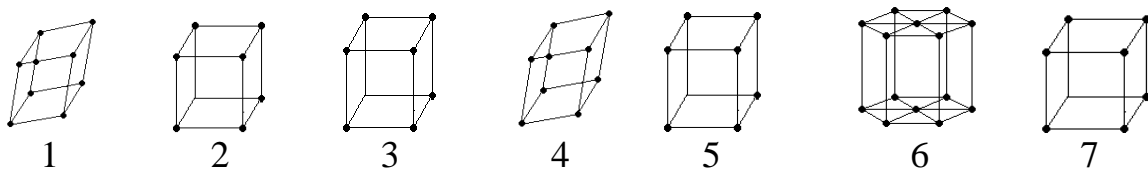


Рис. 2.3. Основні типи примітивних елементарних комірок:

- 1 – триклінна ( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ ); 2 – моноклінна ( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta \neq 90^\circ$ );  
 3 – ромбічна ( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ); 4 – тригональна ( $a = b = c$ ,  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ );  
 5 – тетрагональна ( $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ); 6 – гексагональна ( $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ );  
 7 – кубічна ( $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ).

*Складними* називають елементарні комірки, які складаються з частинок розташованих не лише у вершинах, а й інших точках. Найпоширенішими з них представлені на рис. 2.4.

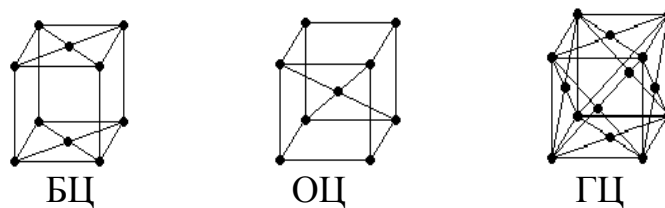


Рис. 2.4. Види складних елементарних комірок: БЦ – базоцентрована; ОЦ – об'ємноцентрована; ГЦ – гранецентрована.

## 2.2. Трансляційна симетрія ґрат. Вектор трансляції. Типи кристалічних сингоній. Ґрати Браве

Нескінченно повторюване паралельне перенесення об'єкта на деяку відстань називають *трансляціями*. Відстань перенесення називають *періодом трансляції*.

В загальному випадку елементарну комірку можна представити як паралелепіпед, ребрами якого є трансляції, рис. 2.2. Оскільки переміщення на трансляцію суміщає кристал з самим собою, – всі кристали володіють трансляційною симетрією.

Кристал, як просторова структура, розглядається як система паралелепіпедів, які неперервно повторюються, рис. 2.5. Тому для вивчення структури кристалу досить знати форму і розміри його елементарної комірки, рис. 2.2, що характеризується параметрами елементарної комірки – довжинами трьох ребер і трьома кутами між ними.

З геометричної точки зору правильне розташування частинок у кристалі, яке періодично повторюється, можна описати за допомогою операції паралельного переносу або трансляції. На рис. 2.6 показано грати, одержані трансляцією частинки вздовж трьох координатних осей:

$Ox$  на відрізки  $a, 2a, 3a, \dots, ma$ ;

$Oy$  на відрізки  $b, 2b, 3b, \dots, nb$ ;

$Oz$  на відрізки  $c, 2c, 3c, \dots, pc$ ,

де  $(n, m, p)$  – цілі числа. Положення будь-якої частинки у таких гратах визначають вектором  $\vec{r} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ . Вектори  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  називають найменшими векторами трансляції, а їх числові значення – *періодами трансляції*.

У кристалографії трансляційна симетрія кристалів пов'язана із використанням поняття сингонія. *Сингонія* – одна з класифікацій кристалів за ознакою форми їх елементарної комірки. За звичай цей термін найчастіше вживається у кристалографії, але в той же час уявлення про сингонії закладається в евклідовій геометрії як група видів симетрії, що мають один або кілька однакових елементів симетрії. *Видом симетрії* називають повну сукупність елементів симетрії кристала.

За формою елементарної комірки в залежності від співвідношення довжин трансляцій  $(a, b, c)$  та кутами між ними  $(\alpha, \beta, \gamma)$  виділяють 6 сингоній, що розділяються на три категорії в залежності від кількості однакових довжин трансляції.

*Найнижча категорія* (всі трансляції відмінні одна від одної):

- триклінна ( $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ );
- моноклінна ( $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$ );
- ромбічна або орторомбічна ( $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ).

*Середня категорія* (дві трансляції з трьох рівні між собою):

- тетрагональна ( $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ );
- тригональна, ромбоєдрична ( $a = b = c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ );
- гексагональна ( $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ ).

} гексагональна сингонія

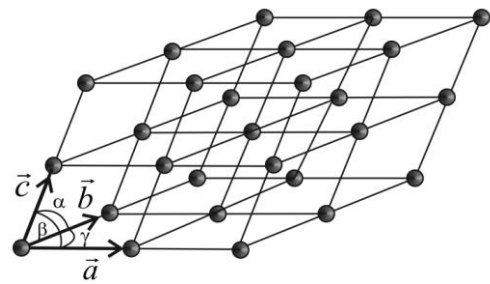


Рис. 2.5. Графічне зображення послідовності паралелепіпедів кристалу.

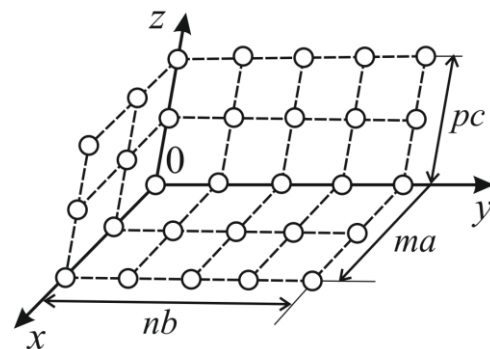


Рис. 2.6. Трансляція кристалічних грат на вектор  $m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ .

Вища категорія (всі трансляції рівні між собою):

- кубічна ( $a=b=c$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ).

Інколи у спеціальній літературі зустрічається плутанина двох понять – сингонії (*crystal family*) і кристалічної системи (*crystal system*), які досить часто ототожнюють. Розподіл за кристалічними системами виконується в залежності від набору елементів симетрії, що описують кристал. Такий розподіл зумовлює існування семи кристалічних системи, дві з яких – тригональна (з однією віссю третього порядку) і гексагональна (з однією віссю шостого порядку) мають однакову за формою елементарну комірку і тому відносяться до однієї, гексагональної, сингонії.

Згідно визначених шести сингоній в залежності від співвідношення між ребрами ( $a, b, c$ ) та величинами кутів між ними ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) і наявності загальних елементів симетрії просторового упорядкування виділяється сім кристалічних систем. Відомий німецький фізик і кристалограф Моріц Людвіг Франкенгейм (1835), а пізніше французький фізики Огюст Браве (1850) виділили 14 видів трансляційних ґрат, які тепер називають *ґрати Браве* – система точок з радіусами-векторами  $\vec{r} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ , де  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  – основні вектори трансляцій;  $m, n$  та  $p$  – цілі числа.

Просторовий каркас, що виникає з врахуванням всіх можливих трансляційних переносів, іменують як ґрати Браве. Можна сказати, що ґрати Браве – це нескінчена система точок, що утворюється трансляційним повторенням однієї точки. Строго доведено, що існують 14 типів ґрат Браве:

- |                            |     |                         |
|----------------------------|-----|-------------------------|
| – кубічні примітивні;      |     | – ромбічні примітивні;  |
| – об'ємцентричні           | $i$ | – базо-, об'єм-,        |
| гранецентричні;            |     | гранецентричні;         |
| – гексагональні;           |     | – моноклінні примітивні |
| – тригональні;             |     | базоцентричні;          |
| – тетрагональні примітивні | $i$ | – триклинні.            |
| об'ємцентричні;            |     |                         |

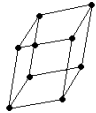
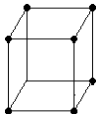
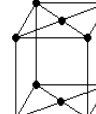
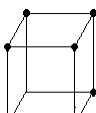
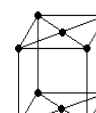
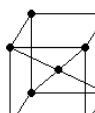

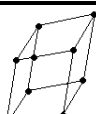
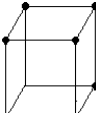
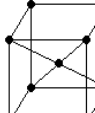
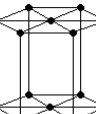
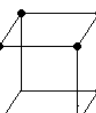
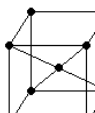

Елементарні комірки всіх типів сингоній представлені у табл. 2.1, до того ж не лише примітивні, а й центричні.

Легко бачити, що для деяких сингоній форми елементарної комірки не суперечить наявність вузлів у кристалічних ґратах не лише у кутах елементарної комірки, а й у центрі комірки всіх чи деяких граней. Це вказує на можливість трансляційного переносу (в ряді випадків) не лише на періоди елементарної комірки, а й на половину діагоналей граней комірки чи просторових діагоналей.

Якщо врахувати всі можливі у кристалічних ґратах поворотні вісі симетрії і дзеркальні площини симетрії, то маємо 32 класи симетрії, які можна згрупувати у 7 сингоній. З врахуванням гвинтових осей симетрії ці категорії встановили Є.С. Федоров та А. Шенфліс.

Таблиця 2.1.

## Типи кристалографічних сингоній та ґрати Браве

Сингонії	Характерні елементи симетрії	Типи ґрат			
		Примітивні	Базоцентричні	Об'ємноцентричні	Гранецентричні
Триклінна $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	відсутні як вісі так і площини				
Моноклінна $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ , $\beta \neq 90^\circ$	одна подвійна вісь або одна площина симетрії				
Ромбічна $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	три взаємперпендикулярні подвійні вісі (або їх еквіваленти)				
Тригональна* $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	одна потрійна вісь				
Тетрагональна $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	чверть (тетрагональної) вісі (вісь 4-го порядку)				
Гексагональна $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ , $\gamma = 120^\circ$	одна гексагональна вісь (вісь 6-го порядку)				
Кубічна $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	чотири потрійні й три чверті вісі. Потрійні вісі паралельні діагоналям куба й нахилені одна до іншої під кутом $70^\circ 32'$				

Примітка: \* – Іноді тригональна сингонія вважається частиною гексагональної сингонії, так що в цьому випадку налічується всього шість різних сингоній.

Найбільш простими є кристалічні ґрати з кубічною симетрією (рис. 2.7): а – прості, б – об'ємноцентровані, в – гранецентровані.

Довжини ребер називають *сталими ґрат*. Координатні вісі спрямуємо вздовж ребер кубічних ґрат, рис. 2.8. Положення будь-якого вузла кристалічних ґрат відносно вибраного початку координат задають трьома координатами  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Ці координати можна визначати таким чином:  $x=ma$ ;  $y=nb$ ;  $z=pc$ , де  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – параметри ґрат;  $m$ ,  $n$ ,  $p$  – цілі числа

Параметри ґрат зручно брати за одиницю вимірювання довжин. Тоді координатами вузла визначаються числами  $m$ ,  $n$ ,  $p$ , які називають індексами вузла і записуються  $[[mnp]]$ , рис. 2.8.

Індекси вузла  $[[mnp]]$  є одночасно і індексами напрямку, який позначають  $[mnp]$ . Це три найменші числа, що характеризують положення найближчого вузла у даному напрямі. На рис. 2.9 зображені напрями в кристалі кубічної сингонії.

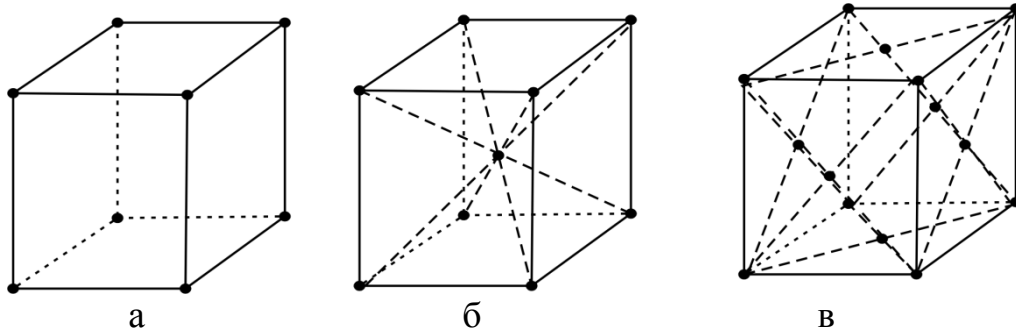


Рис. 2.7. Основні типи простих кристалічних ґрат.

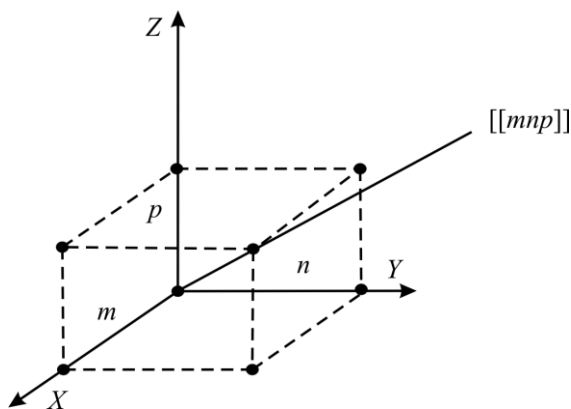


Рис. 2.8. Кубічні ґрати і індекси вузла.

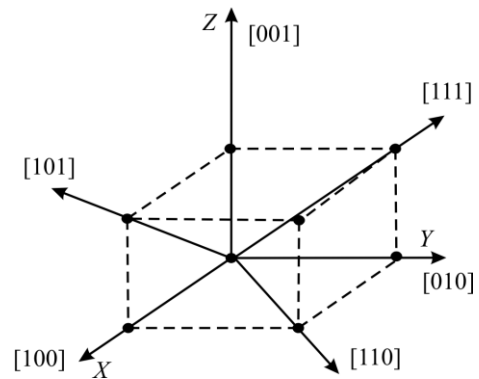


Рис. 2.9. Кубічні ґрати і індекси напрямку.

Характеристики граней описують іншими параметрами, які називають *індексами Міллера*. Зокрема, орієнтацію граней кристала і множини паралельних їм атомних площин у вибраній системі координат задають трьома цілими числами  $[hkl]$  у базисі ортогональних векторів, які задають обернені кристалічні ґрати, взятими в квадратні дужки. Вони не мають спільного множника і визначають проекції нормалі до площини на вісі координат. У випадку, коли проекція негативна над числом проводять риску, наприклад  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ . У такий спосіб показують на скільки частин поділені ребра елементарної комірки даною серією атомних площин. Отже, *індекси Міллера* – це система позначень для напрямків, площин, сімейств напрямків і площин кристалічних ґрат. Напрямок задається трьома числами:  $(hkl)$  – позначає площину, перпендикулярну напрямку  $[hkl]$ ;  $\{hkl\}$  – позначає сімейство площин, еквівалентних  $(hkl)$  з врахуванням операцій симетрії;  $\langle hkl \rangle$  – позначає сімейство напрямків  $[hkl]$  з врахуванням операцій симетрії. Усі індекси зводяться до взаємно простих чисел.

На рис. 2.10 показані кристалографічні площини, що проходять через діагоналі двох протилежних граней кубічних ґрат. Діагональні площини



характеризують індексами [110], [111], а площину однієї з граней – індексами [100].

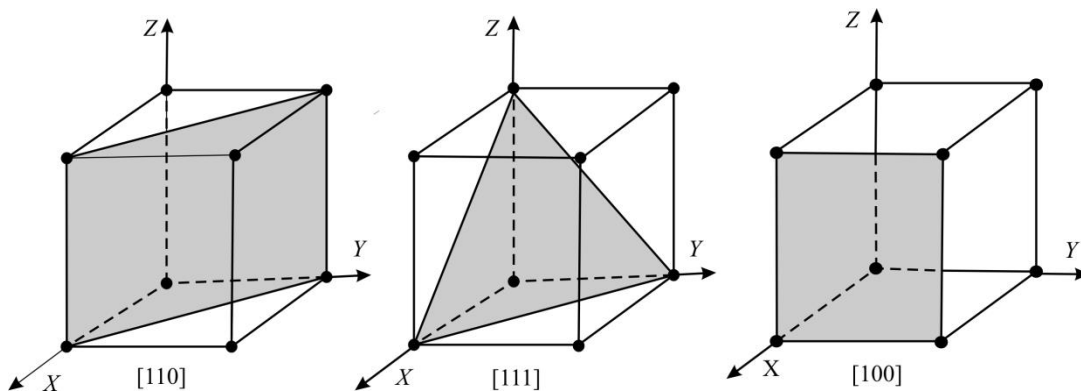


Рис. 2.10. Кубічні ґрати і індекси Міллера

Відстань  $d$  між двома сусідніми паралельними кристалографічними площинами визначають за формулою:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}},$$

де  $a$  – період кубічних ґрат.

*Приклад.* Розрахуємо період кристалічних ґрат кристалу хлористого цезію, рис. 2.11.

Розв'язування такого типу задачі зводиться до того, щоб виразити період кристалічних ґрат через число молекул (атомів, йонів) в елементарній комірці, об'єм, густину кристалу.

Відстань між найближчими однойменними йонами відповідає довжині ребра куба і є періодом ґрат. Спочатку слід визначити число йонів цезію і хлору в об'ємі куба  $d^3$ . У структурі куба розташовано вісім йонів хлору. Кожний з них є вершиною восьми суміжних елементарних кубів, рис. 2.11.

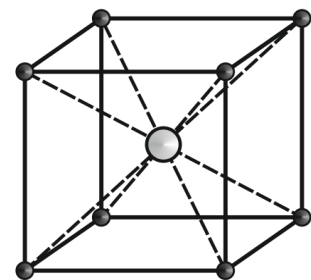


Рис. 2.11. Кристалічні ґрати кристалу хлористого цезію.

Даному об'єму  $d^3$  належить лише одна восьма частина йона, розташованого у вершині куба. Таких йонів вісім. Тоді  $N = 8 \cdot 1/8 = 1$ . Один йон цезію розташований на перетині просторових діагоналей куба. Він належить визначеному елементарному об'єму. В елементарному об'ємі  $d^3$  утримується один йон цезію й один йон хлору, тобто одна молекула хлористого цезію.

Одна молекула хлористого цезію  $N=1$  займає об'єм  $d^3$ . На один моль кристалу припадає об'єм

$$V_{\mu} = d^3 \frac{N_a}{N},$$

де  $V_{\mu}$  – молярний об'єм,  $N_a$  – стала Авогадро. З іншого боку, молярний об'єм кристалу

$$V_{\mu} = \frac{\mu}{\rho},$$

звідси

$$d^3 \frac{N_a}{N} = \frac{\mu}{\rho} \text{ і } d = \sqrt[3]{\frac{N\mu}{N_a \rho}}.$$

Не кожні ґрати можна одержати шляхом трансляції одного вузла. На рис 2.12 зображені двовимірні ґрати з базисом загального типу. Їх можна подати у вигляді вставлених одні у інші ґрати 1 та 2, кожні з яких визначаються трансляційним вектором  $\vec{a}$  і  $\vec{b}$ . Зміщення ґрат описують додатковим вектором  $\vec{A}$ , який називають базисним. Кількість таких векторів може бути довільною.

ґрати з базисом є ґратами загального типу. Їх можна побудувати за допомогою тих самих трансляцій, але у цьому випадку необхідно транслювати не один вузол, а декілька вузлів – базис, що задається сукупністю базисних векторів. Зображені на рис. 2.13 двовимірні ґрати можна одержати трансляцією базису, що складається із двох вузлів  $O$  та  $O'$ .

Прикладом тривимірних ґрат з базисом є ґрати алмаза. Їх можна утворити двома вставленими одні в інші гранецентровані кубічні ґрати (ГЦК), зміщені вздовж просторової діагоналі (на  $\frac{1}{4}$  діагоналі), рис. 2.13. На рисунку зображено елементарну комірку алмаза та сульфїду цинку. Структура алмаза може бути представлена як ґрати ГЦК з атомами вздовж вузлів та зміщеними відносно них на  $\frac{1}{4}$  просторової діагоналі. Базисом таких ГЦК ґрат Браве будуть два атома: з координатами  $(0, 0, 0)$  і  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ . Досить часто за елементарну комірку алмаза обирають куб із базисом з 8 атомів координатами: чотирьох атомів незміщених ГЦК ґрат:  $0\ 0\ 0$ ;  $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$ ; чотирьох атомів зміщених ГЦК ґрат:  $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$ ;  $\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}$ ;  $\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}$ ;  $\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}$ .

У структурі алмаза кожен атом вуглецю має чотирьох найближчих

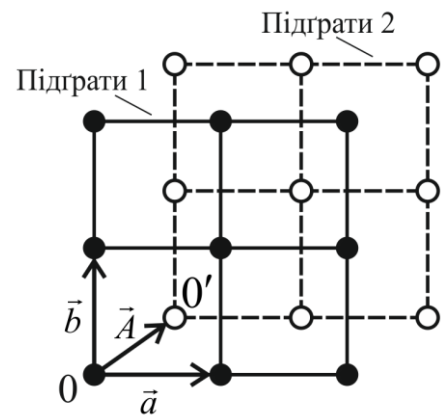


Рис. 2.12. Двовимірні ґрати.

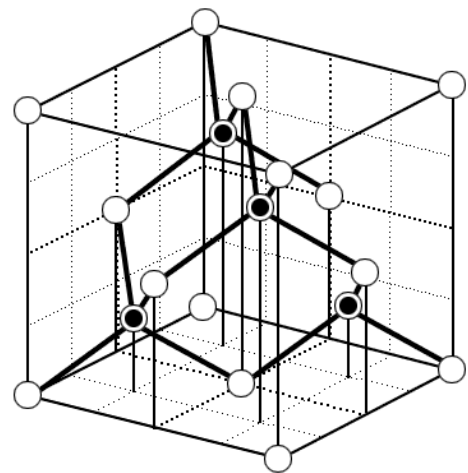


Рис. 2.13. Елементарна кубічна комірка алмаза (і білі і темні кульки – атоми вуглецю) та сульфїду цинку (темні кульки – атоми сірки, білі – атоми цинку).

сусідів, розташованих у вершинах тетраедра, і відбувається узагальнення чотирьох гібридизованих  $2s-2p$  електронів усіх атомів вуглецю з такими ж електронами їх найближчих сусідів. Зв'язок за таких умов виявляється дуже міцним, про що можуть свідчити механічні властивості алмаза. Окрім вуглецю (алмазу) таку ж структуру мають чотиривалентні напівпровідники кремній і германій.

### 2.3. Дефекти кристалічних ґрат

В ідеальних кристалах має місце термодинамічна рівновага і розташування атомів (йонів), молекул у вузлах ґрат характеризується чіткою тривимірною періодичністю. У реальних кристалах спостерігається наявність різних порушень періодичності ґрат, дефектів структури. У кристалографії дефекти класифікують за числом вимірювань і часом існування.

За числом вимірювань розрізняють нульвимірні (точкові), одновимірні (лінійні), двовимірні (поверхневі) і тривимірні (об'ємні) дефекти.

За часом вимірювання виділяються динамічні і статичні дефекти. Статичні дефекти – це такі дефекти, які існують тривалий час, за умови порушення структури кристалічних ґрат. Вони не зникають під час охолодження кристала до температури, близької до 0 К.

*Статичні дефекти* – це порушення кристалічних ґрат, які існують тривалий час і не зникають під час охолодження кристала до температури, близької до 0 К. Розглянемо основні з них.

*Точкові дефекти* – це порушення кристалічної структури у всіх трьох напрямках, розміри яких порівнювані з атомною або кількома атомними відстанями (порядку двох атомних розмірів). Вони можуть бути простими і складними. За термодинамічної рівноваги в кристалі із стехіометричним складом (хімічна сполука, що утворилась у земній корі або в інших космічних тілах, однорідна за фізичною будовою та хімічним складом) точкові дефекти можуть виникати у результаті теплового руху. Такі дефекти можуть рухатись у кристалі, взаємодіяти один з іншим тощо. Концентрація точкових дефектів зростає за експоненціальним законом із підвищенням температури. Незалежно від концентрацій і типів точкових дефектів кристал у цілому випадку залишається електрично нейтральним.

*Прості дефекти* є атомними (коли є порушення розподілу мас у кристалі) і електронними. Електронні мають місце, коли є вакансія вузла чи атому, рис. 2.14 а, наявність атома домішки, рис. 2.14 б, або коли у кристалі виявляється атом у міжвузлах кристалічних ґрат, рис. 2.14 в.

Існують *складні* точкові дефекти. Наприклад, *центр забарвлення* (дефекти ґрат, що поглинають світло спектральної області, в якій відсутнє поглинання самого кристала), або *F-центр* – це вакансія аніона і електрон, локалізований поблизу неї.

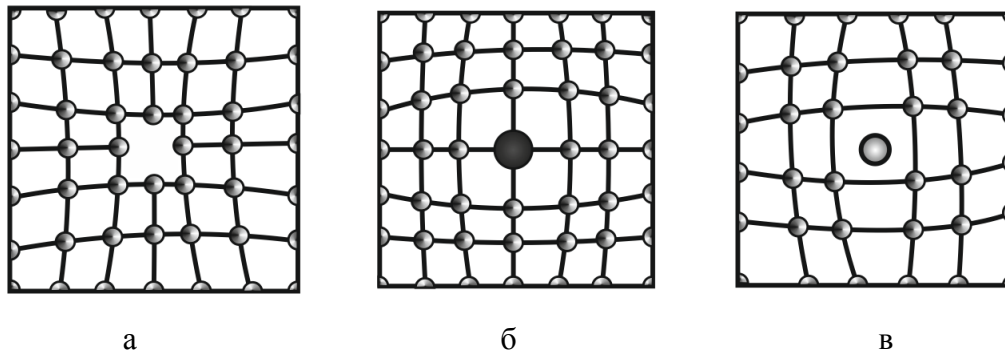


Рис. 2.14. Схематичне зображення точкових дефектів

Характерними точковими дефектами твердих тіл є парні дефекти: *дефекти за Френкелем* (у твердому тілі через термодинамічну рівновагу чи зовнішню дію атом зміщується, виходить із свого вузла, залишаючи його порожнім) (рис. 2.15 а) – пара вакансії і протилежно зарядженого атома в міжвузловині; *дефекти за Шотткі* (вакансія залишається незаповненою, вузол порожній і заміщується іншими атомами) (рис. 2.15 б) – пара із катіонної та аніонної вакансій.

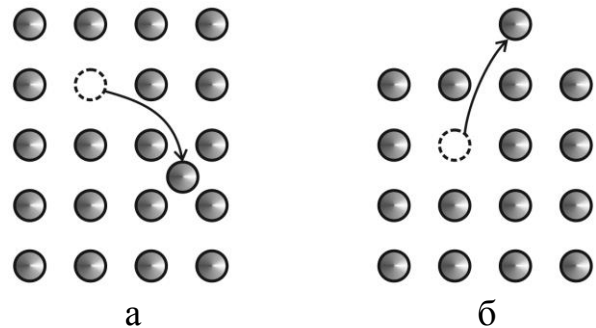


Рис. 2.15. Точкові дефекти у кристалах: а – за Френкелем; б – за Шотткі.

Розподіл енергії між атомами твердого тіла нерівномірний. За будь-якої температури у кристалі є атоми, енергія яких у багато разів більша або менша середнього значення, що відповідає закону рівномірного розподілу за ступенями вільності. Атоми, що володіють досить високою енергією, можуть зміститись на значну відстань від положення рівноваги і подолати потенціальний бар'єр, створений сусідніми атомами, перейшовши у нове оточення, нову комірку. Такі атоми ніби «випаровуються» із своїх вузлів і «конденсуються» у внутрішніх порожнині ґрат – у міжвузлах, рис. 2.15 а, так утворюються дефекти за Френкелем – виникнення вакантного вузла (вакансії) за рахунок дрейфу атома у міжвузлах (дислокованого атома).

Рівноважна кількість впроваджених атомів  $n_\phi$ , за даної температури визначається співвідношенням:

$$n_\phi = An_0 e^{-E_\phi/kT}, \quad (2.1)$$

де  $E_\phi$  – енергія утворення впровадження (порядку 1 eВ);  $n_0$  – кількість вузлів ґрат у даному об'ємі;  $A$  – ціле число (близьке до 1), що характеризує кількість однакових міжвузлів з розрахунку на один атом ґрат.

Атоми в міжвузлах і вакансії дифундують у ґратах. Дислоковані атоми переходять із одного міжвузла до іншого. Вакансії заповнюються сусідніми

атомами естафетно.

За наявності дефектів Шотткі, рис. 2.15 б, можливе повне і часткове випаровування атомів з поверхні кристалу. До того ж атом або переходить в стан пари або перебуває над поверхнею кристалу. В обох випадках у поверхневому шарі кристалу утворюється вакансія. Вона втягується всередину кристалу під час заміщення атому, що лежить глибше і таким чином дифундує у його об'ємі. Таке утворення вакансій не супроводжується одночасним впровадженням атомів у міжвузлі.

За розрахунками в кристалі, що складає  $N$  вузлів, рівноважна кількість вакансій  $n_{uu}$  визначається як:

$$n_{uu} = n_0 e^{-E_{uu}/kT}, \quad (2.2)$$

де  $E_{uu}$  – енергія утворення вакансії, вона менша за  $E_f$  і, наприклад, для алюмінію складає 0,75 eВ.

Внутрішня будова реальних кристалів суттєво відрізняється від будови ідеальних кристалів. Реальні кристали мають мозаїчну структуру. Вони складаються з блоків правильної побудови, розташованих лише наближено паралельно один до одного. Розміри блоків коливаються від  $10^{-6}$  до  $10^{-8}$  м, а величина кутів між ними – від кількох секунд до десятків хвилин. Між прилягаючими блоками виникає перехідний шар, в якому грати поступово переходять від орієнтації, властивій одному блоку, до орієнтації, властивій іншому. Тому грати у цьому шарі спотворені.

Ще більше спотвореними є грати на границях зерен полікристалу, оскільки орієнтація зерен одне відносно іншого різниться на десятки градусів. Границі блоків і зерен є носіями надлишкової вільної енергії, що сприяє підвищеній швидкості протікання хімічних реакцій, поліморфних перетворень, дифузії тощо. Спотворення є ефективними центрами розсіювання носіїв струму і впливають на електричний опір кристалу.

*Домішки.* Сучасні методи очистки не дозволяють одержати абсолютно чисті матеріали. До найчистіших входить до  $10^{-9}$  % домішок, що відповідає  $10^{17}$  атомів домішок у  $1 \text{ м}^3$  речовини. Це еквівалентно забрудненню 10 т пшениці одним зерном ячменю.

В залежності від природи домішок останні в кристалі перебувають або в розчиненому стані, або у вигляді більш чи менш крупних впроваджень. Присутність чужорідних атомів викликає спотворення грат кристалу. Під час розміщення домішкових атомів у вузлах грат, розчини називають розчинами заміщення (подібно до зображення на рис. 2.14 б). У процесі розчину домішкові атоми проваджуються і в проміжки між атомами кристалу і заміщають частину атомів кристалу, розташовуючись у міжвузлах грат. В цьому випадку твердий розчин називають розчином впровадження (подібно до зображення на рис. 2.14 в).

Домішки впливають на хімічні, оптичні, магнітні і механічні властивості твердих тіл. Вони є ефективними центрами розсіювання носіїв струму,

сприяючи наявності електричного опору навіть за наближення до абсолютного нуля температур. У напівпровідниках сприяють домішковій провідності. Наприклад, у кремнію домішки знижують питомий опір напівпровідника від 2000 Ом·м до одиниць Ом·м.

Цікавими виявляються відомості з дослідження властивостей гранично чистих металів. Надчисте залізо є хімічно інертним і не піддається корозії навіть в умовах тропічної вологості; титан, хром, вісмут, вольфрам, молібден, які мають репутацію крихких, є пластичними навіть в умовах глибокого охолодження; олово стає настільки м'яким, що вигинається під дією власної ваги як тісто.

Чисті матеріали не лише важко одержувати, а і зберігати, особливо якщо перед застосуванням вони мають бути обробленими. Цікавий приклад розповів відомий німецький фізик В. Гейзенберг. Досліджуючи опромінення мішені потоком нейтронів у мас-спектрометрі ним було зареєстровано появу ядер золота. Цей ефект зник, коли експериментатор зняв з себе і далеко відніс окуляри у золотій оправі.

Розглянуті дефекти кристалів не є вичерпними. У кристалографії досліджуються й інші види дефектів, зокрема, лінійні, двомірні, тривимірні та ін.

З середини 80-х років ХХ ст. розпочалося інтенсивне дослідження багатоатомних кластерів (об'єднання деяких однорідних елементів, які можуть розглядатись як самостійна одиниця, яка володіє певними властивостями) вуглецю  $C_n$  – фулеритів, де  $n$  – кількість атомів.

У 1995 році були синтезовані гетерофулерити – молекули фулеритів, в яких один або декілька атомів вуглецю були заміщені атомами іншого сорту, та отримані водні розчини фулеритів  $C_{60}$  та  $C_{70}$ . *Фулерити* – це молекулярні кристали, продукти об'ємної полімеризації сферичних вуглецевих молекул фулеренів  $C_{60}$  та  $C_{70}$ . Такий кристал одержують під тиском понад 90000 ат і температурі понад 300 С. Отриманий матеріал повністю зберігає жорстку структуру фулеренів, які під час полімеризації з'єднуються між собою міцними алмазоподібними зв'язками. Це зумовлює утворення просторових каркасів, що мають аномально високу жорсткість і твердість.

Широкий спектр властивостей фулеренів робить їх перспективними для практичного використання. Зокрема, в мікроелектроніці гетерофулерити розглядають як основу для нових напівпровідникових матеріалів та фотоелектронних приладів. У медицині фулерити відіграють роль сорбентів, а нанотрубки, які вони утворюють, розглядають як засіб транспортування лікарських препаратів прямо у клітину. В техніці фулерити використовують як основу для синтезу штучних алмазів, а також застосовують як домішки для мастильних речовин, як йонні вловлювачі радіоактивних елементів, на основі розчинів фулеритів створені нелінійні оптичні затвори.

*Динамічні дефекти* – це порушення кристалічних ґрат, є короткотривалими або швидко мігрують у кристалі. Найпоширеніші динамічні дефекти – фонони – хвилі зміщень атомів (тимчасові викривлення регулярності

грат кристалу, викликані тепловим рухом). До найбільш цікавих і важливих динамічних дефектів кристалів відносять *екситони* і *полярони*.

## 2.4. Дифракція на ідеальних кристалічних ґратах, умова Вульфа-Брегга

Для дослідження структури кристалів використовують дифракцію хвиль, що взаємодіють з атомами; їх довжини співрозмірні з міжатомними відстанями кристалу, порядку  $10^{-10}$  м. Випромінювання за допомогою більш довгих хвиль не може виявити деталі структури атомного рівня; а короткі хвилі під час дифракції відхиляються на дуже малі кути, що не зручно.

Отже, за дифракцією хвиль в кристалі визначають розмір елементарної комірки, положення ядер і розташування електронів всередині комірки.

Для дифракції, як правило, використовують потік фотонів, нейтронів, інколи, електронів.

Енергію кванта рентгенівського випромінювання можна визначити за його довжиною хвилі  $\lambda$  користуючись формулою:

$$\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (2.3)$$

де  $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж·с є сталою Планка. Для більш зручніших одиниць вимірювання використовують позначення

$$\lambda \left( \overset{\circ}{\text{A}} \right) = \frac{12,4}{\text{кеВ}}, \quad (2.4)$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі в ангстремах,  $1 \overset{\circ}{\text{A}} = 10^{-10}$  м; енергію  $\varepsilon$  вимірюють у кілоелектронвольтах,  $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Дж.

У дослідах використовують рентгенівське випромінювання з енергією квантів від 10 до 50 кеВ. Його одержують в процесі гальмування швидких електронів на металевих мішенях (*гальмівне випромінювання*), а також під час непружного їх зіткнення з внутрішніми електронами атомів мішені (*характеристичне випромінювання*). Гальмівне випромінювання має широкий неперервний спектр; а характеристичне – лінійчатий спектр з вузькими лініями.

Електромагнітна хвиля, що падає на атом, може частково чи повністю розсіюватись електронами такого атома, проте, частота випромінювання не змінюється.

Хвилі оптичного діапазону (близько  $5000 \overset{\circ}{\text{A}}$ ) піддаються звичайному оптичному заломленню. Під час падіння довжин хвиль співрозмірних зі сталою ґрат, чи менших, спостерігається один чи декілька дифрагованих пучків у напрямках, що дуже відрізняються від напрямку падаючого пучка.

Англійський фізик У.Л. Брегг і незалежно від нього російський кристалограф Г.В. Вульф в 1913 році дали просте пояснення зміні напрямку променів в кристалі – це наслідок дифракції.

На рис. 2.16 площини атомів у кристалі розташовані на відстані  $d$ . Падаючі хвилі дзеркально відбиваються від таких паралельних атомних площин, до того ж, від кожної площини відбивається лише незначна частина падаючого випромінювання, як, наприклад, від дзеркала, ледь покритого сріблом. Спостереження дифракції променів можливе лише за умови, коли відбиті від різних атомних площин промені інтерферують із взаємним підсиленням (і дають максимум).

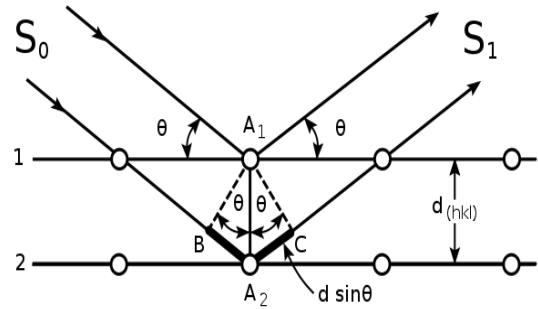


Рис. 2.16. Дифракція Вульфа-Брегга.

Нехай падаючий промінь лежить у площині рисунку. Для променів відбитих від сусідніх площин різниця ходу дорівнює  $2d \sin \theta$ , де  $\theta$  – кут між атомною площиною і падаючим променем. Випромінювання, відбите від сусідніх атомних площин, буде за умов інтерференції підсилуватись у тому випадку, коли різниця ходу дорівнюватиме цілому числу  $n$  довжин хвиль  $\lambda$ . Таким чином, умова інтерференційного максимуму під час відбивання запишеться як

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (2.5)$$

закон *Вульфа-Брегга*. Цей закон є наслідком періодичності просторових ґрат. Він пов'язаний з розташуванням атомів у комірці, або з базисом у кожному вузлі кристалічних ґрат. Розташування атомів у базисі визначає лише відносну інтенсивність пучків, що дифрагують за різних значень  $n$  для даного сімейства паралельних площин.

Брегівське відбивання має місце лише для довжин хвиль  $\lambda \leq 2d$ , чим пояснюється неможливість використання видимого діапазону світла. Наприклад:  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ , стала кубічних ґрат кристалу  $4,00 \text{ \AA}$ . За відбивання від сімейства паралельних площин (100) у першому порядку ( $n=1$ ), маємо:

$$\theta = \arcsin(\lambda/2d) = \arcsin(1,54/8,00) = 11^\circ.$$

*Запитання для самоперевірки:*

1. Що називають кристалічними ґратами?
2. Що називають елементарною коміркою, які параметри її характеризують?
3. Назвіть основні типи примітивних елементарних комірок.
4. Які елементарні комірки вважають складними, і які їх види?
5. Що таке трансляційна симетрія ґрат, які параметри її характеризують?
6. Чим відрізняється вид симетрії від сингонії?
7. Скільки типів кристалічних сингоній існує і як їх класифікують?
8. Чим відрізняється поняття «сингонія» від поняття «кристалічна система»?
9. Що називають ґратами Браве?
10. Як визначається положення вузлів, напрямків і площин в кристалі?
11. Що називають індексами вузла, а що індексами площини? Як їх визначають?
12. Що називають індексами Міллера?



13. Якими параметрами класифікують дефекти у кристалографії?
14. Назвіть типи простих точкових дефектів і охарактеризуйте їх.
15. У чому полягає різниця між дефектами кристалу за Шотткі і дефектами за Френкелем, за допомогою якого типу статистики можна описати ці дефекти?
16. У чому різниця між дислокацією і вакансією атома?
17. Чим відрізняються домішки від дефектів у кристалі?
18. У чому різниця між розчином заміщення і розчином впровадження?
19. Що являють собою фулерити, а що фулерени, яка між ними різниця?
20. Що являють собою динамічні дефекти в кристалах?
21. Що називають екситонами, а що поляронами?
22. За допомогою яких експериментальних методів досліджують структуру кристалів?
23. Яким має бути діапазон довжин (або частот) електромагнітних хвиль з дослідження структури кристалу? Які існують способи отримання таких хвиль?
24. Поясніть як і чому змінюються напрямки падаючих променів на кристал?
25. У чому полягає фізичний зміст закону Вульфа-Брегга?

### 3. ДИНАМІКА КРИСТАЛІЧНИХ ҐРАТ

3.1. Елементи теорії пружності.

3.2. Тепловий рух у кристалі. Пружні коливання.

3.3. Коливання одновимірного кристала (ланцюжка) з частинок одного сорту.

3.4. Коливання ланцюжка з частинок двох сортів. Оптична та акустична гілки.

3.5. Квантування коливань кристалічних ґрат, квазічастинки – фонони.

3.6. Тривимірний кристал. Нульові коливання ґрат.

#### 3.1. Елементи теорії пружності

Механічні властивості твердих тіл визначаються атомною електромагнітною взаємодією, що є важливим для розуміння багатьох фізичних явищ у твердих тілах – теплоємність, теплопровідність, термічне розширення, електропровідність та ін.

*Деформація твердого тіла* – це зміна розташування атомів чи молекул і спричинює зміну розмірів та форми твердого тіла. Нагрівання, дії механічних сил, магнітних (магнітострикція) і електричних (електрострикція) полів зумовлюють деформацію. Розрізняють *пружну* деформацію, якщо вона зникає після зняття навантаження, що її спричинюють. Якщо ж деформація не зникає за умови зняття навантаження, то її називають *пластичною*. До простих видів деформацій твердих тіл відносяться розтяг (стиск), зсув (зріз), згин і кручення.

Дії зовнішні сили на тверде тіло зумовлюють зміну відстаней між атомами, тоді таке тіло перебуває у напруженому стані. На кожен елемент об'єму напруженого тіла діють два типи сил: *об'ємні*, що діють на всі частини елемента твердого тіла та пропорційні об'єму; *поверхневі*, що діють на

поверхню елемента та пропорційні площі поверхні елемента.

У теорії деформації використовують відповідні фізичні поняття:

*Напруження* – міра інтенсивності внутрішніх сил, розподілених у перерізах або сила, що припадає на одиницю площі перерізу тіла:

$$\sigma = F/S, \quad (3.1)$$

де  $F$  – повна сила, що прикладена до перерізу;  $S$  – площа поперечного перерізу.

*Границя пружності*  $\sigma_{np}$  – найбільше напруження під час навантаження зразка, для якого залишкова деформація в умовах розвантаження не виявляється.

*Поздовжня відносна деформація* описує деформацію «розтягу-стиску» під впливом зовнішньої сили, що прикладена вздовж вісі зразка і визначається:

$$\varepsilon = \Delta l/l, \quad (3.2)$$

де  $l$  – початкова довжина відповідного зразка,  $\Delta l$  – його приріст, що набуває зразок за рахунок дії сили.

Зв'язок між напруженням і поздовжньою відносною деформацією встановлюється *законом Гука* (1660):

$$\sigma = E\varepsilon, \quad (3.3)$$

де  $E$  – *модуль Юнга* (модуль пружності першого роду або коефіцієнт пружності), характеризує пружні властивості тіла у певному досліджуваному напрямі.

Існують й інші експериментальні коефіцієнти: коефіцієнт Пуассона  $\nu$ , об'ємний модуль пружності (модуль всебічного стиску)  $K$ ; модуль зсуву  $G$  і ін., і характеризують інші види деформації твердих тіл.

### 3.2. Тепловий рух у кристалі. Пружні коливання

Кристалічні ґрати, як структура є рівноважним станом системи атомів. У цьому випадку система має мінімум потенціальної енергії. Коли дану систему вивести із положення рівноваги, то виникнуть коливання. Ці коливання у класичній фізиці описуються системою лінійних диференціальних рівнянь.

Атоми твердих тіл здійснюють теплові коливання навколо положень рівноваги. Внаслідок інтенсивної взаємодії між собою ці коливання є досить складними, тому точно описати їх дуже важко, якщо врахувати усі без виключення зв'язки то математично неможливо. Тому завдання спрощують, описуючи не індивідуальні коливання частинок, а розглядають їх колективний рух у кристалі як у просторово упорядкованій системі.

Таке спрощення обґрунтовується тим, що внаслідок дії потужних сил зв'язку коливання, що виникають в одній частині кристалу, передаються його сусіднім частинам і в кристалі збуджується колективний рух у формі пружної хвилі, який охоплює всі частинки кристалу. Такий колективний рух називають *нормальним коливанням кристалічних ґрат*.

Кількість нормальних коливань, що можуть виникнути у ґратах, дорівнює кількості ступенів вільності частинок кристалу, тобто  $3N$  ( $N$  – загальна кількість

частинок кристалу).

На рис. 3.1 а зображена одновимірна модель твердого тіла – лінійний ланцюжок атомів, віддалених на відстані  $a$  один відносно одного, здатних коливатися у напрямі, перпендикулярному довшині ланцюжка. Такий ланцюжок розглядають як струну. Якщо кінці струни закріплені, тоді основне її коливання, відповідатиме найнижчій частоті  $\omega_{\min}$  коливань утворених механічних хвиль. Накладання хвиль зумовлюватиме виникнення стоячої хвилі з вузлами на її кінцях, рис. 3.1 б (крива 1). Наступному коливанню відповідатиме стояча хвиля з вузлами не лише на кінцях, а й у середині ланцюжка (крива 2). Третьому коливанню (третьій гармоніці) відповідатиме стояча хвиля з двома вузлами, що розподілятиме ланцюжок на три рівні частини (крива 3) і т.п. Очевидно, що найкоротша довжина хвилі, яка може утворитися у такому ланцюжку, дорівнюватиме подвоєній відстані між атомами ланцюжка  $\lambda_{\min} = 2a$ , рис. 3.1 в. Їй відповідатиме максимальна частота  $\omega_{\max}$  хвиль, що пов'язана з довжиною хвилі наступним співвідношенням:

$$\omega_{\max} = \frac{2\pi v}{\lambda_{\min}} = \frac{\pi v}{a}, \quad (3.4)$$

де  $v$  – швидкість поширення механічних хвиль (звуку) у ланцюжку. Отже, максимальна частота механічних хвиль визначається міжатомною відстанню і швидкістю поширення нормальних коливань.

Наприклад, якщо:  $a = 3,6 \cdot 10^{-10}$  м (стала кристалічних ґрат міді);  $v = 3550$  м/с (швидкість поширення звуку у міді), тоді  $\omega_{\max} \approx 3 \cdot 10^{13}$  с<sup>-1</sup> відповідає максимальній частоті коливань атомів у такому твердому тілі.

Для характеристики хвильових процесів зручно користуватись *хвильовим вектором*  $\vec{q}$ , який за напрямком співпадає з напрямком поширення коливань, а за модулем дорівнює

$$q = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (3.5)$$

Якщо порівняти (3.4) і (3.5) можна отримати зв'язок між частотою коливань і хвильовим вектором

$$q = \omega v. \quad (3.6)$$

Міжатомні взаємодії у твердому тілі обумовлені усією сукупністю йон-йонних, йон-електронних, електрон-електронних взаємодій, які визначають

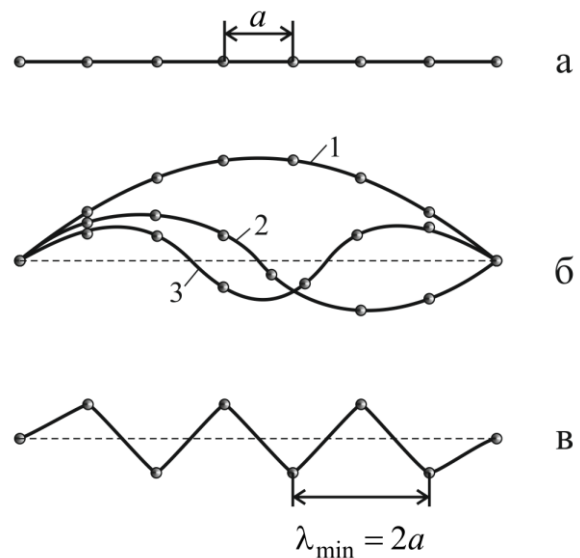


Рис. 3.1. Нормальні коливання лінійного ланцюжка атомів одновимірної моделі твердого тіла.

потенціальну енергію взаємодії атомів між собою. Експериментальна залежність потенціальної енергії  $U$  від міжатомної відстані  $r$  подана на рис. 3.2.

Мінімум цієї кривої відповідає рівноважній відстані між атомами  $r_0 = r|_{U=U_0}$ , що відповідає балансу сил відштовхування і притягання. На відстанях  $r$ , менших ніж  $r_0$ , переважають сили відштовхування, а коли  $r > r_0$  – сили притягання.

Якщо сили є функціонально залежними лише від віддалі між взаємодіючими атомами то вони є потенціальними і пов'язані з потенціальною енергією міжатомної взаємодії градієнтним співвідношенням:

$$F = -\text{grad}U(r) = -\frac{dU}{dr} \vec{r}. \quad (3.7)$$

В області переважання сил відштовхування

$$\frac{dU}{dr} < 0 \text{ і } \vec{F} \uparrow \uparrow \vec{r}, \quad (3.8)$$

в області, де переважають сили притягання,

$$\frac{dU}{dr} > 0 \text{ і } \vec{F} \uparrow \downarrow \vec{r}, \quad (3.9)$$

в точці рівноваги

$$\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_0} = 0. \quad (3.10)$$

За малих зміщень від точки рівноваги функцію  $U(r)$  можна розкласти в ряд Тейлора:

$$U(r) = U(r_0) + \left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_0} (r - r_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r_0} (r - r_0)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3U}{dr^3}\right)_{r_0} (r - r_0)^3 + \dots \quad (3.11)$$

З експериментального вигляду кривої  $U(r)$  випливає, що

$$\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_0} = 0, \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r_0} > 0. \quad (3.12)$$

Якщо поблизу  $r = r_0$  сили відштовхування змінюються швидше, ніж сили притягання, тоді

$$\frac{d^3U}{dr^3} < 0. \quad (3.13)$$

У такий спосіб за допомогою математичних методів фізики ми аналізуємо реальне фізичне явище.

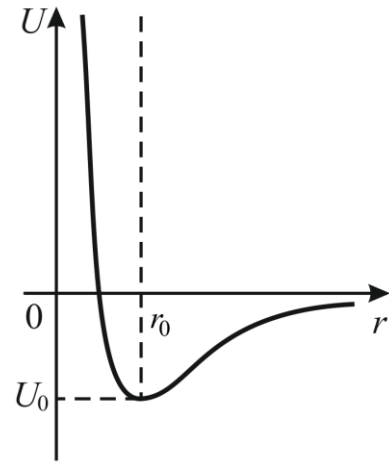


Рис. 3.2. Залежність потенціальної енергії  $U$  від міжатомної відстані  $r$ .

Для з'ясування природи сил у розглядуваному мультипольному розкладі, досліджуваний ряд можна спростити за формою його подання, введемо позначення:

$$U(r_0) = -U_0, \left( \frac{d^2U}{dr^2} \right)_{r_0} = \beta, \left( \frac{d^3U}{dr^3} \right)_{r_0} = -2\gamma, r - r_0 = u, \quad (3.14)$$

де  $\beta$  – коефіцієнт пружності,  $\gamma$  – коефіцієнт тертя. Використавши ці позначення, одержимо:

$$U(r) = U_0 + \frac{1}{2}\beta u^2 - \frac{1}{3}\gamma u^3. \quad (3.15)$$

Разом з цим, сила, що діє на атом під час його руху вздовж вісі, дорівнюватиме:

$$F = -\frac{dU}{dr} = -\beta u + \gamma u^2. \quad (3.16)$$

Лінійне наближення дає:

$$F = -\beta u, \quad (3.17)$$

що відповідає закону Гука. Це свідчить про опис пружних коливань у такий спосіб. Тому під час розгляду коливань атомів силу  $F$  у такому наближенні називають *квазіпружною*. З теорії коливань також відомо, що коливання під дією лише сили, спрямованої до положення рівноваги (повертаючої сили), що пропорційна зміщенню, без урахування дисипативних сил пов'язаних із втратою енергії, називають *гармонічними*.

### 3.3. Коливання одновимірного кристала (ланцюжка) з частинок одного сорту

Детальніше розглянемо одновимірний ланцюжок з одним атомом в елементарній комірці, рис. 3.3.

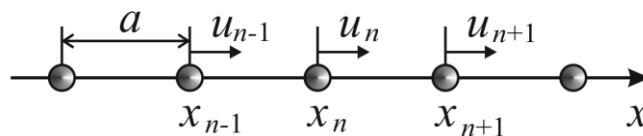


Рис. 3.3. Модель одновимірного ланцюжка з одним атомом в елементарній комірці.

Відстань між атомами складає  $a$ , координата  $n$  атома дорівнюватиме  $na$ . Сили взаємодії між сусідніми атомами ( $n$  і  $n-1$  та  $n$  і  $n+1$ ) залежатимуть від величини зсуву між цими атомами. Їх рух можна описати за другим законом Ньютона:

$$m \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} = F_{n,n+1} + F_{n,n-1}. \quad (3.18)$$

Система таких рівнянь для кожного атома буде описувати коливання усього ланцюжка.

Якщо розглядати коливання атомів, в яких довжина хвилі буде набагато

більшою за відстань між атомами, тоді поперечні зміщення атома з положення рівноваги будуть незначними і такі коливання можна описати за допомогою диференціального рівняння гіперболічного типу, що описує малі поперечні вільні коливання струни:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - v^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0, \quad (3.19)$$

де  $u(x, t)$  – поперечне зміщення струни з положення рівноваги,  $v$  – швидкість її поширення вздовж вісі  $x$ .

У нашому випадку задача є більш складною оскільки ми розглянемо пружні коливання атомів у кристалах в області коротких пружних хвиль, коли довжина хвилі співрозмірна зі сталою ґрат кристалу.

Під час поширення поздовжньої хвилі всі атомні площини в кристалі змішуються синфазно. Це зміщення паралельне напрямку поширення для поздовжньої хвилі і перпендикулярне для поперечної. Із співвідношень між частотою  $\omega$  і хвильовим вектором  $\vec{q}$ , визначають сили зв'язку між атомними площинами.

Якщо атомні площини зміщуються як єдине ціле під час поширення хвилі, то зміщення площини  $s$  з положення рівноваги описується за допомогою величини  $u_s$ , що характеризує величину зміщення. Передбачається, що всі атомні площини однакові.

Покладемо, що сила, діюча на площину  $s$ , і обумовлена зміщенням площини  $s+p$  пропорційна різниці їх зміщень  $u_{s+p} - u_s$ . Тоді для результуючої сили, що діє на площину  $s$ , можна записати:

$$F_s = \sum_p \beta_p (u_{s+p} - u_s). \quad (3.20)$$

З цієї формули видно, що сила  $F_s$  є лінійною функцією зміщень і має форму закону Гука. Стала  $\beta_p$  (коефіцієнт квазіпружної сили) є силовою сталою для площин, що перебуває на відстані  $p$  від площини  $s$ . Стала  $\beta_p$  має різні значення для поздовжньої і поперечної хвиль Її зручно розглядати як силову сталу, визначену для одного атома. Тоді сила  $F_s$ , у даному випадку є силою, що діє на один атом в площині  $s$ .

Відшукаємо зв'язок між  $\beta_p$  і потенціальною енергією взаємодії двох атомів. Нехай потенціальна енергія  $U(r_0)$  є енергією системи двох атомів, що зрівноважені на відстані  $r_0$ . Якщо відстань між атомами збільшиться на величину  $\Delta r$ , тоді нову величину потенціальної енергії можна записати як:

$$U(r) = U(r_0) + \left( \frac{dU}{dr} \right)_{r_0} \Delta r + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2U}{dr^2} \right)_{r_0} (\Delta r)^2 + \dots \quad (3.21)$$

Для сили, викликаній зміною міжатомної відстані на  $\Delta r$  маємо:

$$F = -\frac{\Delta U}{\Delta r} = -\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_0} - \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r_0} \Delta r + \dots \quad (3.22)$$

Нульове наближення  $\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_0}$  такого розкладу не залежить від  $\Delta r$ , тому,

підсумовуючи за усіма площинами  $p$ , які взаємодіють з досліджуваною  $s$ , результуюча сила у рівноважному стані має дорівнювати нулю. У такому випадку силова стала  $\beta$  визначатиметься співвідношенням  $F = -\beta\Delta r$ , і для неї можна записати:

$$\beta = \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r_0}. \quad (3.23)$$

Останній вираз характеризує внесок цієї пари атомів до силової сталої.

Щоб одержати величину  $\beta_p$ , необхідно просумувати внески від усіх пар атомів у двох площинах, а потім розділити на кількість атомів в одній площині.

Рівняння руху (3.18) для площини  $s$  можна записати у такому вигляді:

$$m \frac{d^2 u_s}{dt^2} = \sum_p \beta_p (u_{s+p} - u_s), \quad (3.24)$$

де  $m$  – маса атома. Під час сумування індекс  $p$  набуває всіх можливих додатних і негативних цілих значень.

Розв'язок рівняння будемо шукати у вигляді поперечної хвилі:

$$u_{s+p} = u_0 e^{i(s+p)qa} e^{-i\omega t}, \quad (3.25)$$

де  $a$  – відстань між площинами;  $\vec{q}$  – хвильовий вектор. Підставляючи цей розв'язок у рівняння (3.24), одержимо:

$$-\omega^2 m e^{i(s)qa} u_0 e^{-i\omega t} = \sum_p \beta_p (e^{i(s+p)qa} - e^{i(s)qa}) \cdot u_0 e^{-i\omega t}. \quad (3.26)$$

Після скорочення на  $e^{i(s)qa} u_0 e^{-i\omega t}$  одержуємо:

$$\omega^2 m = -\sum_p \beta_p (e^{i(p)qa} - 1). \quad (3.27)$$

Якщо елементарний базис складає лише один атом, тоді із трансляційної симетрії випливає, що  $\beta_p = \beta_{-p}$ , і (3.27) можна перегрупувати наступним чином:

$$\omega^2 m = -\sum_{p>0} \beta_p (e^{i(p)qa} + e^{-i(p)qa} - 2).$$

За відомою формулою Ейлера,

$$\cos \alpha = \frac{e^{i\alpha} + e^{-i\alpha}}{2},$$

ми можемо отримати тотожне співвідношення

$$\cos(p)qa = \frac{e^{i(p)qa} + e^{-i(p)qa}}{2}$$

і подати дисперсійний закон (3.27) у тригонометричній його формі:

$$\omega^2 = \frac{2}{m} \sum_{p>0} \beta_p (1 - \cos(p)qa). \quad (3.28)$$

Якщо враховувати взаємодії лише між найближчими сусідніми площинами, тоді (3.28) спрощується і набуває вигляду:

$$\omega^2 = \left( \frac{2\beta_1}{m} \right) (1 - \cos qa),$$

використовуючи відому тригонометричну тотожність,

$$1 - \cos qa = 2 \sin^2 \frac{qa}{2},$$

його можна записати і інакше

$$\omega^2 = \left( \frac{4\beta_1}{m} \right) \sin^2 \frac{qa}{2}.$$

Отже, шуканий дисперсійний закон матиме наступне функціональне представлення:

$$\omega = \sqrt{\frac{4\beta_1}{m}} \cdot \left| \sin \frac{qa}{2} \right|. \quad (3.29)$$

Знак квадратного кореня ми вибираємо так, щоб частота  $\omega$  для сталої ґрат була завжди позитивною. Знак «-» відповідає області негативних значень хвильового вектора  $q$ , а функція синус є непарною за своїми тригонометричними властивостями, тому потрібно врахувати таке обмеження, адже  $\omega$  не може бути негативною величиною.

Графік залежності  $\omega(q)$  для одновимірного ланцюжка атомів одного сорту у його елементарній комірці дає дві акустичні гілки дисперсійної кривої зображеної на рис. 3.4 (перша зона Брілюена:  $\pi/a < q < \pi/a$ ).

Максимальним значенням  $\pm\pi/a$  хвильового вектора  $q$  відповідають коливання з мінімальною довжиною хвилі  $\lambda_{\min} = 2\pi/q = 2a$ , за такої довжини сусідні атоми ланцюжка рухаються синфазно.

Закон дисперсії для ланцюжка атомів відрізняється від лінійного закону дисперсії (відсутня прямопропорційна залежність між частотою і хвильовим числом). Це пояснюється тим, що хвилі більш високої частоти (короткі) через інерцію мас частинок поширюються повільніше, ніж хвилі низької частоти (довгі). Для більш точного аналізу дисперсії хвиль слід

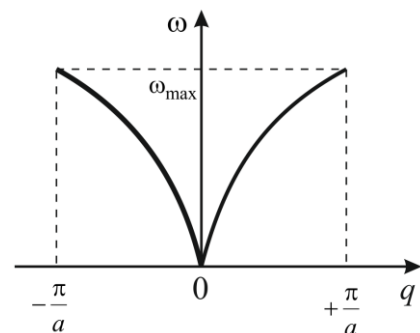


Рис. 3.4. Акустична гілка закону дисперсії коливань одновимірного ланцюжка атомів одного сорту.



розрізняти фазову  $v_\phi$  та групову  $v_{гр}$  швидкості.

Групова швидкість вказує напрямок поширення енергії хвильового пакету (групи хвиль) і визначається як:

$$v_{гр} = \frac{\partial \omega}{\partial q}. \quad (3.30)$$

Для отриманого нами дисперсійного закону (3.29) групова швидкість дорівнюватиме:

$$v_{гр} = v_0 \cos \frac{qa}{2}, \quad (3.31)$$

де  $v_0 = a\sqrt{\beta/m}$  – максимальна швидкість поширення звукової хвилі

Фазова швидкість показує як поширюється фаза монохроматичної хвилі:

$$v_\phi = \frac{\omega}{q}. \quad (3.32)$$

і відповідно до (3.29):

$$v_\phi = v_0 \left| \frac{\sin(qa/2)}{qa/2} \right|. \quad (3.33)$$

За малих  $q$  у граничному випадку коли  $q \rightarrow 0$  (поширення довгих хвиль) ми маємо можливість застосувати властивість першої чудової границі,

$$\lim_{q \rightarrow 0} \left| \frac{\sin(qa/2)}{qa/2} \right| = 1, \quad (3.34)$$

і пересвідчитися у виродженні дисперсійного закону (3.29) у лінійний закон дисперсії:

$$\omega = v_\phi q. \quad (3.35)$$

Але за умови збільшення  $q$  спостерігається відхилення від лінійної закономірності із переходом до насичення  $\omega_{\max}$  коли  $q = \pi/a$ . Максимальну частоту можна відшукати за величиною граничного значення фазової швидкості хвилі.

Обмеження частоти хвилі, що розповсюджується вздовж ланцюжка обумовлено амплітудою дисперсійного закону (3.29):

$$\omega_{\max} = \sqrt{\frac{4\beta}{m}}. \quad (3.36)$$

Оцінимо її порядок. Квазіпружна сила, що виникає між атомами у процесі їх коливального руху, визначається добутком коефіцієнту пружності  $\beta$  на відповідне міжатомне зміщення  $x$ , тоді  $\beta = F/x$  у розмірності [Н/м] або  $\beta = Fx/x^2$  у розмірності [Дж/м<sup>2</sup>]. Міжатомна відстань має порядок  $a \approx 10^{-10}$  м. Енергія хімічного зв'язку, якої набуває атом під час зміщення на порядок  $a$  становить  $E \approx 10$  eВ. За масу атома  $m$  оберемо 10 мас протона  $m_p = 1,67 \cdot 10^{-27}$  кг. Тоді

$$\beta = \frac{10 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{10^{-20}} = 160 \text{ Дж/м}^2; \quad \omega_{\max} = \sqrt{\frac{4 \cdot 160}{1,67 \cdot 10^{-27}}} \approx 6 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1},$$

така частота відповідає інфрачервоному діапазону спектру шкали електромагнітних хвиль.

### 3.4. Коливання ланцюжка з частинок двох сортів. Оптична та акустична гілки

Розглянемо кубічний кристал, в якому є атоми з масою  $m_1$ , що утворюють одну систему площин, а також атоми з масою  $m_2$ , що утворюють іншу систему площин. Ці площини у кристалі чергуються і змінюють одна одну, рис. 3.5 а.

Не так вже й суттєво рівні між собою ці маси чи ні; суттєво, щоб атоми базису були дійсно не еквівалентні або за їх силовими сталими, або за їх масами, тобто різного сорту. Позначимо через  $a$  період кристалічних ґрат в напрямку нормалі до розглядуваних площин. Зважатимемо лише на хвилі, що поширюються у симетричному напрямку, для якого кожна окрема площина включає лише один тип йонів.

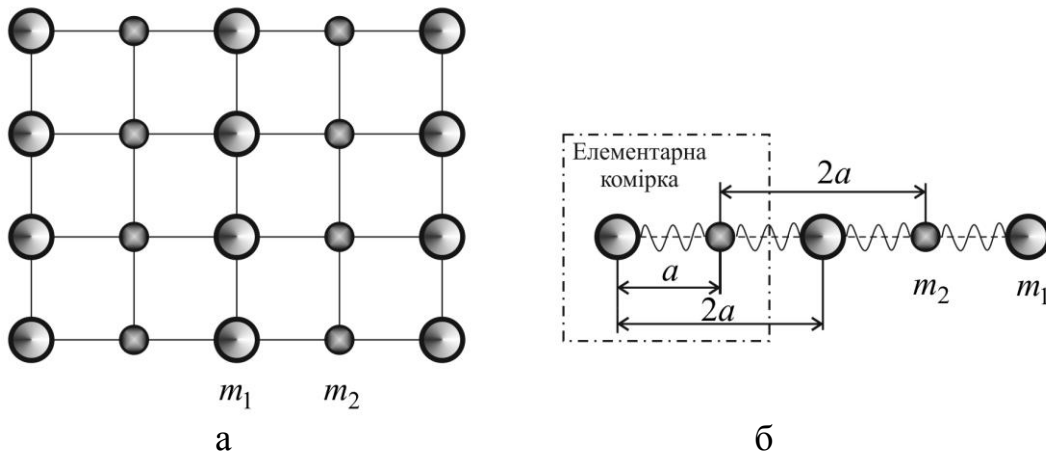


Рис. 3.5. Модель двовимірного кристалу: а – розташування площин «великих» та «малих» атомів; б – лінійний ланцюжок атомів двох сортів.

Запишемо рівняння руху, обмежуючись тим, що кожна площина взаємодіє лише з найближчою сусідньою площиною; силові сталі є однаковими для всіх пар площин, що є найближчими сусідами. Користуючись схемою рис. 3.5 б, для кожної такої площини запишемо, згідно (3.24), відповідне рівняння руху:

$$\begin{cases} m_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = \beta(u_s + u_{s-1} - 2u_s), \\ m_2 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = \beta(u_{s+1} + u_s - 2u_s). \end{cases} \quad (3.37)$$

Розв'язок цих рівнянь будемо шукати у вигляді хвиль з різними амплітудами  $u$  та  $v$  для площин, що чергуються

$$\begin{cases} u_s = u e^{i(s)qa} e^{-i\omega t}, \\ v_s = v e^{i(s)qa} e^{-i\omega t}. \end{cases} \quad (3.38)$$

Підставивши їх у відповідні рівняння (3.37), одержимо:

$$\begin{cases} -\omega^2 m_1 u = \beta v (1 + e^{-iqa}) - 2\beta u, \\ -\omega^2 m_2 v = \beta u (e^{iqa} + 1) - 2\beta v. \end{cases} \quad (3.39)$$

Ця система однорідних лінійних рівнянь відносно двох невідомих  $u$  і  $v$  має нетривіальний розв'язок лише у тому випадку, якщо детермінант, складений з коефіцієнтів біля  $u$  і  $v$  дорівнюватиме нулю:

$$\begin{vmatrix} 2\beta - m_1 \omega^2 & -\beta(1 + e^{-iqa}) \\ -\beta(1 + e^{iqa}) & 2\beta - m_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (3.40)$$

або

$$m_1 m_2 \omega^4 - 2\beta(m_1 + m_2)\omega^2 + 2\beta^2(1 - \cos qa) = 0. \quad (3.41)$$

Для відшукування розв'язку рівняння (3.41) надамо йому зведеної канонічної форми, поділивши кожен з його доданків на добуток  $m_1 m_2$ ; позначимо зведену (ефективну) масу системи як

$$m_{\text{еф}} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (3.42)$$

та замінімо

$$1 - \cos qa = 2 \sin^2 \frac{qa}{2}.$$

Тоді матимемо дисперсійне рівняння зв'язку для  $\omega(q)$ :

$$\omega^4 - 2 \frac{\beta}{m_{\text{еф}}} \omega^2 + \frac{4\beta^2}{m_1 m_2} \sin^2 \frac{qa}{2} = 0. \quad (3.43)$$

Коренями алгебраїчного рівняння (3.43) будуть відповідні квадрати частот:

$$\omega_{1,2}^2 = \frac{\beta}{m_{\text{еф}}} \pm \sqrt{\frac{\beta^2}{m_{\text{еф}}^2} - \frac{4\beta^2}{m_1 m_2} \sin^2 \frac{qa}{2}},$$

якщо  $\beta/\mu$  винести за дужки, тоді розв'язок (3.43) набуде іншого представлення:

$$\omega_{1,2}^2 = \frac{\beta}{m_{\text{еф}}} \left( 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4m_{\text{еф}}^2}{m_1 m_2} \sin^2 \frac{qa}{2}} \right). \quad (3.44)$$

Здійснімо аналіз одержаного результату. Величина  $4m_{\text{еф}}^2/m_1 m_2$  за будь-яких  $m_1$  і  $m_2$  не перевершує одиниці, тому підкореневий вираз у (3.44) є завжди позитивним.

Проаналізуємо дисперсійний розв'язок (3.44) у граничних випадках:

1) Якщо  $q=0$  і  $a \neq 0$ , тоді

$$\omega_1^2(0) = 0; \omega_2^2(0) = \frac{2\beta}{m_{\text{еф}}}. \quad (3.45)$$

2) На межі зони Брілюена, коли  $q = \pm \pi/a$ ,  $\sin\left(\pm \frac{\pi}{2}\right) = \pm 1$ , тоді

$$\omega_{1,2}^2\left(\frac{\pi}{a}\right) = \frac{\beta}{m_{\text{еф}}} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4m_{\text{еф}}^2}{m_1 m_2}}\right), \quad (3.46)$$

або після перетворення, враховуючи (3.42),

$$\omega_1^2 = \frac{2\beta}{m_1} \text{ і } \omega_2^2 = \frac{2\beta}{m_2}. \quad (3.47)$$

3) У випадку довгих хвиль,  $qa \ll 1$  і  $q = \pm \frac{\pi}{a}$  біля межі зони Брілюена, з урахуванням другого порядку наближення для

$$\sin^2 \frac{qa}{2} \approx \frac{q^2 a^2}{4}, \quad (3.48)$$

одержуємо два кореня розв'язку (3.44):

$$\omega_1^2 \approx 2\beta \left(\frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_1}\right) - \text{оптична гілка}, \quad (3.49)$$

$$\omega_2^2 \approx \frac{\beta}{2(m_1 + m_2)} q^2 a^2 - \text{акустична гілка}, \quad (3.50)$$

кожна з них зображена на рис. 3.6 а.

Коливання частинок у поперечній акустичній (ПА) і поперечній оптичній (ПО) гілках зображені на рис. 3.6 б.

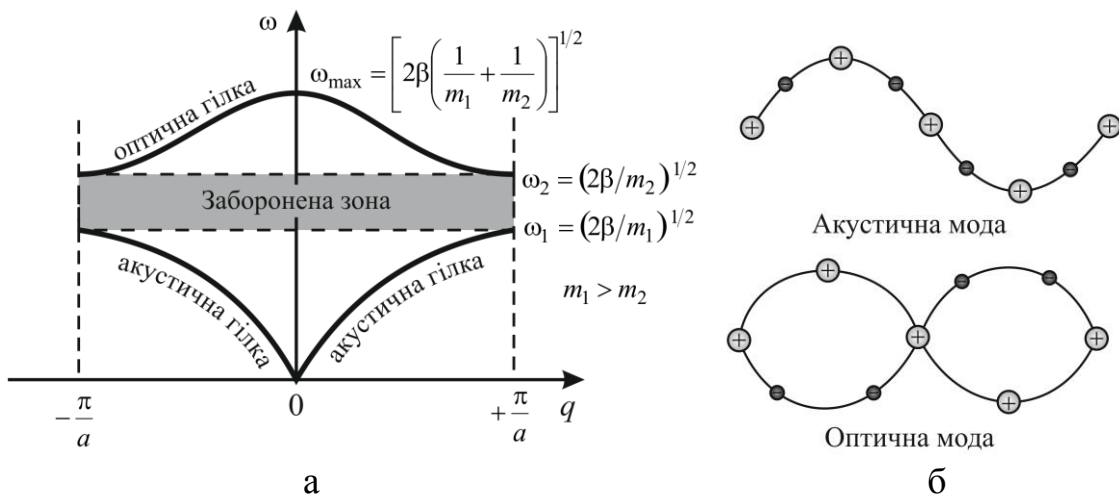


Рис. 3.6. Коливання ланцюжка атомів двох сортів: а – акустична та оптична гілки дисперсійного розв'язку у першій зоні Брілюена; б – коливання частинок у поперечних акустичній і оптичній гілках.

Для оптичної гілки коли  $q = 0$  і  $\omega^2 \approx 2\beta \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)$  із системи рівнянь (3.37) можна встановити, що

$$\frac{u}{v} = -\frac{m_2}{m_1}. \quad (3.51)$$

Цей результат показує, що у випадку оптичних коливань атоми рухаються назустріч один одному так, що їх центр мас в комірці залишається фіксованим. Якщо йони заряджені протилежно, тоді рух такого типу можна спричинити електричним полем світлової хвилі, тому верхня гілка на рис. 3.6 а і була названа оптичною. Частоти поглинання в оптичній гілці належать інфрачервоній області спектра електромагнітних хвиль.

Варто відмітити, що з рис. 3.6 а наочно представлена відсутність розв'язку рівнянь для хвиль, що поширюються у двоатомних кристалічних ґратах для частот інтервалу  $\left[ \sqrt{2\beta/m_1}; \sqrt{2\beta/m_2} \right]$ , що є

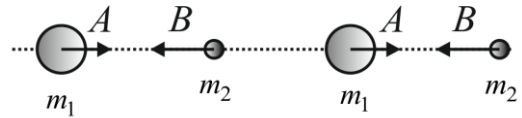


Рис. 3.7. Амплітуди атомів ланцюжка довгохвильових оптичних коливань.

«забороненою зоною», тобто хвиль з такими частотами не існує. В цій області не існує розв'язків для дійсних значень  $q$  і хвильовий вектор є комплексною величиною. Будь-яка хвиля з частотою, що належить до забороненої області поглинається. Для довгохвильових коливань оптична гілка розташована вище акустичної. Мінімальна частота  $\sqrt{2\beta/m_1}$  оптичних коливань більша за максимальну частоту акустичних коливань  $\sqrt{2\beta/m_2}$ . Отже, у ланцюжку можуть поширюватися хвилі в частотах від 0 до  $\sqrt{2\beta/m_2}$  і від  $\sqrt{2\beta/m_1}$  до  $\sqrt{2\beta/\mu}$ . Цей факт є характерною особливістю поширення пружних хвиль у багатоатомних ґратах. Відносна ширина «забороненої зони» тим більша, чим більше співвідношення мас  $m_2/m_1$  згідно (3.51), де знак «-» показує, що атоми в кожній комірці рухаються синфазно, рис. 3.7.

Якщо  $q = 0$ , то атоми зближуються та віддаляються один від одного, до того ж одночасно в усіх комірках. Амплітуда руху легшого атома є більшою за амплітуду важчого у  $B/A = m_1/m_2$  раз. Але центр ваги комірки залишається нерухомим. У випадку коливання такого типу для йонів різних знаків кожна комірка має змінний дипольний момент. Дипольні моменти взаємодіють з електромагнітним полем. В результаті такої взаємодії виникають коливання частотами оптичного діапазону спектра.

Інший розв'язок довгих хвиль, (3.45), задовольняє значенню  $q = 0$ , відповідає рівності амплітуд  $u = v$ . В цьому випадку атоми комірки (і центри їх мас) рухаються разом (у фазі) і ніякий дипольний момент не виникає. Такі коливання з електромагнітним полем взаємодіють дуже слабо тому й іменують

акустичними.

### 3.5. Квантування коливань кристалічних ґрат, квазічастинки – фонони

Кожне нормальне коливання кристалічних ґрат несе із собою енергію та імпульс. В теорії коливань доводиться, що енергія нормального коливання ґрат дорівнює енергії осцилятора, маса якого відповідає масі атома, що коливається з частотою рівною частоті нормального коливання. Такі *осцилятори* називають *нормальними*.

Позначимо енергію  $i$ -го нормального коливання частотою  $\omega$  як  $E_{i_{нк}}$ . Повна енергія кристалу, в якому збуджуються всі  $3N$  нормальні коливання, визначатиметься як

$$E = \sum_{i=1}^{3N} E_{i_{нк}}. \quad (3.52)$$

Таким чином, повна енергія кристалу, який складається із  $N$  атомів, що здійснюють зв'язані коливання, дорівнює енергії  $3N$  незалежних *нормальних лінійних гармонічних осциляторів*.

У такому розумінні система з  $N$  зв'язаних коливаннями атомів еквівалентна набору з  $3N$  нормальних осциляторів. Вибір такої моделі дозволяє спростити задачу про визначення середньої енергії системи і зводиться до більш простої – визначення середньої енергії її нормальних осциляторів.

Важливо підкреслити, що нормальні осцилятори не мають нічого спільного з реальними атомами, окрім однакової маси. Кожен осцилятор уявляється як одне з нормальних коливань ґрат, в яких беруть участь всі атоми кристалу, здійснюючи коливання з однією й тією ж частотою  $\omega$ .

З квантової фізики відомо, що енергія квантового осцилятора визначається за формулою:

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \quad (3.53)$$

де  $n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ ,  $n$  – головне квантове число,  $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – стала Планка,  $\omega$  – частота коливань осцилятора.

На рис. 3.8 показано енергетичний спектр лінійного гармонічного осцилятора. Він складається з сукупності дискретних рівнів, віддалених один відносно одного еквідистантно на енергетичній відстані  $\hbar \omega$ .

Мінімальна порція енергії, яку можуть поглинати чи випромінювати ґрати, під час теплових коливань, відповідає переходу збуджуваного нормального

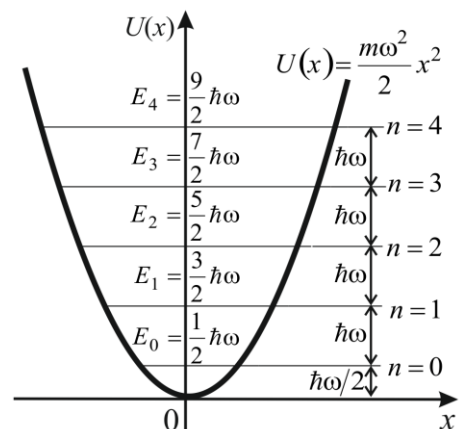


Рис. 3.8. Енергетичний спектр лінійного гармонічного осцилятора.

коливання з даного енергетичного рівня на найближчий сусідній рівень і дорівнює:  $\varepsilon_\phi = \hbar\omega$ . Частинки (точніше квазічастинки), що моделюють пружні коливання кристалічних ґрат називають *фононами*.

Назвав такі випромінювання фононами лауреат Нобелівської премії, виходець з Єлисаветграда (нині Кіровоград) Ігор Євгенович Тамм. Отже, *фонони* – це порції, чи кванти енергії теплових коливань ґрат. Вони є носіями енергії звукових хвиль. Фононом також називають і кванти теплової енергії  $\hbar\omega$ .

Порцію або квант енергії теплових коливань ґрат називали фононом за аналогією з квантом електромагнітного випромінювання фотоном, енергія якого теж дорівнює  $\hbar\omega$ . Така аналогія запозичена з квантової теорії рівноважного теплового випромінювання де випромінювання розглядається як газ, утворений *фотонами*, що мають енергію  $\varepsilon = \hbar\omega$  або  $\varepsilon = h\nu$ , де  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – стала Планка;  $\nu$  – лінійна частота випромінювання, що пов'язана із циклічною як  $\omega = 2\pi\nu$ . Імпульс фотона  $p = \hbar\omega/c$  або  $p = h/\lambda$ , де  $c$  – швидкість світла;  $\lambda$  – довжина світлової хвилі.

Аналогічно поле пружних хвиль, що заповнюють кристал, можна трактувати як газ, утворений квантами нормальних коливань кристалічних ґрат *фононами* (*phonon*). Вони мають енергію  $\varepsilon_\phi = \hbar\omega$ ,  $\omega$  – циклічна частота нормальних коливань кристалічних ґрат; імпульс  $p_\phi = \hbar\omega/v$ , або  $p_\phi = h/\lambda_\phi$ , або  $p_\phi = \hbar q_\phi$ , де  $v$  – фазова швидкість;  $\lambda_\phi$  – довжина пружної хвилі;  $q_\phi$  – хвильове число. З такої точки зору кристал можна порівняти з ящиком, заповненим фононним газом.

Аналогія поширюється й далі. Розподіл фононів за квантовими станами описують тією ж функцією статичного розподілу Бозе-Ейнштейна, що й фотони:

$$f(E) = \frac{1}{\frac{\varepsilon_\phi}{e^{kT}} - 1} = \frac{1}{\frac{\hbar\omega}{e^{kT}} - 1}. \quad (3.54)$$

За температури  $T$  у ґратах збуджуються нормальні коливання практично до частоти  $\omega \gg kT/\hbar$ .

Середня енергія  $\bar{E}_{нк}$  збудженого нормального коливання, яке має частоту  $\omega$  визначається співвідношенням:

$$\bar{E}_{нк} = \frac{\hbar\omega}{\frac{\hbar\omega}{e^{kT}} - 1}. \quad (3.55)$$

Кристалічні ґрати можуть коливатися з різними частотами  $\omega$ . Кількість фононів з даною енергією  $\hbar\omega$  визначається ступенем збудження нормального коливання з частотою  $\omega$ . Якщо коливання збуджене до  $n$ -го рівня тобто має енергію  $(n + 1/2)\hbar\omega$ , то у ґратах існує  $n$  фононів з енергією  $\hbar\omega$  кожний.

На рис. 3.9 зображено криву розподілу фононів за енергіями.

Незважаючи на деяку штучність введення поняття квазічастинок-фононів, метод заснований на їх використанні значно спрощує розв'язання багатьох задач фізики твердого тіла. Але слід не забувати, що квазічастинка – це не реальний об'єкт але лише її теоретична модель. Ця модель є структурною одиницею більш складної моделі – системи, дослідження якої в тих або інших умовах уможливорює використати дотепер розроблені теоретичні методи, що гарно себе зарекомендували під час математичного опису складних фізичних процесів і явищ природи. Порівняльні характеристики реальних частинок і квазічастинок представлені у табл. 3.1.

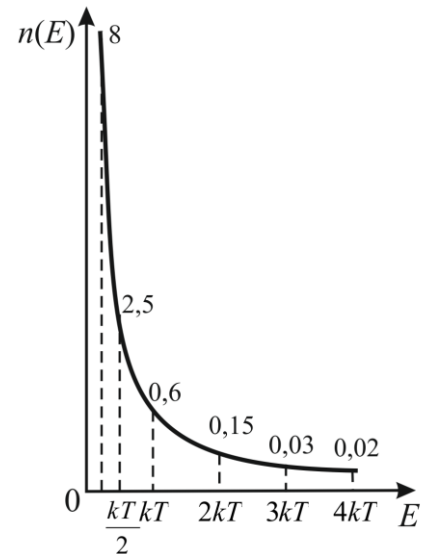


Рис. 3.9. Розподіл фононів за енергіями.

Таблиця 3.1

**Характеристики частинок і квазічастинок**

Ознака	Виконання ознаки для	
	частинки	квазічастинки
Виконується закон збереження енергії	Так	Так
Виконується закон збереження імпульсу	Так	Не завжди
Існують у кристалі	Так	Так
Існують у вакуумі	Так	Ні
Утворюють атоми, молекули і речовину	Так	Ні

Розглядувані нами задача у п. 3.4 про коливання ланцюжка з атомів двох сортів може бути розв'язаною з позицій моделі фононного газу. Оптичні і акустичні коливання атомів різних сортів можна описати відповідно через поздовжні і поперечні акустичні та оптичні фонони. Аналогічно називають і носії енергії акустичних і оптичних хвиль – *акустичні і оптичні фонони*. Енергія довгохвильового оптичного фонона має той самий порядок величини, що й енергія фонона акустичного коливання з максимальною частотою порядку 0,05 eV. Енергія оптичних фононів для більшості напівпровідникових кристалів належать діапазону 0,03 од 0,1 eV, що і уможливорює застосування моделі фононного газу для такого кристалу.

**3.6. Тривимірний кристал. Нульові коливання ґрат**

М. Борн та Т. Карман (1912) побудували класичну теорію пружних хвиль у тривимірному кристалі. Але, слід наголосити, що застосування квантових уявлень і моделі фононного газу, дозволили трактувати пружні хвилі як квазічастинки і урахувати нульові коливання ґрат.

Розглянемо ці особливості. Згідно принципу корпускулярно-хвильового дуалізму де Бройля будь-які коливання чи хвилі одночасно є частинками, а



будь-які частинки – хвилями. Тобто частинки є сингулярними коливаннями і тому їх можна називати квазічастинками. *Квазічастинки*, що відповідають пружним коливанням кристалічних ґрат є фононами. Їх квазіімпульс рівний  $\vec{p}_\phi = \hbar\vec{q}$ , де  $\vec{q}$  – квазіхвильовий вектор, а енергія  $E_\phi = \hbar\omega$ .

Приставка «квазі» пов'язана з тим, що і хвильовий вектор, і імпульс задані лише у першій зоні Брілюена, а сам  $\vec{p}_\phi$  не є імпульсом ні з позицій ньютонівської, ні з позицій квантової механіки. Фонони є носіями енергії звукових хвиль, а також квантами теплової енергії кристалу.

Подібно до коливань лінійного ланцюжка атомів одного чи двох сортів, що розглянуто у пп. 3.3-3.4 можуть бути описані і коливання ґрат тривимірного кристалу.

Нехай елементарна комірка кристалу має  $p$  атомів. Позначимо кожен атом комірки індексом  $k$ . Положення атома у кристалі задає радіус-вектор  $\vec{r}_p$ . Зміщення атомів під час коливань ґрат є лінійною комбінацією коливань частинок, які можна описати плоскими гармонічними хвилями виду

$$\vec{y}_{pk}(t) = \vec{A}_{kj}(\vec{q})e^{(i\vec{q}\vec{r}_p - \omega_j\vec{q}t)}, \quad (3.56)$$

де  $\vec{q}$  хвильовий вектор;  $j$  – гілка коливань, що однозначно визначає частоту і відносні амплітуди  $\vec{A}_{kj}(\vec{q})$  атомів усіх сортів; залежності  $\omega_j(\vec{r}_p)$  та  $\vec{A}_{kj}(\vec{q})$  є неперервними функціями для кожної гілки.

Інтенсивність коливань атомів кристалу біля своїх положень рівноваги тим більша, чим вища температура кристалу. За високих температур амплітуди коливань є значними і якщо перевищують деяке критичне значення (обґрунтовується теоретично і перевіряється експериментом), відбувається плавлення твердого тіла і його кристалічні ґрати руйнуються. Зі зниженням температури амплітуди коливань зменшуються і набувають свого найменшого значення за абсолютного нуля температур  $T = 0$  К. Квантово-механічна модель осцилятора, що була взята за основу під час моделювання квантів теплових коливань кристалу – фононів, згідно (3.53), вказує на те, що навіть за абсолютного нуля температур енергія коливань ґрат не може бути рівною нулю і має найменше значення  $\varepsilon_0 = \hbar\omega/2$ , що не може бути відібраним у кристала жодним існуючим у природі способом. Коливання кристалічних ґрат за абсолютного нуля температур мають найменше значення амплітуди і називають *нульовими коливаннями ґрат*. Разом з цим, енергія відповідного фонона має найменше значення  $\varepsilon_0$  і є енергією нульових коливань кристалічних ґрат.

Нехай амплітуди коливань атомів тривимірного кристалу залежать від їх сорту, тобто від індексу  $k$  (всі однотипні атоми мають однакові індекси. Якщо елементарна комірка кристалу має  $p$  атомів, то кількість відповідних гілок коливань дорівнює  $3p$ . Таким чином, кожному значенню хвильового вектора відповідають  $3p$  різних коливань. Три з цих гілок є акустичними. У граничному випадку довгих хвиль їх частота пропорційна довжині хвильового вектора

$\omega = v|\vec{q}|$ . Зауважимо, що швидкість звуку  $v$  залежить як від напрямку поширення хвилі такі від напрямку вектора  $\vec{q}$ . У випадку довгохвильових акустичних коливань амплітуди всіх атомів елементарної комірки приблизно однакові, тоді інші  $3p - 3$  гілки є оптичними. Якщо  $\vec{q} = 0$ , їх частота відмінна від нуля.

Акустичні коливання можна розділити на одне поздовжнє і два поперечних в залежності від напрямку амплітуди щодо хвильового вектора. У більшості випадків швидкість звуку поздовжніх коливань є більшою ніж поперечних.

Наприклад, кристал алмазу у елементарній комірці містить 2 атоми. Тоді ці кристали крім трьох акустичних володіють трьома оптичними гілками коливань. У них можна виділити подовжню і дві поперечних гілки. Подібно до одновимірного випадку, у тривимірних кристалах хвильові вектори, що відрізняються один від одного на вектор обернених ґрат, мають однакові коливання. З цієї причини достатньо розглянути хвильові вектори, що належать першій зоні Брілюена.

Відшукаємо кількість дозволених хвильових векторів у першій зоні Брілюена. Кількість елементарних комірок дорівнює  $N = V/v_0$ , де  $V = L_3$  – нормований об'єм кристалу;  $v_0$  – об'єм елементарної комірки. З іншого боку густина дозволених хвильових векторів у оберненому просторі дорівнює  $V/(2\pi)^3$ . Тоді у об'ємі оберненого простору  $\Delta 3q$  міститься  $\Delta 3qV/(2\pi)^3$  дозволених хвильових векторів. Розмір зони Брілюена – це розмір елементарної комірки обернених ґрат, що дорівнює  $(2\pi)^3/v_0$ . Тоді для шуканої кількості дозволених станів отримуємо

$$\frac{(2\pi)^3}{v_0} \frac{V}{(2\pi)^3} = \frac{V}{v_0} = N. \quad (3.57)$$

Кількість гілок визначається як  $3p$ . Тоді повне число коливань в об'ємі  $V = L_3$  дорівнює  $3pN$ , тобто кількості вільності механічної системи.

Визначимо механізм обчислення кількості коливань у кристалі. У одновимірному кристалі з  $p$  атомів можуть виникати нормальні коливання із довжиною хвилі  $\lambda_n = \frac{2L}{n}$ , де  $L$  – це довжина кристала;  $n = 1, 2, \dots, p$ . Загальна кількість коливань  $z$  із  $\lambda \geq \lambda_n$  становитиме  $n$  варіацій.

Число коливань  $z$  у одновимірному і тривимірному кристалах визначається  $z = 2L/\lambda$  і  $z = (2L/\lambda)^3$  відповідно. Замість коефіцієнта 2 правильніше брати  $4\pi$  і тоді кількість коливань  $z = 4\pi V/\lambda^3$ , де  $V = L^3$  – об'єм кристала.

Відшукаємо кількість коливань кристалу через частоту. Для цього скористаємось співвідношенням

$$\frac{3}{v^3} = \frac{2}{v_1^3} + \frac{1}{v_2^3}, \quad (3.58)$$

де  $v$  – усереднене значення швидкості звуку у кристалі;  $v_1$  і  $v_2$  – швидкості поперечної та поздовжньої хвиль відповідно. Тоді

$$z = \frac{V\omega^3}{2\pi^2 v^3}. \quad (3.59)$$

Для інтервалу частот  $[\omega; \omega + d\omega]$  кількість коливань визначається із співвідношення

$$dz = \frac{3V\omega^2 d\omega}{2\pi^2 v^3}. \quad (3.60)$$

Для розв'язування задач доцільно використовувати величину, яка дістала назву *спектральної густини коливань*  $dz/d\omega$ , тоді

$$\frac{dz}{d\omega} = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 v^3}. \quad (3.61)$$

Відшукаємо максимальну частоту фононів у кристалі. В одному молі кристалу не може бути більше  $3N_A$  фононів. Тоді

$$\int_0^{\omega_{\max}} \frac{dz}{d\omega} d\omega = 3N_A. \quad (3.62)$$

Відповідно

$$\omega_{\max} = \sqrt[3]{\left(\frac{6\pi^2 v^3 N_A}{V}\right)}. \quad (3.63)$$

Із  $\omega_{\max}$  пов'язана *температурою Дебая*  $\theta_D$ , вище якої не збуджується жодне нормальне коливання. Вона пов'язана з  $\omega_{\max}$  співвідношенням  $\theta_D = \hbar\omega_{\max}/q$ . Якщо  $\omega = \text{const}$ , то можна отримати рівняння ізочастотної поверхні, якій відповідає частота  $\omega$ . Частота фононів і їх фазова швидкість пов'язані між собою співвідношенням  $\omega = qv_\phi$ . Тоді

$$q^2 = q_x^2 + q_y^2 + q_z^2 = \frac{\omega^2}{v_\phi^2}. \quad (3.64)$$

Це і є рівнянням ізочастотної поверхні, з якого випливає, що ізочастотна поверхня має місце лише за малих значень  $q$ . Із зростанням  $q$  форма ізочастотної поверхні відхиляється від сферичної.

*Запитання для самоперевірки:*

1. Якою є природа механічних властивостей твердих тіл?
2. Що називають деформацією твердого тіла? Які фізичні явища її зумовлюють?
3. Назвіть основні типи деформації твердих тіл.
4. Що називають напруженням у твердому тілі, як воно визначається?
5. Що розуміють під границею пружності досліджуваного матеріалу?

6. Як визначають повздовжню відносну деформацію твердого тіла?
7. Який фізичний закон встановлює зв'язок між напруженням і повздовжньою відносною деформацією твердого тіла? Яким вченим і коли він був сформульований?
8. Який фізичний параметр називають модулем Юнга?
9. Що називають нормальними коливаннями кристалічних ґрат? Як визначається їх кількість?
10. Що являє собою одновимірна модель твердого тіла – лінійний ланцюжок атомів одного сорту і які властивості твердого тіла вона пояснює?
11. З якою метою використовують мультипольний розклад потенціальної енергії взаємодії двох атомів від міжатомної відстані?
12. Які співвідношення у теорії коливань називають дисперсійними?
13. Охарактеризуйте дисперсійний закон, що описує коливання атомів одного сорту у моделі лінійного ланцюжка таких атомів.
14. Що називають зонами Брілюєна?
15. Поясніть чому закон дисперсії для ланцюжка атомів одного сорту відрізняється від лінійного закону дисперсії?
16. Якому діапазону спектру шкали електромагнітних хвиль відповідає обмеження частоти хвилі, що розповсюджується вздовж ланцюжка атомів одного сорту?
17. За допомогою якої моделі можна описати коливання атомів з частинок двох сортів у кубічному кристалі? Змодельуйте і охарактеризуйте цей процес.
18. Проаналізуйте дисперсійний розв'язок, що характеризує коливання ланцюжка атомів двох сортів у першій зоні Брілюєна.
19. Що являють собою оптична і акустична гілки у дисперсійному розв'язку?
20. Який існує зв'язок між поперечними і повздовжніми коливаннями у кристалі із оптичною і акустичною гілками дисперсійного розв'язку?
21. За яких умов утворюється заборонена зона спостережуваних частот у кристалі?
22. Якими є характерні особливості поширення пружних хвиль у багатоатомних ґратах.
23. Яким чином у теорії коливань обраховують енергію нормальних коливань кристалічних ґрат?
24. У чому полягає відмінність між реальним атомом і його моделлю нормального осцилятора?
25. Як з квантово-механічної точки зору визначається енергія квантового осцилятора і чому вона дорівнює?
26. Охарактеризуйте енергетичний спектр квантового лінійного гармонічного осцилятора.
27. Що у теорії коливань називають фононом?
28. У чому полягає фізичний зміст статистичного розподілу фононів за енергіями, що цей розподіл описує?
29. У чому полягає відмінність між реальними частинками кристалу і квазічастинками?
30. Яку функцію виконують квазічастинки у теорії коливань?
31. Що називають оптичним, а що акустичним фононом і у якою є відмінність між ними?
32. Сформулюйте основні ідеї класичної теорії пружних хвиль у тривимірному кристалі за М. Борном і Т. Карманом.
33. Що розуміють під нульовими коливаннями кристалічних ґрат?
34. Що являє собою характеристична температура Дебая у теорії пружних хвиль тривимірного кристалу?
35. Що називають ізочастотною поверхнею, за яких умов можлива зміна її форми?

## 4. ТЕПЛОЄМНІСТЬ КРИСТАЛІВ

4.1. Теплоємність твердого тіла за високих і низьких температур. Емпіричний закон Дюлонга і Пті та класична теорія теплоємності кристалів.

4.2. Квантово-статистичні основи теорії теплоємності твердих тіл.

4.3. Теорія теплоємності Ейнштейна.

4.4. Теорія теплоємності кристалічних ґрат в моделі Дебая. «Закон кубів» Дебая. Характеристична температура Дебая.

### 4.1. Теплоємність твердого тіла за високих і низьких температур. Емпіричний закон Дюлонга і Пті та класична теорія теплоємності кристалів

Теплоємність твердого тіла є однією з термодинамічних властивостей системи, яку ми змоделювали у вигляді кристалічних ґрат. Теплоємність – калорична властивість системи. Вона визначає кількість теплоти, яку потрібно витратити для зміни температури системи на  $1^\circ\text{C}$  (або  $1\text{ K}$ ). Тому:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}, [C] = \left[ \frac{\text{Дж}}{^\circ\text{C}} \right] = \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{K}} \right]. \quad (4.1)$$

Оскільки  $\delta Q$  залежить від способу теплообміну, тому й  $C$  як і кількість теплоти є функцією процесу. Чисельно величина  $C$  змінюється в межах від  $-\infty$  до  $+\infty$ . Найбільше практичне значення мають теплоємності  $C_p$  і  $C_V$  – теплоємності тіла за сталого тиску або об'єму.

Перший закон термодинаміки дозволяє відшукати значення різноманітних теплоємностей і встановити зв'язки між ними. Для простих систем (їх стан описують за допомогою лише двох незалежних параметрів) зв'язок між  $C_p$  і  $C_V$  визначається із співвідношення:

$$C_p - C_V = \left( \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right) \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (4.2)$$

Якщо система не проста, то зовнішніх параметрів у неї більше, а тому і теплоємності будуть різні, навіть  $C_{V, a_i}$ , де  $a_i$  – інші зовнішні параметри.

Якщо  $U = U(a_1, a_2, \dots, a_n, T)$  і рівняння стану  $F = F(a_1, a_2, \dots, a_n, T)$ , то теплоємність дорівнюватиме

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_1, \dots, a_n} + \sum_i \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{a_1, \dots, a_n} + F_i \right] \frac{da_i}{dT}. \quad (4.3)$$

З цього співвідношення можна визначити теплоємності вигляду  $C_{a_1, a_2, \dots, a_k}$ ;  $C_{a_1, a_2, \dots, F_k}$ ;  $C_{F_1, F_2, \dots, F_k}$  і ін.

Розглянемо теплоємність твердого тіла за високих і низьких температур. Теплоємність тіла за сталого об'єму або тиску визначаються як похідні від енергії тіла за температурою відповідно за  $V = \text{const}$  або  $p = \text{const}$ .

Вивчення термодинамічних властивостей твердих тіл здійснюється переважно за допомогою експериментальних методів з використанням  $C_p$  і  $C_V$ , зв'язок між ними визначається простим співвідношенням:

$$C_p - C_V = 9\alpha^2\beta VT, \quad (4.4)$$

де  $\alpha$  – лінійний коефіцієнт теплового розширення,  $\beta$  – модуль всебічного стиску.

Теплоємність за сталого об'єму визначається як

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (4.5)$$

що є наслідком першого закону термодинаміки, а саме:

$$\delta Q = dU + pdV,$$

де  $U = U(V, T)$  – калоричне рівняння стану для простої системи. Якщо скористатись властивостями повного диференціалу для функції стану системи  $U(V, T)$  як функції багатьох (двох) змінних:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV,$$

якщо  $V = \text{const}$ , тоді  $dV = 0$ , отже,

$$\delta Q_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + pdV = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT.$$

Згідно означення теплоємності

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V.$$

Експериментальні дані про теплоємність кристалів неорганічних речовин можна систематизувати наступним чином:

а) За кімнатних температур майже для всіх твердих тіл  $C_V \cong 5,96 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}$ , тобто виконується експериментальний закон Дюлонга і Пті, що приблизно справджується для більшості елементів і простих сполук за температур, вищих ніж температура Дебая і визначає молярну теплоємність кристалів за сталого об'єму  $C_V = 3R \approx 24,93 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \approx 5,96 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}$ , де  $R = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$  – універсальна газова стала.

Цей факт був встановлений емпірично П'єром Дюлонгом та Алексісом Пті у 1819 році і увійшов у фізичні аннали як закон Дюлонга і Пті.

б) За низьких температур коли  $T \rightarrow 0 \text{ К}$  теплоємність твердих тіл зменшується і у граничному випадку теж прямує до нуля за законом пропорційності кубу абсолютної температури ( $\sim T^3$ ); для нормальних (не надпровідних) металів теплоємність зменшується за законом пропорційності

першій степені абсолютної температури ( $\sim T$ ).

Отже, експеримент показав, що закон Дюлонга і Пті справджується лише за високих температур (кімнатних), рис. 4.1, більших за температуру Дебая  $\theta_D$ .

Теоретичні розрахунки теплоємності твердого тіла засновані на трьох підходах: класичному, квантовому Планка-Ейнштейна, квантовому Борна-Дебая.

У класичній теорії теплоємності твердого тіла його розглядають як набір класичних осциляторів. Тобто атоми виконують гармонічні коливання з однаковими частотами навколо фіксованих положень рівноваги, якими є вузли кристалічних ґрат. Напрямок коливань хаотично змінюється із часом, але кожне коливання можна розкласти на складові уздовж трьох взаємно перпендикулярних напрямків (просте тверде тіло). За таких міркувань ми маємо рівномірний розподіл енергії коливань осциляторів за ступенями вільності.

За теоремою Больцмана на один ступінь вільності коливального руху припадає енергія, рівна  $kT$ . Внутрішня енергія одного моля такого твердого тіла дорівнюватиме

$$U = 3N_A kT \text{ або } U = 3RT, \quad (4.6)$$

де  $N_A$  – стала Авогадро,  $k$  – стала Больцмана,  $R = kN_A$  – універсальна газова стала. Тоді диференціювання виразу для внутрішньої енергії одного моля простого твердого тіла дає закон Дюлонга і Пті:

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3N_A k = 3R. \quad (4.7)$$

Аналогічний факт був встановлений Джоулем і Каппом для складних твердих тіл. Вони встановили, що молярна теплоємність складних твердих тіл дорівнює сумі атомарних теплоємностей його складових. Наприклад, для солі сульфату барію  $\text{BaSO}_4$ :  $C_V = 6 \cdot 3R = 18R$ .

На рис. 4.2 показано експериментальна залежність молярної теплоємності одноатомних речовин від температури для свинцю (1), срібла (2), міді (3) та алмазу (4). Як видно з графіків, експериментальні та теоретичні значення теплоємностей твердих тіл добре корелюють за температури близько 200 К, лише у алмаза спостерігаються значні відмінності (він має теплоємність, рівну  $3R$  за 1800 К!). За низьких температур поблизу нуля за Кельвіном теплоємність твердих тіл є пропорційною кубові температури. Отже, закони Дюлонга і Пті та Джоуля і Каппа, як і всі класичні закони, мають суттєвий недолік – їх підтверджує експеримент лише за певних умов його виконання, тобто вони не є

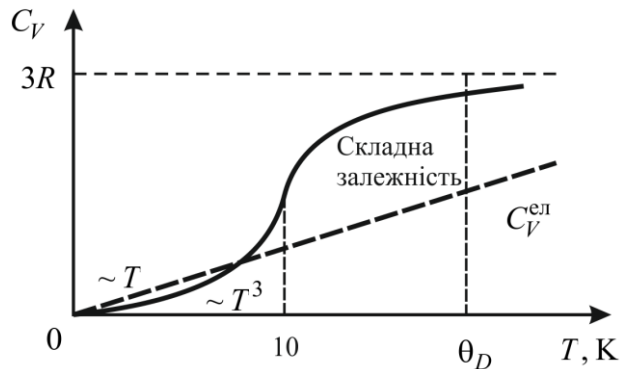


Рис. 4.1. Залежність питомої молярної теплоємності  $C_V$  від абсолютної температури.

універсальними. Сталість величини теплоємності не підтверджується за низьких температур, а для деяких твердих тіл (наприклад, алмаз, бор) не підтверджується і за досить високих температур.

Відмінності дослідних та теоретичних значень теплоємностей, які були розраховані на основі класичної теорії, пояснили, виходячи з квантових уявлень про будову речовини, А. Ейнштейн та П. Дебай.

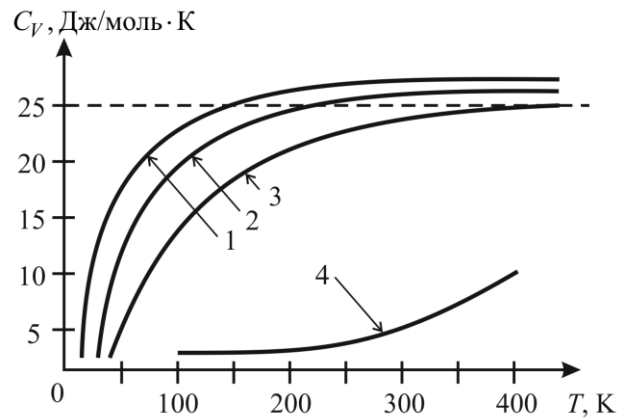


Рис. 4.2. Експериментальна температурна залежність молярних теплоємностей деяких одноатомних речовин.

## 4.2. Квантово-статистичні основи теорії теплоємності твердих тіл

Для пояснення неузгодженості результатів експериментів з виявлення залежності молярної теплоємності твердих від температури і класичної теорії теплоємності твердих тіл було виконано декілька спроб побудувати квантову теорію теплоємності. Вихідними положеннями *квантової теорії теплоємності* є наступні припущення: *коливання атомів в кристалі уявляють як сукупність фононів, енергія яких повинна підкорятися законам квантової статистики.*

Це означає, що для визначення енергії кристалу слід на основі законів розрахувати енергію фононів, своєрідних осциляторів, а потім відшукати повну енергію кристалу. Якщо енергію фонона позначити як  $\epsilon_{\text{ф}}(\omega)$ , тоді

$$U_{\text{кр}} = \sum_i \epsilon_{\text{ф}}(\omega), \quad (4.8)$$

або в інтегральній формі із врахуванням функції статистичного розподілу ймовірностей  $\rho(\omega)$ , яка визначає кількість хвиль виділеного діапазону частот,  $\rho(\omega) = \partial n / \partial \omega$ ,

$$U_{\text{кр}} = \int \epsilon_{\text{ф}}(\omega) \rho(\omega) d\omega. \quad (4.9)$$

Таким чином, для відшукування теплової енергії кристалу необхідно знати функціональну залежність енергії фонона від частоти і густину розподілу ймовірностей за відповідними частотами.

За квантово-механічними уявлень, вважають, що енергія фонону з частотою  $\omega$  (у кристалі) визначається як енергія гармонічного квантового осцилятора і дорівнює:



$$\varepsilon_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega. \quad (4.10)$$

Покладемо також, що розподіл осциляторів за станами їх теплового збудження підкоряється статистичі Больцмана, згідно якої перебування осцилятора в  $n$ -у квантовому збудженому стані з енергією  $\varepsilon_n$  дорівнює:

$$p_n = C e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}, \quad (4.11)$$

де стала  $C$ , що визначається з умови нормування ймовірностей:

$$\sum_n p_n = 1,$$

тоді

$$C = \frac{1}{\sum_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}. \quad (4.12)$$

Середня енергія осцилятора за заданої температури буде дорівнювати сумі енергій осцилятора  $\varepsilon_n$  помноженій на імовірності  $p_n$  її реалізації. Враховуючи (4.11) і (4.12), отримаємо:

$$\bar{\varepsilon} = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n p_n = C \sum_n \varepsilon_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} = \frac{\sum_n \varepsilon_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}. \quad (4.13)$$

Якщо скористатись виразом для статистичної суми досліджуваної системи фононів,

$$z = \sum_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}, \quad (4.14)$$

неважко переконатися прямим диференціюванням (4.14), що

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{d \ln z}{d(kT)^{-1}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z. \quad (4.15)$$

В той же час, з урахуванням (4.10), для статистичної суми маємо:

$$z = \sum_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} = e^{-\frac{\hbar \omega}{2kT}} \sum_n e^{-\frac{n \hbar \omega}{kT}}, \quad (4.16)$$

де  $\sum_n e^{-\frac{n \hbar \omega}{kT}} = S_n$  – нескінченно спадна геометрична прогресія. Тоді, виходячи з означень суми та  $n$ -го члена прогресії:

$$S_n = \frac{a_{01}(1 - q^n)}{1 - q}; \quad a_n = a_{01} q^{n-1},$$

де  $a_n$  –  $n$ -й член прогресії, маємо,

$$q = e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}, \quad q^n = e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}, \quad a_{01} \Big|_{n=0} = 1, \quad n \rightarrow \infty, \quad q^n \rightarrow 0 \Rightarrow S_n = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}.$$

Отже, (4.16) набуде остаточного вигляду:

$$z = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}. \quad (4.17)$$

Для підстановки (4.17) у (4.15) виконаємо підготовчу роботу:

$$\ln z = -\frac{\hbar\omega}{2kT} - \ln \left( 1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \right),$$

продиференціюємо даний вираз за температурою

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln z = \frac{\hbar\omega}{2kT^2} - \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}} \cdot \left( 0 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \cdot \frac{\hbar\omega}{2kT^2} \right) = \frac{\hbar\omega}{2kT^2} + \frac{\hbar\omega}{2kT^2} \cdot \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}},$$

підставимо отриманий результат у формулу (4.15) для середньої енергії осцилятора:

$$\bar{\varepsilon} = U = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \quad (4.18)$$

Перший член (4.18) відповідає нульовій енергії осцилятора, а другий можна трактувати як добуток енергії фонуна  $\hbar\omega$  на рівноважне (середнє) число фононів в квантовому стані, що розглядається, в такій інтерпретації

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\hbar\omega}{2} + \langle n \rangle \hbar\omega, \quad \text{де } \langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}, \quad (4.19)$$

$\langle n \rangle$  – формула Планка. Це означає, що фонони можна розглядати як збудження кристалу над нульовим рівнем енергії, що відповідає нульовим (за 0 К) коливанням атомів.

### 4.3. Теорія теплоємності Ейнштейна

Теорія теплоємності Ейнштейна стосується питання про вигляд функції статистичного розподілу ймовірностей  $\rho(\omega)$  для фононів кристалу. Від час її визначення А.Ейнштейн вдався до певних наближень. Він припустив, що всі  $3N$  осцилятори кристалу є однаковими і мають однакову частоту. Це припущення означає, що

$$D(\omega) \sim \delta(\omega - \omega_0). \quad (4.20)$$

За такого наближення

$$U_{\text{кр}} = 3N\bar{\varepsilon} = 3N \frac{\hbar\omega}{2} + 3N \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \quad (4.21)$$

Тоді теплоємність за постійного об'єму визначається як

$$C_V = \left( \frac{\partial U_{\text{кр}}}{\partial T} \right)_V = 3Nk \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \cdot \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)^2}, \quad (4.22)$$

аналізуючи одержаний вираз (4.22) для теплоємності  $C_V$  за низьких і високих температур, маємо:

а) Для високих температур,  $kT \gg \hbar\omega$ , тоді  $e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{kT}$ , отже,

$$C_V = 3Nk \frac{\left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \cdot \left( 1 + \frac{\hbar\omega}{kT} \right)}{\left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2} = 3Nk.$$

Таким чином, за високих температур,  $kT \gg \hbar\omega$ , середня енергія коливань кристалу і його теплоємність за сталого об'єму не залежать від температури і для 1 моля речовини ( $N = N_A$ ) узгоджуються із законом Дюлонга і Пті (4.6).

б) Для низьких температур,  $kT \ll \hbar\omega$ ,  $e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \gg 1$ , тому

$$C_V = 3Nk \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}. \quad (4.23)$$

Отже, за низьких температурах,  $kT \ll \hbar\omega$ , енергія коливань і теплоємність кристалу зі зменшенням температури теж спадають за експоненціальним законом. Спадання за експоненціальним законом здійснюється швидше, ніж зростання  $T^2$ , і в результаті за температур близьких до 0 К

$$C_V \sim e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}.$$

Одержаний результат означає, що знайдена в наближенні Ейнштейна теплоємність чисельно узгоджується з експериментом за кімнатних і високих температур і на якісному рівні узгоджена з експериментом щодо спадання теплоємності під час зниження температури.

Експеримент показав, що теплоємність дійсно спадає зі зменшенням температури, але не за експоненціальним законом, а пропорційно  $\sim T^3$ . Аналіз причин невідповідності моделі Ейнштейна та експерименту полягає у тому, що його припущення про рівність частот усіх пружних хвиль у твердому тілі є дуже грубим. Але так чи інакше, головне, що хотів показати Ейнштейн, і

показав, полягає у тому, що коливання механічних осциляторів необхідно квантувати, так само як Планк, в свій час, квантував осцилятори випромінювання. Ейнштейн обрав модель твердого тіла як систему осциляторів і переконливо пояснив, чому коли  $T \rightarrow 0 \text{ K}$  теплоємність твердих тіл різко спадає до нуля.

Але насправді, за будь-яких як завгодно низьких температур у кристалі знайдуться коливання, енергія фонона яких є меншою за  $kT$ , це – довгохвильові акустичні коливання. Саме такі коливання, точніше ті з них, частота яких менша за  $kT/\hbar$ , вносять основний внесок в енергію за низьких температур, за яких коливання з великими частотами (оптичного і короткохвильового акустичного діапазону спектру) мізерно малі.

### 4.3. Теорія теплоємності кристалічних ґрат в моделі Дебая. «Закон кубів» Дебая. Характеристична температура Дебая

Наше завдання грубе припущення Ейнштейна про рівність частот пружних хвиль дещо пом'якшити. Розміркуємо, у стані теплової рівноваги енергія деякого набору осциляторів тепер вже з різними частотами  $\omega_i$  буде визначатись сумою енергій відповідних осциляторів:

$$U = \bar{\varepsilon} = \sum_i \hbar \omega_i \langle n_i \rangle,$$

де  $\langle n_i \rangle$  – середнє число квантових чисел, що задовольняють *статистичному розподілу фононів* за частотами  $\omega_i$  згідно формули Планка (4.19),

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_i}{kT}} - 1}.$$

Для неперервного інтервалу частот сумування замінимо інтегруванням і якщо кількість нормальних коливань (мод) в інтервалі частот  $\omega \in [\omega; \omega + d\omega]$  дорівнюватиме  $\rho(\omega)d\omega$ , тоді енергія такої системи

$$U = \int \hbar \omega \langle n(\omega, T) \rangle \rho(\omega) d\omega,$$

знаючи  $U$  дуже легко відшукати теплоємність як  $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ . Головна проблема полягає у відшуканні функції  $\rho(\omega)$ , яка дасть нам кількість станів на одиницю довжини інтервалу частот. Цю функцію називають функцією густини або густиною мод.

Теорія теплоємності в наближенні П. Дебая (1912) виходить з континуальної моделі твердого тіла, в якій частота є прямопропорційною хвильовому вектору  $\omega(\mathbf{q}) = \bar{v}\bar{q}$ , де  $\bar{v}$  – швидкість поширення хвилі,  $\bar{q}$  – її хвильовий вектор.

Розглянемо тривимірний випадок, коли модель кристала являє собою куб зі стороною  $L$  і який має  $N^3$  елементарні комірки.

Хвильовий вектор  $\bar{q}$ , який вказує напрям розповсюдження хвилі квантується. Але це квантування не має нічого спільного з квантовою

механікою – це просто класичний наслідок граничних умов для випадку закріплення кінцевих атомів, наприклад, як у моделі одновимірного ланцюга.

Для кожного значення  $\vec{q}$  мають місце три типи поляризації: два поперечних (одне – коли частинка переміщується вгору і вниз в площині, інше – перпендикулярне до цієї площини) і одне поздовжнє, коли частинки переміщуються ліворуч і праворуч вздовж ланцюга.

Дозволені значення  $\vec{q}$  для тривимірного випадку визначаються з умови:

$$e^{i\vec{q}\vec{r}} = e^{i(q_x x + q_y y + q_z z)} = e^{i(q_x(x+L) + q_y(y+L) + q_z(z+L))}$$

Звідки отримуємо:

$$q_x, q_y, q_z = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \pm \frac{6\pi}{L}, \pm \frac{N\pi}{L},$$

тобто на об'єм  $(2\pi/L)^3$  в  $\vec{q}$ -просторі припадає одне дозволене значення хвильового вектора  $\vec{q}$ .

Тому кількість дозволених значень  $\vec{q}$  на одиницю об'єму в  $\vec{q}$ -просторі (для кожної гілки і кожної поляризації) дорівнюватиме:

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

де  $V$  – об'єм кристала.

Тоді загальна кількість мод коливань з хвильовим вектором меншим за деяке значення  $q_0$  буде дорівнювати добутку об'єму сфери радіуса  $q_0$  на кількість мод в одиниці об'єму  $(L/2\pi)^3$ . Отже,

$$N = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi}{3} q_0^3 = \frac{V\omega^3}{6\pi^2 v^3}, \quad (4.24)$$

де  $q_0 = \omega/v$ . Тоді густина мод для кожної поляризації:

$$\rho(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v^3}. \quad (4.25)$$

Поклавши, що внески всіх трьох поляризацій однакові, помножимо  $\rho(\omega)$  на 3. Припустимо, що частота фононів змінюється в інтервалі від 0 до  $\omega_{\max}$ . Підставимо результат в формулу (4.9), із урахуванням (4.19), для відшукування теплової енергії кристалу:

$$U_{\text{кр}} = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_{\max}} \left\{ \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{kT} - 1} \right\} \omega^2 d\omega, \quad (4.26)$$

де  $\omega_{\max}$  відповідає умові, що кількість мод дорівнює кількості фононів ( $3N$ ), а  $\hbar\omega/2 = \epsilon_0$  – нульова енергія осцилятора, що є константою і не впливає на теплоємність кристалу. Тому, шукаючи загальну енергію  $U_{\text{крФ}}$  коливань фононів кристалу, ми не будемо її враховувати, отже,

$$U_{\text{крФ}} = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_{\text{max}}} \frac{\omega^3}{e^{kT} - 1} d\omega. \quad (4.27)$$

Для знаходження інтегралу перейдемо до нової змінної, ввівши позначення,

$$\frac{\hbar\omega}{kT} = x, \quad \frac{\hbar\omega_{\text{max}}}{kT} = x_{\text{max}},$$

отримаємо

$$U_{\text{крФ}} = \frac{3Vk^4 T^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} \int_0^{x_{\text{max}}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx. \quad (4.28)$$

Величина  $\theta_D = \frac{\hbar\omega_{\text{max}}}{k}$  одержала назву температури Дебая або *характеристичної температури Дебая*.

Вводячи  $\theta_D$  у формулу (4.28), одержимо

$$U_{\text{крФ}} = 9NkT \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_{\text{max}}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx. \quad (4.29)$$

Продиференціювавши одержану залежність по температурі, знайдемо вираз для теплоємності кристалів у дебайівському наближенні:

$$C_V = 9Nk \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_{\text{max}}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (4.30)$$

Теплоємність за низьких температур може бути одержана вже з (4.29), якщо покласти, що  $x_{\text{max}} \rightarrow \infty$ , оскільки за низьких температур  $T \ll \theta_D$ .

Врахуємо табличний інтеграл

$$I = \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \int_0^x x^3 \sum_{s=1}^{\infty} e^{-sx} dx = 6 \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s^4} = \frac{\pi^4}{15}. \quad (4.31)$$

Коли  $x_{\text{max}} = 1$ , то  $I_1 = 0,225$ ; коли  $x_{\text{max}} = 2$ , то  $I_2 = 1,18$ .

Підставляючи (4.31) у (4.29), легко знайти енергію кристалу

$$U_{\text{крФ}} \cong 9NkT \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \frac{\pi^4}{15} = \frac{3}{5} \pi^4 NkT \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3, \quad (4.32)$$

і його теплоємність

$$C_V \cong \frac{12}{5} \pi^4 Nk \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 = \alpha T^3. \quad (4.33)$$

Ми одержали *закон Дебая*, згідно якому в області низьких температур теплоємність кристалічних ґрат змінюється пропорційно кубу температури, так званий «закон кубів».

Для більш високих температур залежність  $C_V(T)$  визначається формулою (4.30). Графік цієї функції зображено на рис. 4.3. З графіка видно, що за високих температур співвідношення  $C_V \cong 3Nk$  повністю узгоджується з

експериментом. Отже, наближення Дебая узгоджує теоретичну функціональну залежності  $C_V(T)$  із експериментом як за високих (кімнатних) так і низьких температур.

За досить низьких температур наближений закон Дебая справджується тому, що саме в цій області температур збуджені лише коливання акустичної гілки, які відповідають довгим хвилям. А це саме ті коливання, які можна розглядати як пружні коливання неперервного пружного середовища (континуума), що описується макроскопічними пружними станами. Енергії короткохвильових фононів дуже великі, щоб вони змогли зайняти дозволені енергетичні рівні за умови коли  $T \rightarrow 0$ , згідно (4.19), тому у такому

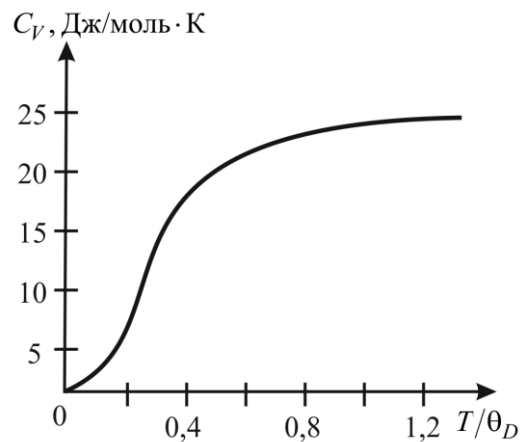


Рис. 4.3. Температурна залежність  $C_V(T/\theta_D)$  у моделі Дебая.

наближенні справджується класична статистика Больцмана  $\langle n \rangle \sim e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}$ .

Лінійність залежності теплоємності за наднизьких температур пояснюється тим, що вона не пов'язана із фононою теплоємністю, а відповідає електронній  $C_V^{el}$ , яка залишається пропорційною  $T$  на всьому температурному інтервалі.

*Запитання для самоперевірки:*

1. Що називають теплоємністю кристалу?
2. Який існує зв'язок між молярними теплоємностями  $C_p$  і  $C_V$  під час експериментальних досліджень властивостей твердих тіл?
3. Що описує закон Дюлонга і Пті і за яких умов він справджується?
4. Чим відрізняються між собою теоретичні підходи, класичний (Дюлонга-Пті та Джоуля-Каппа) і квантові (Планка-Ейнштейна та Борна-Дебая), у своїх спробах пояснити залежність теплоємності твердих тіл від температури?
5. Як моделюються коливання атомів кристалу у квантово-статистичній теорії теплоємності твердих тіл?
6. За яких статистичних уявлень фонони можна розглядати як збудження кристалу над нульовим рівнем енергії, що відповідає нульовим коливанням атомів?
7. Які основні відміни теорії теплоємності Дебая від теорії Ейнштейна?
8. Що є критеріями виродження квантової теорії теплоємності Дебая у класичну?
9. Чим пояснюється лінійність залежності теплоємності твердих тіл за наднизьких температур?
10. На якому інтервалі температур теплоємність твердих тіл за теорією Дебая співпадає із теоретичними розрахунками класичної теорії теплоємності?

## 5. ЕЛЕМЕНТИ ЗОННОЇ ТЕОРІЇ КРИСТАЛІВ

5.1. Енергетичні рівні вільних атомів.

5.2. Узагальнювання електронів в кристалі.

5.3. Електрон в ідеальному кристалі.

5.3.1. Особливості квантового опису руху електрона в періодичному полі кристала.

5.3.2. Адібатичне наближення.

5.3.3. Одноелектронне наближення (метод Хартрі-Фока).

5.3.4. Рух електрона в кристалі на прикладі лінійної моделі Кроніга-Пенні. Теорема Блоха.

5.3.5. Енергетичний спектр електронів у кристалі.

5.4. Динаміка руху електронів у кристалі. Ефективна маса.

5.5. Поділ кристалічних твердих тіл на провідники, напівпровідники та діелектрики.

### 5.1. Енергетичні рівні вільних атомів

Атоми у структурі кристалу утворюють кристалічні ґрати, що мають просторову періодичність. В свою чергу атом, за моделлю Резерфорда-Бора, складається з ядра та електронів. Якщо кристал помістити у слабе зовнішнє електромагнітне поле, то цей факт сумнівно, що деформуватиме ґрати. Сили, які утримують ядра у вузлах кристалічних ґрат є значно більшими від сил, які створюються зовнішніми полями. Найбільшу цікавість викликають електрони зовнішніх оболонок атомів. Вони слабо зв'язані з ядром, а отже, можуть переміщуватись у кристалі, створюючи, зокрема у випадку свого впорядкованого руху, електричний струм. Кількісний опис цього явища зазнає серйозних труднощів. Електрони рухаючись вздовж кристалу, зазнають взаємодії з іншими електронами. Характерно те, що рух окремого електрона є залежним від руху оточуючих його сусідів (йонів, розміщених у вузлах кристалічних ґрат та електронів у міжвузлах). Це зумовлює необхідність розв'язку не одноелектронної, а багатоелектронної задачі.

Класична фізика неспроможна описати руху електронів у кристалах і атомах. Рух електрона лише у найпростішій моделі атома – гідрогену має точні математичні розв'язки, що задовольняють квантово-механічному рівнянню Шредінгера. З нього шукають хвильову функцію електрона в атомі – математичну модель того хвильового поля, що з ним пов'язується. Математичне представлення хвильових функцій гідрогену подається у вигляді складної системи узагальнених поліномів Лагера (для радіальної складової хвильової функції), приєднаних многочленів Лежандра (для кульових хвильової



функції). Фізичний зміст має не сама хвильова функція, а квадрат її модуля, що визначає імовірність місцеперебування електрона в атомі. Разом з тим, існують більш прості і наочні методи представлення квантового стану електрона гідрогену, наприклад, за допомогою повного набору спостережуваних (тих фізичних величин, що одночасно у такому стані можуть бути виміряні) – це повна енергія електрона  $E_n = -R_0/n^2$ , де  $n = 1, 2, \dots, n$  – головне квантове число,  $R_0 = 13,6 \text{ eV}$  – перший потенціал збудження електрона в атомі і є сталою Рідберга; модуль орбітального моменту імпульсу руху електрона навколо ядра атома  $L = \hbar^2 \sqrt{l(l+1)}$ , де  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$  – орбітальне квантове число і відповідні до  $l$  станів позначення s, p, d, f, g, h, ..., назви яких запозичені із класифікації видів спектрів у спектроскопії: s – «чіткий, виразний» (*sharp*), p – «головний» (*principal*), d – «дифузний, розмитий» (*diffuse*), f – «основний» (*fundamental*), g – наступний за «f»; проекція орбітального моменту імпульсу електрона на власну вісь  $z$  – це  $L_z = m\hbar$ , де  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$  – магнітне квантове число; проекція спіна електрона – проекція власного орбітального моменту імпульсу електрона, що обертається (як дзига) навколо власної вісі  $S_z = s\hbar$ , де  $s = \pm 1/2$  – магнітне спінове квантове число. Ще наочніше описати стан електрона в атомі виявляється можливим за допомогою відповідного набору квантових чисел ( $n, l, m, s$ ).

Але слід зауважити, що у тому випадку коли атомарна система є більш складною, багатоелектронною (навіть і двоелектронною як для атома гелію), то для неї квантове рівняння Шредінгера вже точного розв'язку не має. Тому у квантовій механіці вдаються до наближених методів (*метод* самоузгодженого поля – *Хартрі-Фока*, теорія збурень тощо). Якщо ж мова йде про багатоатомні системи, такі як тверде тіло, детальні квантово-механічні методики дослідження не підходять оскільки така задача є математично нерозв'язною. Разом з тим у фізиці твердого тіла існують свої підходи до розв'язку такого роду задач, засновані на відповідних моделях твердого тіла, кожен з них будують, виходячи з того, яку за потребою експериментальну властивість необхідно обґрунтувати. Зрозуміло, що цілісної теорії твердого тіла подібної до квантової механіки не існує.

На відміну від гідрогену енергія електрона у багатоелектронних атомах залежить не лише від головного квантового числа  $n$ , а й від орбітального  $l$ , тобто  $E(n, l)$ . У відповідності з тим, що  $n$  і  $l$  набувають лише ряду дискретних значень, енергетичний спектр електронів в атомах є також дискретним: він складається з дозволених рівнів  $E(n, l)$ , розділених областями заборонених енергій. Кратність виродження енергетичного рівня дорівнює  $2l + 1$ .

Всі рівні s-стану ( $l=0$ ) є невиродженими. Це означає, що кожному з них відповідає єдиний стан електрона в атомі. У відповідності з принципом Паулі в такому стані можуть перебувати два електрони, які відрізняються проекціями своїх спінів.

Рівні p-стану ( $l=1$ ) є трикратно виродженими: кожному з них відповідає не один, а три енергетичні стани, які відрізняються один від одного магнітним квантовим числом  $m=0, \pm 1$ . На рис. 5.1 зображено відповідні форми електронних хмарин таких станів. Оскільки у кожному  $m$ -стані можуть перебувати лише два електрони, з різними проекціями спінів, то для повного комплектування p-рівня потрібні  $N = 2 \cdot 3 = 6$  електронів.

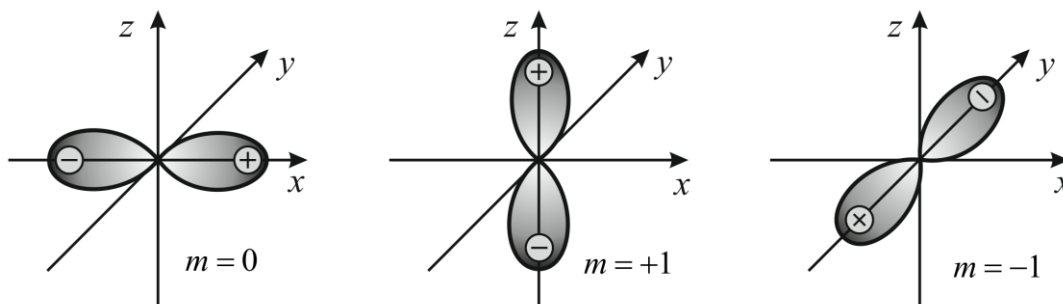


Рис. 5.1. Форми електронних хмарин гідрогену у p-стані ( $l=1$ ) у залежності від значень магнітного квантового числа  $m = 0, \pm 1$ .

Рівні d ( $l=2$ ) мають п'ятикратне виродження,  $m = 0, \pm 1, \pm 2$ . На цьому рівні можуть розташуватися 10 електронів.

У загальному випадку рівень з орбітальним квантовим числом  $l$  має  $(2l+1)$ -кратне виродження і на ньому можуть розташуватися  $2(2l+1)$  електронів.

Для вільного атома виродження рівнів знімається сильним зовнішнім полем і кожен з них розщеплюється на  $(2l+1)$  близько розташованих підрівнів.

Зовнішнє поле впливає на різні рівні атома не однаково. Рівні внутрішніх електронних оболонок, які сильно взаємодіють з ядром, настільки слабо піддаються розщепленню, що ним можна знехтувати. По мірі наближення до зовнішніх електронів енергія взаємодії їх з ядром зменшується і вплив зовнішнього поля збільшується. Найсильніше зовнішнє поле впливає на рівні зовнішніх валентних електронів, які порівняно слабо зв'язані з ядром.

## 5.2. Узагальнювання електронів в кристалі

В твердому тілі відстані між атомами настільки малі, що кожен з них зазнає значного впливу з боку сусідніх атомів. Для того, щоб прослідкувати яким є вплив сусідніх атомів на енергетичні рівні, розглянемо наступний ідеалізований приклад.

Нехай  $N$  атомів натрію розташовуються у вигляді просторових ґрат властивих цьому кристалу. Але, для початку, припустимо, що сусідні атоми перебувають на великих відстанях один від одного, таких щоб взаємодією між атомами можна було знехтувати. У цьому випадку енергетичні стани електронів у кожному атомі можна вважати такими ж, як і в окремо взятому ізолюваному атомі. На рис. 5.2 показана енергетична схема двох таких атомів. Кожен з них зображено у вигляді веретеноподібної потенціальної ями,

всередині якої зображені рівні  $1s, 2s, 2p, 3s, \dots$ . Рівні  $1s, 2s$  і  $2p$  у натрія укомплектовані повністю. Рівень  $3s$  – наполовину і є валентним; рівні, які розташовані вище  $3s$ , вільні. Ізольовані атоми відділені один від одного потенціальним бар'єром товщиною  $r \gg a$ , де  $a$  – стала кристалічних ґрат. Висота потенціальних бар'єрів  $U$  для електронів, що перебувають на різних енергетичних рівнях, різна і визначається віддаллю від відповідного рівня до нульового  $00$ .

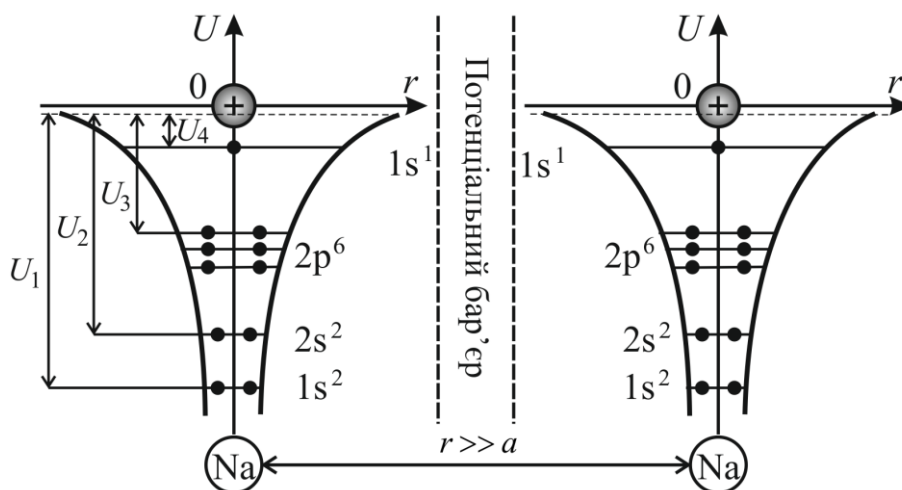


Рис. 5.2. Схема енергетичних рівнів вільних атомів натрію.

Потенціальний бар'єр перешкоджає вільному переходу електронів від одного атома до іншого. Розрахунок показує, що на відстанях  $30 \cdot 10^{-10}$  м перехід електрона  $3s$  від атома до атома може здійснюватись в середньому один раз за  $10^{20}$  років.

Слід відзначити, що на рис. 5.2 зображена якісна картина розподілу густини імовірності  $\rho = 4\pi r^2 |\psi|^2$  перебування електронів на відстані  $r$  від ядра. Максимуми цих кривих відповідають наближено розташуванню борівських орбіт електронів.

Якщо розпочати розглядувану нами модель кристалічних ґрат натрію повільно стискати, не порушуючи симетрії ґрат, тоді по мірі зближення атомів взаємодія між ними зростатиме і на відстанях, що дорівнюють параметру ґрат  $a$ , набуде значення, характерного для кристалу. На рис. 5.3 зображена енергетична діаграма, що відповідає такому зближенню. З рисунку видно, що потенціальні криві, що відділяють сусідні атоми (пунктирні лінії), частково накладаються одна на одну і утворюють результуючі криві, які проходять нижче нульового рівня  $00$  (суцільні лінії). Таким чином зближення атомів спричинює двояку дію на потенціальний бар'єр: воно зменшує його ширину до значення порядку  $a$  і знижує висоту  $U'$ . Для електронів рівня  $1s$  висота бар'єру стає рівною  $U'_1$ , для електронів  $2s$  –  $U'_2$ , для електронів  $2p$  –  $U'_3$ . Для електронів валентного рівня  $3s$  висота бар'єру виявляється значно нижчою за першепочаткове її значення у

вільному атомі натрію. Тому валентні електрони цього рівня одержують можливість практично безперешкодно переходити від одного атома до іншого. Про це свідчить і характер хвильових функцій валентних електронів: вони перекриваються настільки сильно, що утворюють електронну хмаринку практично рівномірної густини. Це відповідає стану повного їх узагальнювання, за якого можливість виявлення валентних електронів у будь-якому місці кристалічних ґрат є рівноймовірною. Такі узагальнені електрони називають вільними. Узагальнювання валентних електронів є прямим наслідком фізичної еквівалентності всіх йонів кристалічних ґрат і тому кожен електрон належить одночасно всім йонам ґрат, з однаковою ймовірністю може бути виявлений поблизу будь-якого з них. Такі електрони утворюють в кристалі електронний газ.

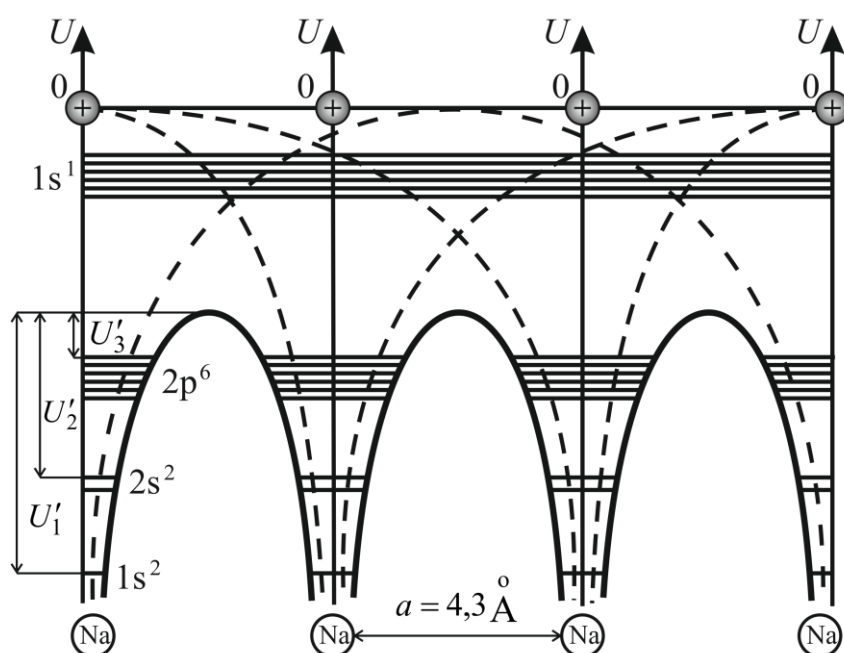


Рис. 5.3. Схема зниження висоти потенціального бар'єру і утворення енергетичних зон кристалу натрію.

Електронні хмаринки внутрішніх оболонок атома не перекриваються внаслідок чого стан внутрішніх електронів в кристалі залишається фактично таким самим, як і в ізольованих атомах. Але, разом з тим, за рахунок різкого зменшення товщини і висоти потенціального бар'єру під час зближення атомів, вивільняються не лише валентні електрони, а й ті, що розташовані на нижчих енергетичних рівнях атомів. Їх переміщення уможливорює тунельний ефект через бар'єри, які відділяють сусідні атоми. Тунельний ефект є суто квантовим явищем притаманний об'єктам мікросвіту. Чим тонші і нижчі ці бар'єри, тим повніше здійснюється узагальнювання електронів але у порівнянності із механізмом вивільнення валентних електронів кристалу, тунельний ефект дає значно меншу їх кількість.

### 5.3. Електрон в ідеальному кристалі

**5.3.1. Особливості квантового опису руху електрона в періодичному полі кристала.** Квантова теорія вільних електронів добре пояснює основні властивості металів. Але ця модель не може пояснити поділ кристалів на метали, напівпровідники і діелектрики, належність електропровідності напівпровідників та діелектриків від температури, властивості контактів: напівпровідник-метал, напівпровідник-діелектрик, напівпровідник-напівпровідник і ін. Все це пояснює зонна теорія твердих тіл, в основу якої покладена квантова механіка.

*Кристал* – це система з  $N$  атомів і  $zN$  електронів у ньому. Для цієї системи стаціонарне рівняння Шредінгера має вигляд:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (5.1)$$

де  $\hat{H}$  – оператор Гамільтона;  $\psi$  – хвильова функція електрона;  $E$  – повна енергія електрона у кристалі. Оператор Гамільтона для електрона в кристалі можна подати у вигляді декілька доданків: кінетичної енергії руху електрона у міжвузлах кристалічних ґрат; кінетичної енергії руху ядер та потенціальної енергії взаємодії між електронами, електронами і ядрами, ядер з ядрами, тобто, відповідно

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{zN} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{k=1}^z \nabla_k^2 + U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{zN}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N), \quad (5.2)$$

де  $m_e$  – маса електрона,  $M$  – маса ядра.

Задача зводиться до визначення хвильової функції  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ , що визначає всі властивості кристалу, спектр власних значень оператора Гамільтона  $E(R)$ , що залежить від взаємної віддалі між ядрами, коли  $E(R) = E_{\min}$ , то система утворює стійкий стан – кристал.

Але розв'язати рівняння (5.1) для кристалу, навіть коли ядра нерухомі і утворюють строго періодичні ґрати не виявляється можливим оскільки змінних в рівнянні порядку  $\approx 10^{23} \text{ см}^{-3}$ . Тому для розв'язування питання про фізичні властивості твердого тіла користуються рядом наближень і спрощень.

**5.3.2. Адіабатне наближення.** Поняття *адіабатного наближення* у фізиці використовується у тому випадку, коли дозволяється приписати кристалу потенціальну енергію, що визначається лише координатами ядер. У нашому випадку можна стверджувати, що кристал складається з важких ядер і легких електронів ( $m_e \approx 1/1836 m_p$ ), а тому середня швидкість руху електронів провідності буде набагато більшою середньої швидкості руху ядра  $\bar{v}_e \gg \bar{v}_{\text{ядра}}$ . За час, поки електрони долають значний шлях, положення ядер практично не змінюється, а тому під час розв'язку задачі можна прийняти, що ядра практично нерухомі. Їх зручно вважати фіксованими у вузлах кристалічних ґрат за абсолютного нуля температур. Якщо температура є більшою за  $0 \text{ K}$  тоді потрібно врахувати коливальні теплові рухи вузлів біля свої положень

рівноваги. Тому в операторі Гамільтона для кристала (5.2) другий доданок можна прирівняти до нуля. Точність адіабатичного наближення досить висока ( $\sim m_e/M$ ), але під час обґрунтування температурної залежності опору кристалу електричному струмові є недостатньою. Хвильову функцію кристалу, з урахуванням запропонованих наближень можна подати як добуток незалежних функцій:

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \varphi(\vec{r}_i, \vec{R}_{0K}) \Phi(\vec{R}_K - \vec{R}_{0K}), \quad (5.3)$$

де  $\varphi$  – хвильова функція системи без урахування коливань ( $\vec{R}_{0K}$  входять як параметри);  $\Phi$  – хвильова функція, що описує коливання ядер біля положення рівноваги (ядро можна описати як осцилятор певного типу).

### 5.3.3. Одноелектронне наближення (метод Хартрі-Фока).

*Одноелектронне наближення* – це фундаментальний метод теорії твердого тіла. У ньому потенціальна енергія попарної взаємодії  $zN$  електронів запишеться так:

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} = zNe\Omega(\vec{r}), \quad (5.4)$$

де  $e\Omega(\vec{r})$  – енергія взаємодії електрона з полем всіх останніх електронів.

Це поле  $\Omega(\vec{r})$  називають самоузгодженим полем. Воно одержується внаслідок усереднення дії всіх інших електронів на один досліджуваний. Розробили цей метод А.Р. Хартрі, США (1928) і В.О. Фок, СРСР (1930).

За допомогою введення самоузгодженого поля система взаємодіючих частинок замінюється системою не взаємодіючих, внаслідок чого багатоелектронна задача зводиться до одноелектронної. Тоді рівняння Шредінгера для атома розщеплюється на  $zN$  незалежних рівнянь для одного електрона і мають наступний вигляд:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_k^2 \psi(\vec{r}) + [\Omega(\vec{r}) + V(\vec{r})] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (5.5)$$

де  $V(\vec{r})$  – енергія  $k$  електрона в полі нерухомого ядра.

Поле  $\Omega(\vec{r})$  складним чином залежить від хвильових функцій всіх інших електронів. Тому рівняння (5.5) з математичної точки зору залишається ще дуже складним.

Схема обчислення стану атома наступна:

1) Обчислюють  $\Omega(\vec{r})$  на основі хвильових функцій нульового наближення, обраних інтуїтивно.

2) З основного рівняння для одного електрона визначаються хвильові функції в першому наближенні.

3) Обчислюють вже більш точне значення  $\Omega(\vec{r})$  на основі функцій в першому наближенні, а потім шукають хвильові функції в другому наближенні і т.п. Процедуру продовжують до того часу, доки  $\psi_k(\vec{r}) = \psi_{k+1}(\vec{r})$ .

### 5.3.4. Рух електрона в кристалі на прикладі лінійної моделі Кроніга-

**Пенні. Теорема Блоха.** Розглянемо деякі особливості руху електрона в кристалі на прикладі лінійної моделі кристалічних ґрат – моделі Кроніґа-Пенні, в котрій  $V(x)$  є періодичною функцією  $V(x+c)=V(x)$  з періодом  $c=a+b$ , де  $a$  – ширина потенціальної ями,  $b$  – ширина потенціального бар'єру, рис. 5.4.

В моделі Кроніґа-Пенні періодичне електричне поле додатніх йонів кристалу апроксимується потенціалом  $V(x)$ , що має вигляд «зубчастого штахетного забору». На рисунку показано чергування потенціальних ям і бар'єрів. Модель Кроніґа-Пенні є ідеалізованим описом кристалу, проте, дозволяє отримати важливі відомості про властивості електронних станів у кристалах. Ця модель – досить штучна, але задача про рух електрона у періодичному полі одновимірного кристала має точний розв'язок.

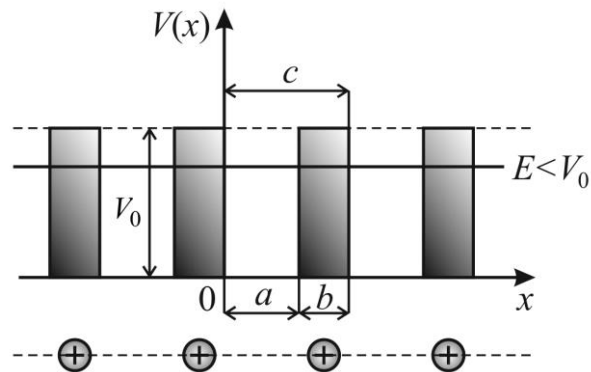


Рис. 5.4. Одновимірний періодичний потенціал  $V(x)$  у моделі Кроніґа-Пенні.

Модель Кроніґа-Пенні вперше була запропонована у 1931 році англійськими фізиками Р. Кроніґом и У. Дж. Пенні, тому і названа на їх честь.

Відшукати хвильову функцію електрона у моделі Кроніґа-Пенні можна за допомогою одновимірного рівняння Шредінґера:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2}(E - V(x))\psi(x) = 0. \quad (5.6)$$

Розв'язки цього рівняння будуть мати наступний вигляд:

$$\psi(x) = \Theta(x)e^{iqx}, \quad (5.7)$$

де  $\Theta(x)$  – періодична функція з періодом  $c = a + b$ ;  $e^{iqx}$  – описує плоску хвилю, яка модулюється періодичним полем кристалічних ґрат.

У загальному випадку розв'язок (5.7) описує рух електрона в періодичному полі довільної форми, і являє собою так звану *функцію Блоха*. Вигляд цієї функції був вперше встановлений швейцарським фізиком Феліксом Блохом у сформульованій ним теоремі (1929).

*Теорема Блоха:* власні функції хвильового рівняння з періодичним потенціалом мають вигляд добутку функції-плоскої хвилі  $e^{iqx}$  на функцію  $\Theta(x)$ , яка є періодичною функцією кристалічних ґрат.

Для введення цієї функції Блох покладався на зв'язок між енергією електронів  $E$  та їх імпульсом  $p$ , тобто на існування так званого дисперсійного співвідношення  $E(p)$ .

Для аналізу проблеми, звернемось спочатку до найпростішого випадку руху вільного електрона вздовж вісі  $x$ , що описується одновимірним рівнянням Шредінґера для вільної частинки:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m_e}{\hbar} E\psi = 0, \quad (5.8)$$

де  $E$  – повна енергія вільного електрона, що не зазнає впливу жодного зовнішнього поля, а тому володіє лише кінетичною енергією  $E = p^2/2m_e$ . Тобто,  $E(p) = p^2/2m_e$  є дисперсійним співвідношенням для вільних електронів.

Разом з тим, дисперсійне співвідношення можна подати й інакше. Якщо врахувати формулу Луї де Бройля  $p = \hbar q$ , де  $q$  – хвильовий вектор електрона, тоді воно набуває іншого представлення:  $E = \hbar^2 q^2 / 2m_e$ .

Із дисперсійних співвідношень видно, що для вільних електронів закон дисперсії має квадратичний характер і для одномірного руху електрона і може бути зображеним параболічно, рис. 5.5 а.

Розв'язком рівняння (5.8) є *плоска хвиля де Дройля*:

$$\psi(x) = Ae^{iqx}, \quad (5.9)$$

де  $A$  – амплітуда хвилі.

Як відомо, квадрат модуля хвильової функції визначає імовірність виявлення електрона в тій чи іншій області простору, тоді для вільного електрона, з урахуванням (5.9) ця імовірність не залежить від координати електрона, оскільки

$$\rho(x) = |\psi|^2 = \psi\psi^* = Ae^{iqx} \cdot A^* e^{-iqx} = A^2.$$

Це означає, що для вільного електрона всі точки простору еквівалентні й імовірність перебування його в будь-якій з них однакова, рис. 5.5 б.

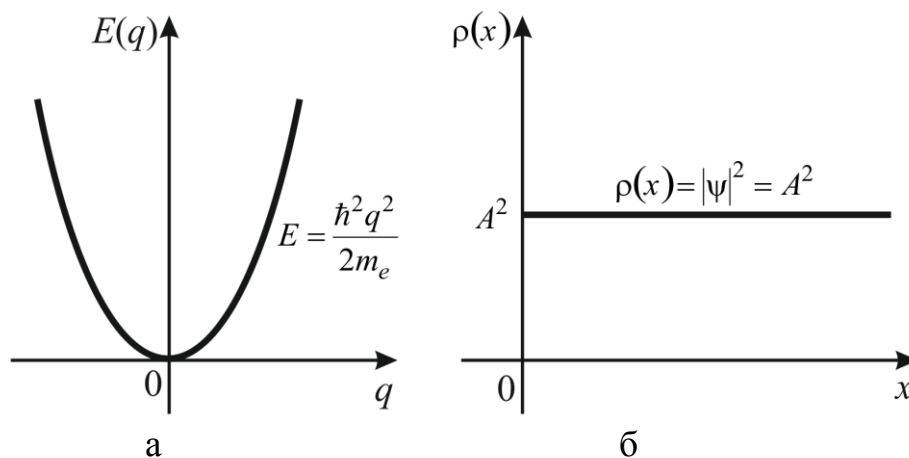


Рис. 5.5. Одновимірний рух вільного електрона: а – дисперсійне співвідношення; б – ймовірність місцеперебування.

Для електронів, що рухаються у періодичному полі кристалу, утвореному йонами кристалічних ґрат маємо інше представлення густини розподілу імовірності, рис. 5.6.

Імовірність виявлення електрона в певному місці кристалу, рис. 5.6, має бути періодичною функцією координати  $x$ . Рівномірність положень



електрона в кристалі відрізняється одне від іншого на величину кратну сталій  $c$  – періоду кристалічних ґрат, наприклад, положення А, А' і В на рис. 5.6. Різним місцеперебування буде лише в межах одного періоду  $c$  (АСА'). Це означає, що амплітуда хвильової функції  $\psi(x)$  електрона, що рухається в періодичному полі такого кристалу не є сталою, а періодично змінюється, або, як кажуть, є модульованою з періодом, що дорівнює періоду ґрат  $c$ . Якщо позначити цю амплітуду через  $\Theta(x)$ , тоді хвильову функцію електрона, що рухається в періодичному полі кристалу у напрямку вісі  $x$ , можна представити як у (5.7).

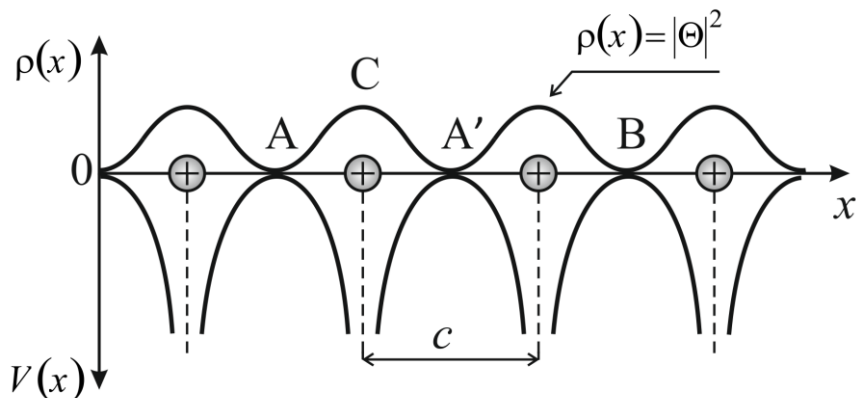


Рис. 5.6. Одновимірний рух електрона у періодичному полі кристалу з періодом кристалічних ґрат  $c$ .

Конкретний вигляд функції Блоха визначається аналітичним виглядом потенціальної енергії  $V(x)$ , що входить до рівняння Шредінгера (5.6).

Отже, рух електрона у ґратах описується плоскою хвилею, але амплітуда цієї хвилі є періодичною функцією координат місцеперебування електрона у кристалі. Функція Блоха є загальним розв'язком рівняння (5.6).

Для відшукування частинного розв'язку рівняння (5.6) продиференціюємо функцію Блоха за координатою  $x$  двічі, як того вимагає відповідне рівняння:

$$\psi = \Theta e^{iqx}; \quad \psi' = \Theta' e^{iqx} + iq\Theta e^{iqx}; \quad \psi'' = \Theta'' e^{iqx} + 2iq\Theta' e^{iqx} - q^2\Theta e^{iqx},$$

і підставимо в рівняння (5.6):

$$\Theta'' e^{iqx} + 2iq\Theta' e^{iqx} - q^2\Theta e^{iqx} + \frac{2m_e}{\hbar^2}(E - V(x))\Theta e^{iqx} = 0;$$

$$\Theta'' + 2iq\Theta' - q^2\Theta + \frac{2m_e}{\hbar^2}(E - V(x))\Theta = 0. \quad (5.10)$$

Розглянемо граничні випадки:

1) В області  $0 < x < a$ ,  $V(x) = 0$ , і (5.10) спрощується:

$$\Theta'' + 2iq\Theta' - q^2\Theta + \frac{2m_e}{\hbar^2}E\Theta = 0.$$

Ще простіше воно виглядатиме, якщо ввести заміну  $\beta^2 = \frac{2m_e}{\hbar^2}E$ , тоді:

$$\Theta'' + 2iq\Theta' + (\beta^2 - q^2)\Theta = 0. \quad (5.11)$$

Для (5.11) складемо характеристичне рівняння:

$$r^2 + 2iqr + (\beta^2 - q^2) = 0,$$

його корені:

$$r_{1,2} = -i(\beta \pm q).$$

Тому, загальний розв'язок (5.11):

$$\Theta_1 = Ae^{i(\beta-q)x} + Be^{-i(\beta+q)x}, \quad (5.12)$$

де  $A, B = \text{const}$ .

2) В області  $-b < x < 0$ ,  $V(x) = V_0 = \text{const}$ . Будемо вважати, що  $E < V_0$ , а тому позначимо:

$$\frac{2m_e}{\hbar^2}(V_0 - E) = \gamma^2,$$

Тоді (5.10) набуде вигляду:

$$\Theta'' + 2iq\Theta' + (\gamma^2 - q^2)\Theta = 0, \quad (5.13)$$

його корені:

$$r_{1,2} = -i(\gamma \pm q).$$

Тому:

$$\Theta_2 = Ce^{i(\gamma-q)x} + De^{-i(\gamma+q)x}, \quad (5.14)$$

де  $C, D = \text{const}$ .

Щоб відшукати частинний розв'язок рівнянь (5.11) і (5.13) необхідно з'ясувати фізичний зміст сталих інтегрування  $A, B, C, D$  загальних розв'язків (5.12) і (5.14). Для цього потрібно скористатися граничними умовами щодо властивостей відповідних хвильових функцій. Умови «зшивання» хвильових функцій (хвильові функції та їх похідні неперервні та періодичні), рис. 5.4, виглядатимуть наступним чином.

$$\begin{cases} \Theta_1(+0) = \Theta_2(-0); & \Theta_2(-b) = \Theta_2(a); \\ \Theta_1'(+0) = \Theta_2'(-0). & \Theta_2'(-b) = \Theta_2'(a). \end{cases} \quad (5.15)$$

Накладемо ці умови на функції (5.12) і (5.14), одержимо:

$$\begin{cases} A + B = C + D; \\ i(\beta - q)A - i(\beta + q)B = i(\gamma - q)C - i(\gamma + q)D; \\ Ae^{i(\beta-q)a} + Be^{-i(\beta+q)a} = Ce^{-i(\gamma-q)b} + De^{i(\gamma+q)b}; \\ i(\beta - q)Ae^{i(\beta-q)a} - i(\beta + q)Be^{-i(\beta+q)a} = i(\gamma - q)Ce^{-i(\gamma-q)b} - i(\gamma + q)De^{i(\gamma+q)b}. \end{cases}$$

Отже, для визначення  $A, B, C, D$  ми одержали систему чотирьох однорідних лінійних незалежних рівнянь. Така система має розв'язок, якщо її визначник рівний нулеві  $\Delta = 0$ . Якщо скласти цей визначник за відповідними коефіцієнтами системи  $A, B, C, D$  і накласти умову  $\Delta = 0$ , то можна отримати інтеграл-тригонометричну її форму:

$$\frac{\gamma^2 - \beta^2}{2\beta\gamma} \operatorname{sh}\gamma b \sin \beta a + \operatorname{ch}\gamma b \cos \beta a = \cos(q(a+b)). \quad (5.16)$$

Така форма трансцендентне рівняння (5.16) уможливило геометричний його розв'язок і дозволяє відшукати енергетичний спектр електрона  $E_n$  у періодичному полі досліджуваної моделі кристалу,  $E_n$  – дозволені енергорівні. Рівняння (5.16) складне але для отримання якісної картини енергетичного спектру електрона у кристалі його можна спростити.

Потенціал  $V(x)$  обирають так, що поле кристалу являло собою дуже вузькі, але високі потенціальні бар'єри:  $b \rightarrow 0, V_0 \rightarrow \infty$ .

Ці нескінченно високі потенціальні бар'єри є фізично еквівалентні бар'єрами скінченної висоти і заданої ширини, якщо їх коефіцієнти прозорості  $P$  (проникності) залишаються незмінними, тобто параметр  $P = \gamma^2 ab/2$  є величиною сталою і являє собою площу «зубця» у моделі Кроніга-Пенні. Отже:

$$\lim_{\substack{b \rightarrow 0 \\ \gamma \rightarrow \infty}} \left( \frac{\gamma^2 - \beta^2}{2\beta\gamma} \operatorname{sh}\gamma b \sin \beta a + \operatorname{ch}\gamma b \cos \beta a \right) = \lim_{b \rightarrow 0} \cos(q(a+b));$$

$$\lim_{\substack{b \rightarrow 0 \\ \gamma \rightarrow \infty}} \left( \frac{\gamma^2 \left(1 - \frac{\beta^2}{\gamma^2}\right)}{2\beta\gamma} \operatorname{sh}\gamma b \sin \beta a + \frac{e^{\gamma b} + e^{-\gamma b}}{2} \cos \beta a \right) = \lim_{b \rightarrow 0} \cos(q(a+b));$$

$$\frac{\gamma}{2\beta} \gamma b \sin \beta a + 1 \cdot \cos \beta a = \cos qa,$$

або через параметр  $P = \gamma^2 ab/2$  наше рівняння тотожно перетворюється до:

$$\frac{P}{\beta a} \sin \beta a + \cos \beta a = \cos qa. \quad (5.18)$$

Це рівняння визначає залежність енергії електрона  $E = \hbar^2 \beta^2 / 2m_e$ , що входить у змінну  $\beta$ , згідно заміни  $\beta^2 = 2m_e E / \hbar^2$  для рівняння (5.11), від хвильового вектора  $q$  для бар'єрів різної прозорості  $P$ . Хвильові функції будуть описувати стан електрона в кристалі лише для тих значень  $\beta$ , які є розв'язками цього рівняння. Звідси і визначають дозволені значення  $\beta$  (а отже і енергії) ґрат лінійного одновимірного кристалу.

**5.3.5. Енергетичний спектр електронів у кристалі.** Трансцендентне рівняння (5.18) розв'язують графічно.

Позначимо:  $y_1 = P/\beta a \sin \beta a + \cos \beta a$ ;  $y_2 = \cos qa$ . За вісь абсцис оберемо параметр  $\beta a$ . Побудуємо графік  $y_1 = f(\beta a)$ , рис. 5.7.

Оскільки  $\cos qa$  може набувати значень лише у інтервалі від -1 до +1, тому величина  $\beta a$  за заданої  $P$  дорівнюватиме лише тим значенням, за яких

ліва частина рівняння (5.18) не виходитиме за межі цього інтервалу, тобто

$$-1 \leq \frac{P}{\beta a} \sin \beta a + \cos \beta a \leq +1.$$

Заштриховані ділянки на вісі абсцис визначають область дозволених енергій електрона – енергетичні зони. Ці зони віддалені одна від одної смугами заборонених енергій – забороненими зонами. Їм відповідають області значень  $\beta a$ , для яких

$$\frac{P}{\beta a} \sin \beta a + \cos \beta a > +1, \text{ або } \frac{P}{\beta a} \sin \beta a + \cos \beta a < -1.$$

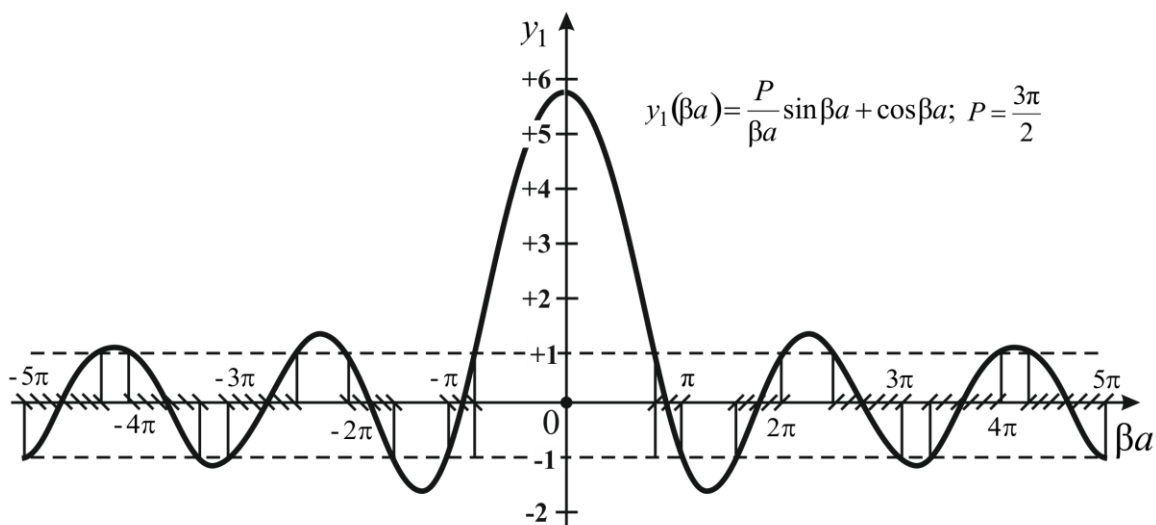


Рис. 5.7. Графічний розв’язок трансцендентного рівняння  $y_1(\beta a)$  з  $P = 3\pi/2$ .

Зі збільшенням енергії електрона ширина дозволених зон збільшується, а ширина заборонених зон зменшується. Ширина зон залежить також від параметра  $P$ . Коли  $P \rightarrow \infty$  дозволених зони звужуються, перетворюючись у дискретні рівні, що відповідає  $\beta a = \pm n\pi$ , де  $n = 1, 2, 3, \dots$ , тобто значенням відповідної ізольованої потенціальної ями у ізольованому атомі. Коли  $P \rightarrow 0$ , навпаки зникають заборонені зони і електрон стає вільним.

Наприклад, для параметру  $P = 3\pi/2$ , основні значення функції  $y_1 = f(\beta a)$  можна протабулювати, табл. 5.1. У цьому випадку розв’язками рівняння (5.18) будуть дійсні числа, якщо  $y_1$  не виходитиме за межі інтервалу  $[-1; +1]$ . На рис. 5.7  $y_1 = y_2 = \cos qa = \pm 1$  зображені пунктирними лініями, що паралельні вісі абсцис. Точки перетину пунктирних прямих з графіком спроектовані на вісь абсцис, що уможливило відшукування коренів рівняння (5.18). Вони і визначають допустимі значення енергії  $E = \hbar^2 \beta^2 / 2m_e$  для електрона в полі кристалічних ґрат моделі Кроніґа-Пенні.

*Проаналізуємо розв’язок:* область енергії розділяється на ряд дозволених областей і заборонених зон для енергії. Зі збільшенням енергії (зростає відповідно і  $\beta$ ) дозволених зони розширюються, а заборонені зони – звужуються,

а за дуже високих енергій заборонені зони зникають взагалі і спектр енергій перетворюється з дискретного у суцільний.

Оскільки  $\cos qa = \cos(-qa)$  – функція парна, тому енергія  $E$  є теж парною функцією хвильового числа  $q$ , тобто  $E(q) = E(-q)$ . Крім того, рівняння для визначення  $E$  також не зміниться, якщо  $q$  замінити на  $q \pm 2\pi n$ , де  $n = 1, 2, 3, \dots$ , а тому енергія є також періодичною функцією  $q$ :

$$E(q) = E(q \pm 2\pi n).$$

Таблиця 5.1

Деякі значення функції  $y_1(\beta a) = \frac{P}{\beta a} \sin \beta a + \cos \beta a$  і параметром  $P = \frac{3\pi}{2}$

$\beta a$	$y_1$	$\beta a$	$y_1$	$\beta a$	$y_1$	$\beta a$	$y_1$	$\beta a$	$y_1$
0	5,71	$\pi$	-1,00	$2\pi$	1,00	$3\pi$	-1,00	$4\pi$	1,00
$\frac{\pi}{6}$	5,37	$1\frac{\pi}{6}$	-1,51	$2\frac{\pi}{6}$	1,21	$3\frac{\pi}{6}$	-1,10	$4\frac{\pi}{6}$	1,05
$\frac{\pi}{4}$	4,95	$1\frac{\pi}{4}$	-1,56	$2\frac{\pi}{4}$	1,18	$3\frac{\pi}{4}$	-1,03	$4\frac{\pi}{4}$	0,96
$\frac{\pi}{3}$	4,40	$1\frac{\pi}{3}$	-1,47	$2\frac{\pi}{3}$	1,06	$3\frac{\pi}{3}$	-0,89	$4\frac{\pi}{3}$	0,80
$\frac{\pi}{2}$	3,00	$1\frac{\pi}{2}$	-1,00	$2\frac{\pi}{2}$	0,60	$3\frac{\pi}{2}$	-0,43	$4\frac{\pi}{2}$	0,33
$\frac{2\pi}{3}$	1,45	$1\frac{2\pi}{3}$	-0,28	$2\frac{2\pi}{3}$	-0,01	$3\frac{2\pi}{3}$	0,15	$4\frac{2\pi}{3}$	-0,22
$\frac{3\pi}{4}$	0,71	$1\frac{3\pi}{4}$	0,10	$2\frac{3\pi}{4}$	-0,32	$3\frac{3\pi}{4}$	0,42	$4\frac{3\pi}{4}$	-0,48
$\frac{5\pi}{6}$	0,03	$1\frac{5\pi}{6}$	0,46	$2\frac{5\pi}{6}$	-0,60	$3\frac{5\pi}{6}$	0,67	$4\frac{5\pi}{6}$	-0,71

Отже, всі особливості енергетичного спектра електрона проявляються в інтервалі, що обмежується нерівністю:  $-\pi \leq qa \leq \pi$ ,  $a$  – ширина дозволеної зони. Границі зон визначаються з умови

$$qa = \pm n\pi,$$

де  $n$  – ціле число, тобто  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Коли  $q = \pm n\pi/a$  функція  $E(q)$  має неусувний розрив II роду.

Дійсно, якщо розглянути нерелятивістський випадок, тоді  $E = p^2/2m_e$ , а  $p = \hbar q$ , тоді дисперсійні співвідношення

$$E(q) = \frac{p^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2 q^2}{2m_e}, \quad (5.19)$$

є квантовими функціями хвильового вектора електрона ( $q$  має дійсні значення). На рис. 5.8 а функція  $E(q) \sim q^2$  зображена відповідною параболою і

представлена пунктирною лінією.

Якщо ж врахувати властивості електронів у періодичному полі кристалічних ґрат, то виявляється, що одним значенням  $E$  відповідають дійсні  $q$ , а іншим – уявні  $q$ .

Якщо  $q$  – дійсне, тоді розв’язок рівняння Шредінгера має вигляд плоскої хвилі де Бройля, що модульована періодом ґрат. Ця хвиля поширюється у всьому кристалі без затухання, а тому імовірність місцеперебування електрона  $\rho_e = -e|\psi|^2$  однакова в кожній елементарній комірці кристалу. Електрони, що описуються функцією Блоха, мають енергію, що належить одній з дозволених зон Брілюена. Усі зони Брілюена для одновимірної ґратки мають однакову протяжність (вздовж вісі  $q$ ), що дорівнює  $2\pi/a$ , рис. 5.8 а.

Для уявних  $q$  функція Блоха не підходить і для одного з напрямків  $\vec{q}$   $\psi(x) = \Theta e^{iqx}$  буде спадати, а для протилежного  $\rightarrow \infty$ . Отже, електрон для якого  $q$  уявне, не може вільно переміщуватись у кристалі і відповідні інтервали енергії – це енергетичні щілини чи заборонені зони  $E_g$ , рис. 5.8 б.

З фізичної точки зору, поява заборонених зони обумовлена тим, що коли  $q = \pm\pi/a$  хвилі де Бройля зазнають відбивання від бар’єрів (брегівське відбивання), а тому хвилі далі не проникають і електрони в забороненій зоні не можуть перебувати.

Коли ізольований атом мав невироджені рівні для електронів, то система з  $N$  атомів, розміщених на досить великих віддальх один від одного, буде  $N$ -кратно виродженою (згідно принципу тотожності).

В кристалах внаслідок взаємодії електронів різних атомів виродження знімається і замість  $N$ -кратного виродження енергетичного рівня одержується система з  $N$  близько розташованих підрівнів, які утворюють зону дозволених значень енергії.

Отже, для якісного уявлення про енергетичний спектр електронів у кристалі можна використати наступне наближення щодо опису.

Рух електронів у кристалі наближено описують рівнянням Шредінгера:

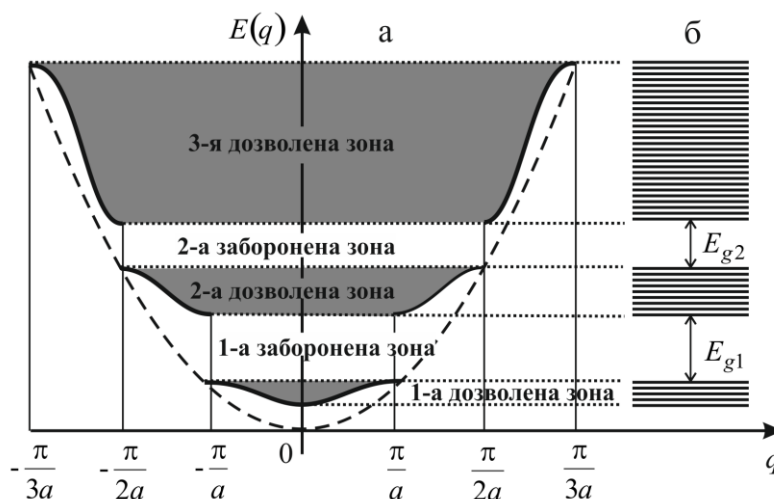


Рис. 5.8. Енергетичний спектр електронів  $E(q)$  у моделі Кроніґа-Пенні (розширені зони) для одновимірного кристалу (а) та дозволени і заборонені зони (б).

$$\Delta\psi + \frac{2m_e}{\hbar^2}(E - U)\psi = 0,$$

де  $U$  – потенціальна енергія,  $E$  – повна енергія електрона,  $m$  – маса електрона.

Якщо узагальнені електрони зберігають достатньо сильний зв'язок з атомами, то їхню потенціальну енергію можна подати у такому вигляді:

$$U = U_a + \delta U, \quad (5.20)$$

де  $U_a$  – потенціальна енергія електрона в ізольованому атомі.

Для кристалу вона є періодичною функцією з періодом, що дорівнює періоду ґрат, оскільки енергія електрону повторюється під час переходу від одного його атома до іншого, рис. 5.6.

Доданок до потенціальної енергії у (5.20)  $\delta U$  являє собою поправочний член, який враховує вплив сусідніх атомів на цю енергію.

Якщо у (5.20) знехтувати поправочним членом  $\delta U$ , тобто розглядається так зване нульове наближення, тоді в якості хвильової функції та енергії електрона в кристалі обирають хвильову функцію  $\psi_a$  і енергію  $E_a(n, l)$  електрона в ізольованому атомі:

$$\psi = \psi_a; \quad E = E_a(n, l),$$

де  $n, l$  – головне і орбітальне квантові числа, які визначають енергію електрона в атомі.

Відмінність між кристалом і окремим атомом в даному випадку полягає в наступному. В той час як в ізольованому атомі даний енергетичний рівень  $E_a(n, l)$  є єдиним, в кристалі, що складається із  $N$  атомів, він повторюється  $N$  разів. Інакше кажучи, кожен рівень ізольованого атома в кристалі виявляється  $N$ -кратно виродженим.

Врахуємо тепер поправочний член  $\delta U$  в потенціальній енергії.

В міру зближення ізольованих атомів і утворення з них ґрат кожен атом попадає у все зростаюче поле своїх сусідів, з якими він взаємодіє. Як нами вже було з'ясовано така взаємодія призводить до ліквідації виродження, в тому числі і перестановочного. Тому кожний енергетичний рівень, що не вироджений в ізольованому атомі, розщеплюється на  $N$  близько розташованих один до одного напіврівнів, які утворюють енергетичну зону.

Якщо енергетичний рівень в атомі мав  $(2l + 1)$ -кратне виродження, тоді енергетична зона, яка йому відповідає, буде складатись з  $N(2l + 1)$  підрівнів. Так, s-рівень утворює s-зону, що складається з  $N$  підрівнів і здатна вміщати  $2N$  електронів; p-рівень дає відповідну p-зону, що складається з  $3N$  підрівнів і здатну вмістити  $6N$  електронів, і т.п.

Відстань між підрівнями в зоні кристалу звичайних розмірів дуже мала. В кристалі розміром  $1 \text{ м}^3$  вміщується  $10^{28}$  атомів. Якщо ширина зони порядку  $1 \text{ eV}$  тоді відстань між підрівнями наближено дорівнює  $\approx 10^{-28} \text{ eV}$ . Це настільки мала відстань, що зони можна вважати розміщеними практично неперервно. Проте той факт, що кількість рівнів у зоні є все-таки кінцевою, відіграє важливу роль у визначенні характеру розподілу електронів за станами.

Найбільший вплив поле кристалічних ґрат має на зовнішні валентні електрони атомів. Тому стани цих електронів в кристалі зазнають найбільших змін, а енергетичні зони, що утворені з енергетичних рівнів цих електронів, виявляються найширшими. Внутрішні ж електрони, які досить сильно зв'язані з ядром, зазнають лише незначних збурень від сусідніх атомів, внаслідок чого їхні енергетичні рівні в кристалі залишаються практично такими ж вузькими, як і в ізольованих атомах.

На рис. 5.9 зображена схематична картина утворення енергетичних зон в кристалі з дискретних атомних рівнів. Кожному енергетичному рівню ізольованого атома в кристалі відповідає зона дозволених енергій: рівню 1s-зона 1s, рівню 2p-зона 2p і ін. Зони дозволених енергій розділені областями заборонених енергій – забороненими зонами  $E_g$ . Із збільшенням енергії електрона в атомі ширина дозволених зон збільшується, ширина заборонених – зменшується.

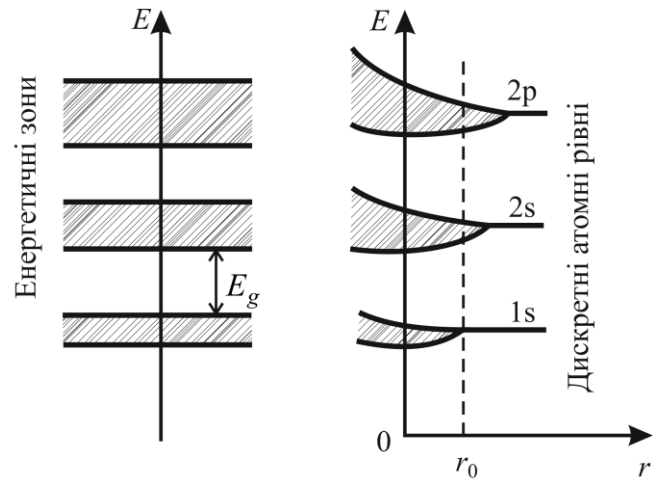


Рис. 5.9. Утворення енергетичних зон в кристалі з дискретних атомних рівнів.

Для прикладу на рис. 5.10 зображені енергетичні зони літію, берилію і хімічних елементів, що мають структуру алмазу (алмаз, кремній, германій).

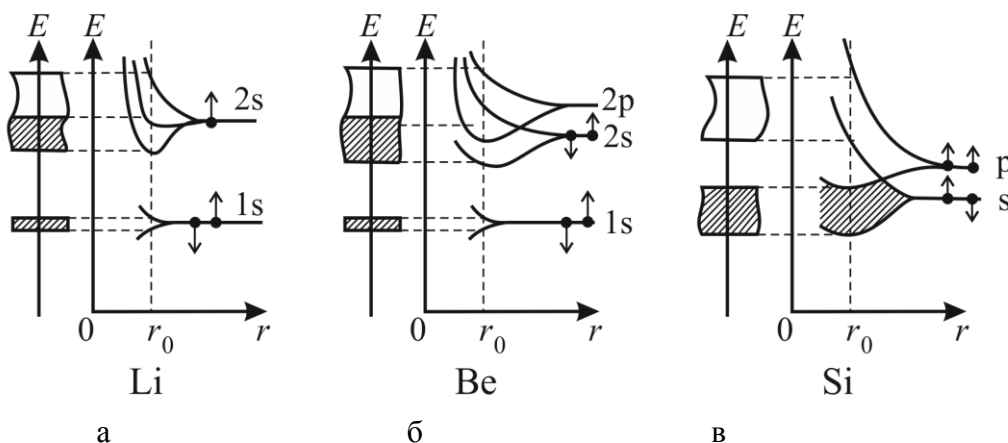


Рис. 5.10. Утворення енергетичних зон літію, берилію і кремнію.

В кристалі літію, рис. 5.10 а, рівень 1s розщеплено слабо, рівень 2s – сильніше, утворюючи досить широкую енергетичну смугу 2s. В кристалі берилію, рис. 5.10 б, зони 2s і 2p перекриваються одна одну, створюючи змішану так звану гібридну зону. Аналогічна картина спостерігається і для інших елементів головної підгрупи другої групи таблиці Менделєєва.

Дещо інакше відбувається утворення зон для хімічних елементів зі



структурою алмазу, рис. 5.10 в. Тут зони, що виникають з рівнів  $s$  і  $p$ , перекриваючись, розділяються на дві зони так, що до кожної з них входили по чотири стани на один атом: один  $s$ -стан і три  $p$ -стани. Ці зони розділені забороненою зоною. Нижню дозволену зону називають валентною, верхню над валентною – зоною провідності.

### 5.5. Динаміка руху електронів у кристалі. Ефективна маса

За формулою де Бройля імпульс вільного електрона зв'язаний з його хвильовим вектором  $q$  співвідношенням  $p = \hbar q$ , а швидкість поступального руху електрона

$$v = \frac{p}{m_e} = \frac{\hbar}{m_e} q. \quad (5.21)$$

Диференціюючи формулу (5.19) для енергії вільного електрона по  $q$ , одержимо:

$$\frac{dE}{dq} = \frac{d}{dq} \left( \frac{\hbar^2}{2m_e} q^2 \right) = \frac{\hbar^2}{m_e} q,$$

з якої відшукаємо  $q$ , тобто

$$q = \frac{m_e}{\hbar^2} \frac{dE}{dq}$$

Підставляючи одержаний вираз у (2.21) знайдемо

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dq} \quad \text{або} \quad p = \frac{m_e}{\hbar} \frac{dE}{dq}. \quad (5.22)$$

У вигляді (5.22) співвідношення для імпульсу і швидкості поступального руху із їх енергії виявляються справедливими не лише для вільних електронів, а й електронів, що рухаються в періодичному полі кристалу. Імпульс  $p$  в цьому випадку називають квазіімпульсом електрона.

Створимо в кристалі зовнішнє електричне поле  $E$ . Це поле діє на електрон із силою:

$$F = -eE,$$

повідомляючи йому прискорення, яке враховуючи (5.22) можна подати як

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left( \frac{dE}{dq} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dq^2} \frac{dq}{dt}. \quad (5.23)$$

За час  $dt$  сила  $F$  виконує роботу:

$$\delta A = F v dt = \frac{F}{\hbar} \frac{dE}{dq} dt.$$

Ця робота витрачається на приріст енергії електрона  $dE$  тобто  $\delta A = dE$ , тому

$$dE = \frac{F}{\hbar} \frac{dE}{dq} dt,$$

звідси знаходимо, що

$$\frac{dq}{dt} = \frac{F}{\hbar}. \quad (5.24)$$

Підставляючи (5.24) у праву частину виразу (5.23), одержимо:

$$a = \frac{F}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dq^2}. \quad (5.25)$$

Ця формула встановлює зв'язок між прискоренням електрона, а й зовнішньою силою  $F$ , що діє на електрон з боку зовнішнього поля  $E$ , і є певним аналогом другого закону Ньютона. З (5.25) випливає, що під дією зовнішньої сили електрон у періодичному полі кристалу рухається в середньому так само як рухався б під дією цієї сили вільний електрон, якби він володів *ефективною масою*:

$$m_{\text{еф}} a = F \Rightarrow m_{\text{еф}} = \frac{F}{a}. \quad (5.26)$$

Підставляючи (5.25) у (5.26), отримаємо шуканий вираз для *ефективної маси*:

$$m_{\text{еф}} = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E}{dq^2}}. \quad (5.27)$$

Приписуючи електрону в періодичному полі кристалу ефективну масу  $m_{\text{еф}}$ , ми вважаємо його вільним і описуємо рух як звичайного вільного електрона.

Проте ефективна маса – своєрідна величина. Вона може бути як додатною так і від'ємною; за абсолютною величиною більшою або меншою маси спокою електрона  $m_e$ .

Біля дна енергетичної зони ефективна маса електрона визначається

$$m_n = \frac{\hbar^2}{2A_d a^2},$$

де  $A_d > 0$  – робота виходу електрона з дна зони, тоді  $m_n > 0$ .

Біля вершини енергетичної зони ефективна маса буде рівною

$$m'_n = -\frac{\hbar^2}{2A_B a^2},$$

тобто є від'ємною величиною.

В кристалі електрон володіє кінетичною і потенціальною енергією. Під дією сили  $F$  частина роботи цієї сили може перейти у кінетичну  $E'_k$ , а частина у потенціальну енергію  $U$ , так що  $A = E'_k + U$ . В цьому випадку швидкість електрона буде зростати повільніше ніж у вільного, електрон стає ніби важчим.

Якщо вся робота буде переходити лише у потенціальну енергію, тоді швидкість зростати не буде – електрон буде поводити себе як частинка з нескінченно великою ефективною масою.

Якщо у потенціальну енергію буде переходити і вся робота і частина

кінетичної енергії, то швидкість буде зменшуватись, він буде гальмуватись, як частинка, що володіє від'ємною ефективною масою. Саме так поведуть себе електрони біля вершини енергетичної зони.

Якщо ж вся робота і частина потенціальної енергії переходять у кінетичну енергію, тоді у такого електрона  $E''_k$  і швидкість  $v$  будуть зростати швидше ніж у вільного електрона, він стає легшим за вільний електрон, володіючи ефективною масою  $m_{\text{еф}} < m_e$ .

## 5.6. Поділ кристалічних твердих тіл на провідники, напівпровідники та діелектрики

Кожна енергетична зона має обмежену кількість енергетичних рівнів. За принципом Паулі на кожному рівні можуть перебувати не більше двох електронів. За обмеженої кількості електронів у твердому тілі, заповненими будуть лише декілька найнижчих енергетичних зон.

За характером заповнення зон електронами всі тіла можна розділити на дві великих групи.

До першої групи відносяться тіла, в яких над повністю заповненими зонами розташована зона, що заповнена електронами лише частково, рис. 5.11 а. Така зона виникає в тому випадку, коли атомний рівень, з якого вона утворюється, заповнений в атомі не повністю, як, наприклад, у лужних металів.

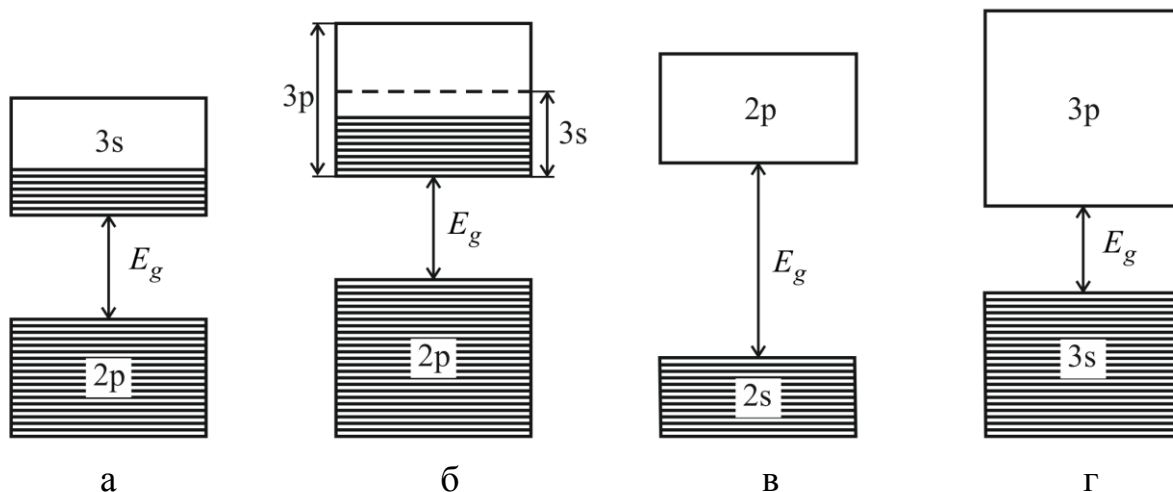


Рис. 5.11. Зображення заповнення енергетичних зон електронами.

Частково заповнена зона може утворюватись також внаслідок накладання заповнених зон на пусті або частково заповнені як у берилію і лужноземельних елементів (рис. 5.11 б).

Наявність зони, заповненої лише частково, притаманно металам.

До другої групи відносяться тіла, в яких над повністю заповненими зонами знаходяться пусті зони, рис. 5.11 в, г. Такими є хімічні елементи четвертої групи таблиці Менделєєва – вуглець в модифікації алмазу, кремнію,

германію і сіре олово, що має структуру алмазу. До цієї ж групи відносяться багато хімічних сполук – окисли металів, нітриди, карбіди, галогени лужних металів і ін.

Згідно зонної теорії твердих тіл, електрони зовнішніх енергетичних зон мають практично однакову вільність руху у всіх тілах незалежно від того чи є вони металами або діелектриками. Рух електронів здійснюється за рахунок їх тунельного переходу від атома до атома. Не зважаючи на схожість механізмів руху електронів у кристалі, електричні властивості твердих тіл, зокрема, питома електропровідність, може різнитися на декілька порядків, наприклад, у металів  $\sigma = 10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ , у діелектриків  $\sigma < 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ .

Таким чином, наявність вільних електронів, здатних переміщуватись у кристалі, є лише необхідною умовою його електропровідності, але не достатньою. Для відшукування такої достатньої умови досліджують поведінку електронів (у частково і повністю заповнених зонах кристалу) під впливом зовнішнього електричного поля.

Створимо в кристалі зовнішнє електричне поле  $E$ . На кожен електрон таке поле діє із силою  $F = -qE$ , яка намагається порушити симетрію у розподілі електронів за швидкостями, намагаючись загальмувати електрони, що рухаються проти сили, і прискорити електрони, що рухаються у напрямку дії сили. Кожного разу це пов'язано зі зміною енергії електрона і вказує на ймовірність переходу електрона до нового квантового стану із більшою або меншою енергією.

Такі переходи можуть здійснюватися лише у тому випадку, якщо в енергетичній зоні, до якої належить даний електрон, є незайняті стани, тобто якщо зона укомплектована неповністю. Тоді навіть слабе електричне поле здатне надати електронам достатнього додаткового імпульсу, щоб уможливити їх перехід на сусідні вільні рівні. В тілі з'явиться переважний рух електронів проти поля, зумовлюючий виникнення електричного струму. Такі тіла мають бути гарними провідниками, що і має місце в дійсності.

Розглянемо випадок, коли валентна зона кристалу заповнена повністю і відділена від сусідньої вільної зони достатньо широкою енергетичною щілиною  $E_g$ , рис. 5.11 в. Зовнішнє поле не в змозі змінити характер руху електронів у валентній зоні, оскільки воно недостатнє для переходу електрони до вільної зони, що розташована вище. В середині самої ж валентної зони, де немає жодного вільного рівня, воно може викликати лише перестановку електронів місцями, що не порушує симетрії розподілу їх за швидкостями. В таких тілах зовнішнє електричне поле не здатне спричинити напрямленого руху електронів і зумовити електричний струм тому вони й володіють практично нульовою електропровідністю.

Отже, достатньою умовою високої електропровідності речовин є наявність енергетичних зон, що укомплектовані електронами лише частково, як у металів. Відсутність таких зон у твердому тілі робить їх непровідниками, не зважаючи на наявність у них електронів, носіїв електропровідності, здатних

рухатися у кристалі. За шириною забороненої зони такі тіла умовно поділяють на діелектрики і напівпровідники.

До *діелектриків* відносять тіла, що мають відносно широкую заборонену зону. У типових діелектриків  $E_g > 3$  eВ. Так у алмазу  $E_g = 5,2$  eВ; у нітриду бора  $E_g = 4,6$  eВ; у  $Al_2O_3$   $E_g = 7$  eВ тощо.

До *напівпровідників* відносять тіла, що мають порівняно вузьку заборонену зону. У типових напівпровідників  $E_g \leq 1$  eВ. Так: у германія  $E_g = 0,66$  eВ; у кремнію  $E_g = 1,08$  eВ; у антимоніду індію  $E_g = 0,17$  eВ; у арсеніду галію  $E_g = 1,43$  eВ тощо. .

*Запитання для самоперевірки:*

1. Які теоретичні методи сучасної фізики спроможні адекватно описати рух електронів у кристалі?
2. Охарактеризуйте повний набір спостережуваних для електрона в атомі гідрогену?
3. Сформулюйте правила відбору квантових станів електрона в атомі гідрогену за допомогою квантових чисел.
4. Звідки були запозичені назви s, p, d, f, g, h... квантових станів електрона в атомі, що вони означають?
5. Поясніть схематично заповнення електронами енергетичних рівнів вільних атомів натрію.
6. Поясніть схематично, за допомогою енергетичної діаграми, як відбувається узагальнення валентних електронів у кристалі натрію.
7. У чому полягають особливості квантового опису руху електрона у періодичному полі кристалу?
8. Який з методів квантової механіки називають адіабатним наближення і у яких випадках його застосування є найбільш доцільним?
9. У чому полягає зміст методу одноелектронного наближення? З якою метою він був розроблений А.Р. Хартрі і В.О. Фоком?
10. Що являє собою лінійна модель Кроніга-Пенні у теорії твердого тіла? Які властивості кристалів вона враховує?
11. У чому полягає зміст теореми Блоха?
12. Зобразіть схематично густину ймовірності перебування електрона у періодичному полі кристалу.
13. Запишіть трансцендентну форму рівняння, що є розв'язком рівняння Шредінгера одновимірного руху електрона у моделі Кроніга-Пенні.
14. Покажіть графічно як відбувається утворення енергетичного спектру, що характеризує одновимірний рух електрона у моделі Кроніга-Пенні?
15. Чому дорівнює кількість підрівнів в енергетичній зоні кристалу у залежності від кратності виродження відповідного енергетичного рівня його атому?
16. На які електрони атома твердого тіла найбільший вплив має поле його кристалічних ґрат?
17. Поясніть схематично як відбувається утворення енергетичних зон в кристалі з дискретних атомних рівнів.
18. Яку енергетичну зону називають валентною, забороненою, а яку зоною провідності?
19. Якою є динаміка руху електронів у кристалі? Які закономірності квантові чи класичні її описують?

20. Що називають ефективною масою електрона у кристалі і з якою метою цей фізичний параметр використовується у теорії твердого тіла?
21. В яких випадках ефективна маса електрона може бути додатньою, а в яких від'ємною величиною?
22. У чому полягають основні відмінності величини провідності провідників, напівпровідників і діелектриків з точки зору зонної теорії твердих тіл?
23. Що уможливорює ймовірність переходів електронів між квантовими станами у кристалі?

## 6. МЕТАЛИ

- 6.1. Характерні ознаки металічного стану. Електрони провідності в металах.
- 6.2. Розподіл електронів у металі за абсолютного нуля температур. Середня енергія електронів у металах. Енергія Фермі.
- 6.3. Вироджений та невироджений електронний газ.
- 6.4. Електропровідність металів та її залежність від температури.

### 6.1. Характерні ознаки металічного стану. Електрони провідності в металах

*Метали* – це прості речовини, які за звичайних умов володіють характерними властивостями: високими електропровідністю і теплопровідністю, негативним температурним коефіцієнтом електропровідності, здатністю добре відбивати електромагнітні хвилі, пластичністю. У твердому стані мають кристалічну будову.

Більшість металів кристалізується у ґрати, що мають найбільшу густину упаковки атомів.

Перераховані особливості і властивості металів обумовлені електронною їх будовою, що потребує більш детального розгляду.

В твердих і рідких металах не всі електрони зв'язані зі своїми атомами. Значна частина електронів може переміщуватися; енергія цих електронів відповідає зоні провідності. Тому метали можна представити як додатні йони, занурені в «електронний газ». Останній компенсує сили взаємного електростатичного відштовхування позитивних йонів і тим самим зв'язує їх у тверде тіло.

### 6.2. Розподіл електронів у металі за абсолютного нуля температур. Середня енергія електронів у металах. Енергія Фермі

Метал для вільних електронів є своєрідною потенціальною ямою. Вихід з неї потребує затрат енергії на подолання сил зв'язку, що утримують електрони в металі.

Схема такої ями представлена на рис. 6.1. Горизонтальними лініями

показані енергетичні рівні, які можуть займати електрони. У відповідності з принципом Паулі на кожному такому рівні можуть розташуватись два електрони з протилежними спінами. Якщо електронний газ складають  $N$  електронів, то останнім зайнятим буде рівень  $N/2$ . Цей рівень називають рівнем Фермі для виродженого електронного газу. Рівень Фермі  $\mu$  – це значення енергії найвищого заповненого рівня електронами твердотільної системи в основному стані. Він відповідає максимальній кінетичній енергії  $E_F$ , якою може володіти електрон у металі за абсолютного нуля температур. Її називають *енергією Фермі*.

Таким чином за абсолютного нуля температур всі стани з енергією  $E < E_F$ , зайняті електронами, стани з енергією  $E > E_F$  вільні. Тобто, коли  $T=0$  К імовірність заповнення електронами станів з енергією  $E < E_F$  дорівнює одиниці, імовірність заповнення станів з енергією  $E > E_F$  дорівнює нулю:

$$f_F(E) = \begin{cases} 1, & \text{для } E < E_F; \\ 0, & \text{для } E > E_F. \end{cases} \quad (6.1)$$

*Статистика Фермі-Дірака* є квантовою статистикою, що застосовується до ферміонів. Ферміонами вважають частинки з напівцілим спіном і підкоряються принципу заборони Паулі, який визначає, що не існує двох ферміонів, стан яких мав би однаковий набір квантових чисел. Ця статистика запропонована була у 1926 італійським фізиком Енріко Фермі. У цей же час англійський фізик Поль Дірак з'ясував її квантово-механічний зміст. Статистика Фермі-Дірака дозволяє відшукати ймовірність перебування ферміона на певному енергетичному рівні.

У 1927 статистика Фермі-Дірака була застосована Арнольдом Зоммерфельдом до електронів у металі.

Спочатку розглянемо окремі поняття квантової статистики, які використовуються під час вивчення розподілу електронів у металах. Основною задачею квантової статистики є розподіл частинок за координатами, імпульсами, енергіями та знаходження середніх значень цих параметрів. Обираючи певний параметр, досліджується макроскопічний стан всієї системи частинок за цим параметром.

Введемо поняття розподілу ймовірностей частинок досліджуваної системи за енергіями  $dW(E) = N(E)dE$ , що визначає кількість частинок з енергією від  $E$  до  $E + dE$  в системі, стан якої описується певним параметром. Подібний розподіл ймовірностей має враховувати кількості квантових станів частинки  $g(E)$ , сумісних з певною енергією  $E$ , та відповідну функцію

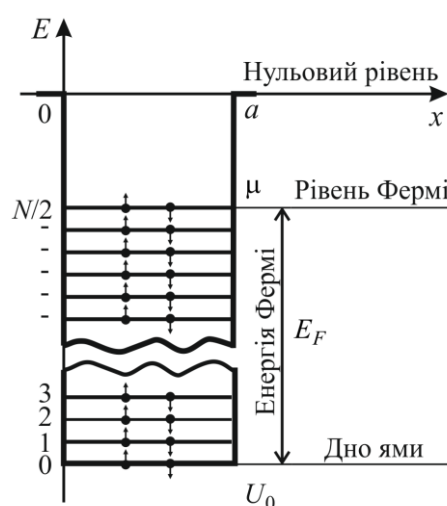


Рис. 6.1. Електрони у полі кристалічних ґрат металу.

розподілу  $f(E)$  частинок за енергіями, виділеного інтервалу енергії  $dE$  і має вигляд:

$$N(E)dE = g(E)f(E)dE. \quad (6.2)$$

Функція статистичного розподілу  $f(E)$  визначає імовірність заповнення частинками станів в інтервалі енергії  $dE$ . Вона рівна середній кількості частинок у даному квантовому стані  $f(E) = \overline{N(E)}$ . Тому, щоб відшукати розподіл ймовірностей частинок системи за енергіями з виділеного інтервалу  $dE$  необхідно визначити функції  $g(E)dE$  і  $f(E)$ .

Визначимо функцію  $g(E)dE$ . Нехай маємо  $N$  електронів. Мікроскопічний стан такої системи у класичній статистичній фізиці задається  $3N$  координатами та  $3N$  проєкціями імпульсу, які можна в загальному випадку замінити  $3N$  узагальненими координатами та  $3N$  узагальненими імпульсами  $(q_i, p_i)$ . Тому для опису системи, що складається з  $N$  частинок вводиться уявний гіпотетичний  $6N$ -вимірний простір всіх узагальнених координат і узагальнених імпульсів системи. Ці координати відкладаються, наприклад, вздовж декартових осей координат. Будь-який можливий мікростан системи (її фаза) зображають в такому  $6N$ -вимірному просторі як точку. Тоді весь простір буде набором різних фаз, тобто різних станів системи. Тому це простір і називають *фазовим простором*.

Якщо система зв'язана або має внутрішні обмеження вільності, тобто може мати не  $3N$ , а  $f$  ступенів вільності, то для неї фазовий простір матиме  $2f$  вимірів. Таким чином, для будь-якої фізичної системи можна вибрати свій фазовий простір. Реальна система в певний момент часу знаходиться в одному з можливих мікростанів, тобто завжди зображується однією точкою у фазовому просторі. Але в реальній системі відбувається рух складових її частинок, завдяки чому безперервно змінюються і її мікростани. Зміна мікростану системи з часом зобразиться у фазовому просторі деякою лінією, так званою *фазовою траєкторією*. Рівняння  $\Phi$ -траєкторії задають за допомогою  $6N$  функцій:  $q_i(t)p_i(t), i = 1, \dots, 3N$ , які можна відшукати розв'язавши, наприклад, рівняння Гамільтона:

$$\begin{cases} \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \\ \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \end{cases} \quad (i = 1, 2, \dots, 3N) \quad (6.3)$$

*Функція Гамільтона* (для вільних від зв'язків частинок і потенціальних сил, діючих на них) – це енергія системи, яка є функцією узагальнених координат і імпульсів частинок такої системи:

$$H = E(q_i, p_i).$$

У декартових координатах



$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\lambda, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N).$$

Перший доданок – це повна кінетична енергія частинок, другий – потенціальна енергія їх взаємодії одна з іншою та зовнішніми тілами,  $\lambda$  позначає параметри зовнішнього впливу на систему (наприклад, характеристики накладених полів, об'єм і ін.). Дуже часто потенціальну енергію можна подати у вигляді суми послідовних доданків, перший з яких визначає взаємодію кожної з частинок з зовнішніми полями, другий – задає потенціальну енергію попарної взаємодії частинок, наступні доданки матимуть більш складну природу взаємодій:

$$U = \sum_{i=1}^N U_i(\lambda, \vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{k>i}^N U_{ik}(\vec{r}_i, \vec{r}_k) + \dots$$

Якщо взаємодія між молекулами відсутня або вона така, що нею можна знехтувати, тоді

$$U = \sum_{i=1}^N U_i(\lambda, \vec{r}_i). \quad (6.4)$$

Систему, потенціальну енергію якої можна подати за допомогою формули (6.4), в статистичній фізиці називають *ідеальним газом*.

Будь-яку траєкторію системи у фазовому просторі можна визначити за допомогою  $6N$  початкових умов (однією початковою точкою), тобто якщо задати  $3N$  значень узагальнених координат і  $3N$  значень узагальнених імпульсів в початковий момент (коли  $t=0$ ). Траєкторія системи у фазовому просторі не може перетинатися, хоча може бути замкненою. Це пов'язано з тим, що в механічній системі за одних і тих самих початкових умов мікростан системи повинен бути однозначним.

Елемент об'єму у фазовому просторі аналогічно до реального простору дорівнює добутку елементарних змін його координат:

$$d\Gamma = \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i = dq dp. \quad (6.5)$$

Об'єм фазового простору, який відповідає даному макростану системи визначається граничними значеннями  $q, p$ :

$$\Gamma = \int d\Gamma = \int_{q_{1\min}}^{q_{1\max}} \int_{p_{3N\min}}^{p_{3N\max}} dq_1 \dots dp_{3N}.$$

$\Phi$ -простір можна розбити на два підпростори: простір імпульсів і простір конфігурацій. Інколи  $\Phi$ -простір розбивають на  $N$  підпросторів, що відповідають кожній частинці. Ці простори називають  $\mu$ -просторами, вони  $6$ -вимірні.

Для однієї частинки об'єм  $\Phi$ -простору можна визначити так:

$$\Gamma_1 = \gamma = \int d\gamma = \int dx dy dz dp_x dp_y dp_z;$$

частинка розміщуватиметься в посудині об'ємом  $V$ ; енергія частинки змінюватиметься від  $0$  до  $E_0$ . Положення частинки в просторі не зв'язано з імпульсом, а тому

$$\gamma = \int dx dy dz \int dp_x dp_y dp_z = V \int dp_x dp_y dp_z.$$

Для відшукування границь зміни проекцій імпульсу врахуємо зв'язок між енергією і імпульсом:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}.$$

Якщо  $0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_0$ , то  $0 \leq p \leq p_0$ , де  $p_0 = \sqrt{2m\varepsilon_0}$ . Можливі будь-які напрямки руху, тому

$$-p_0 \leq p_x \leq p_0; -p_0 \leq p_y \leq p_0; -p_0 \leq p_z \leq p_0.$$

Але у будь-який момент часу

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = p_0^2.$$

Звідси видно, що всі дозволені мікростани частинки заповнюють у підпросторі імпульсів сферу радіусом  $p_0$ . Її об'єм дорівнює

$$\int dp_x dp_y dp_z = \frac{4}{3} \pi p_0^3.$$

Для фазового об'єму  $\gamma$  отримаємо співвідношення

$$\gamma = \frac{4}{3} \pi V (2m\varepsilon_0)^{3/2}. \quad (6.6)$$

Звідси випливає, що усім мікростанам частинки з енергіями від  $\varepsilon$  до  $\varepsilon + d\varepsilon$  відповідатиме елементарний фазовий об'єм

$$d\gamma = \frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = 4\pi m V \sqrt{2m\varepsilon} d\varepsilon. \quad (6.7)$$

Нехай в посудині, об'єм якої  $V$  перебуває  $N$  однакових частинок. Необхідно відшукати фазовий об'єм  $\Gamma$  для всієї системи, якщо повна енергія частинок може набувати будь-яких значень від  $0$  до  $E$ .

Кожна з частинок може розміщуватись у будь-якому місці об'єму  $V$  і мати будь-який напрямок руху. Взаємодія між молекулами зумовлює зміну їх енергії, але всі допустимі значення енергії однієї частинки належать проміжку  $[0, E]$ .

Розіб'ємо фазовий простір на підпростори координат і імпульсів:

$$\Gamma = \int d\Gamma = \int \prod_{i=1}^N (dx dy dz)_i \int \prod_{i=1}^N (dp_x dp_y dp_z)_i. \quad (6.8)$$

Координати усіх частинок змінюються незалежно в межах об'єму, що займає газ. Тому

$$\int \prod_{i=1}^N (dx dy dz)_i = \prod_{i=1}^N \int (dx dy dz)_i = V^N.$$

Енергія системи дорівнює сумі кінетичних енергій частинок. До того ж

має виконуватись нерівність

$$0 \leq \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)_i \leq E. \quad (6.9)$$

Ця нерівність вказує на те, що зміна проекцій імпульсів не можна вважати незалежними. Кожна з проекцій перебігає увесь інтервал значень між  $-\sqrt{2mE}$  і  $\sqrt{2mE}$ . Звідси випливає, що нерівність (6.9) виокремлює у просторі імпульсів сферу, радіус якої  $R_p = \sqrt{2mE}$ , центр якої розміщується у початку координат. Інтеграл за імпульсами у (6.8) дорівнює об'єму цієї сфери.

Кількість вимірів у просторі імпульсів дорівнює  $3N$ . Враховуючи розмірність, можна стверджувати, що об'єм  $3N$ -вимірної кулі повинен бути пропорційним  $R^{3N}$ . Таким чином, отримуємо, що

$$\Gamma = D_N E^{\frac{3N}{2}} V^N, \quad (6.10)$$

де  $D_N$  – сталий множник, що не залежить від енергії і об'єму системи. Відшукаємо ще *елемент фазового об'єму* газової системи, що припадає на інтервал енергій  $dE$ . Він дорівнює

$$d\Gamma = \text{const} V^N E^{\frac{3N}{2}-1} dE, \quad (6.11)$$

$\Gamma$  – гіпотетичному шестивимірному просторі узагальнених координат  $q$  і узагальнених імпульсів  $p$ .

Отже, електрон у металі характеризується трьома координатами  $x, y, z$  і трьома відповідними проекціями імпульсу  $p_x, p_y, p_z$ . Тоді стан системи з  $N$  електронів визначається  $6N$  змінними. Імовірність реалізації мікростану системи визначається відповідним розподілом ймовірностей

$$dW = \rho(q, p) d\Gamma, \quad (6.12)$$

де  $d\Gamma$  – елемент фазового простору,  $\rho(q, p)$  – густина розподілу ймовірностей мікростанів системи у фазовому просторі.

Квантові системи порівняно з класичними з точки зору статистичної фізики мають ряд особливостей.

По-перше, для квантових частинок координату та відповідну складову імпульсу визначити точно неможливо (вони не існують одночасно). Тому у цьому випадку втрачає свій зміст поняття фазового простору, який ми використовували під час опису поведінки рівноважних класичних систем. Отже, квантову систему можна описувати або в просторі конфігурацій, або в просторі імпульсів, тобто окремо.

По-друге, спектр енергії системи квантової системи (замкнена вона чи ізольована) – дискретний.

Тому:

1) Для опису мікростану квантової системи потрібно задати квантові стани всіх частинок такої системи (коли частинки не взаємодіють), тобто задати відповідний набір квантових чисел.

2) Коли частинки не незалежні, тоді опис мікростану на квантовій мові полягає у тому, щоб перелічити квантові стани всіх квазінезалежних підсистем, з яких утворюється досліджувана система.

Для квантових систем значення  $q$  і  $p$  не можуть бути задані точно, для досліджуваного квантового об'єкту значення  $q_i$  і  $p_i$  можуть бути визначені з точністю до *неозначеностей Гейзенберга*:

$$\Delta q_i \Delta p_i \geq h. \quad (6.13)$$

Отже, квантовому стану відповідає не точка у  $\Phi$ -просторі, а певний елемент об'єму  $\Phi$ -простору

$$\Delta \Gamma_0 = \prod_{i=1}^f \Delta q_i \Delta p_i. \quad (6.14)$$

Враховуючи (6.13) і (6.14), дістаємо висновок, що

$$\Delta \Gamma_0 \geq h^f \text{ або } \Delta \Gamma_0 \geq (2\pi\hbar)^f.$$

Для макроскопічних систем з досить великою точністю виконується наближена рівність

$$\Delta \Gamma_0 \approx (2\pi\hbar)^f. \quad (6.15)$$

Це співвідношення тим точніше чим ближче рух частинок системи до класичного.

Мінімальний фазовий об'єм, що відповідає одному стану частинки  $\Delta \Gamma_{\min} = (dx dy dz dp_x dp_y dp_z)_{\min} = h^3$ . Тому елементарний об'єм  $\Delta \Gamma$  не може бути меншим  $h^3$ , тобто  $\Delta \Gamma \geq h^3$ . Для вільних електронів, які не взаємодіють між собою, і на які не діють зовнішні поля елементарний об'єм рівний  $\Delta \Gamma_q = dx dy dz = V$ . Тоді елемент тримірного простору імпульсів дорівнює

$$\Delta \Gamma_p = \frac{h^3}{V}. \quad (6.16)$$

Для обчислення кількості станів мікрочастинки в інтервалі енергій  $dE$  проведемо у просторі імпульсів дві сфери радіусами  $R_p$  та  $R_p + dR_p$ , рис. 6.2. Між цими сферами зосереджений шаровий проміжок, що має об'єм:

$$\Delta \Gamma = \frac{4\pi}{3} V [(R_p + dR_p)^3 - R_p^3] = 4\pi V R_p^2 dR_p.$$

Оскільки мінімальний об'єм комірки фазового простору, що відповідає одному, певному стану системи становить  $h^3$ , тому число станів  $g(R_p)$  в об'ємі  $d\Gamma$  буде дорівнювати:

$$g(R_p) dR_p = \frac{d\Gamma}{h^3}.$$

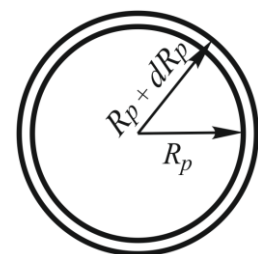


Рис. 6.2. Сфери простору імпульсів.

Кожній комірці відповідає один стан мікрочастинки. Тоді кількість станів в інтервалі  $dR_p$  дорівнює

$$g(R_p)dR_p = \frac{4\pi V}{h^3} R_p^2 dR_p.$$

Для вільних частинок

$$E = \frac{p^2}{2m}, \text{ а } dE = \frac{p}{m} dp.$$

Врахуємо, що

$$p = R_p = \sqrt{2mE}, \text{ а } dp = dR_p = \frac{m}{\sqrt{2mE}} dE.$$

Тоді число станів мікрочастинки в інтервалі енергій  $[E; E + dE]$ :

$$g(E)dE = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{E} dE. \quad (6.17)$$

Поділимо праву і ліву частини на  $dE$  і одержимо вираз для густини станів  $g(E)$ . Ця величина виражає кількість станів мікрочастинки, що міститься в одиничному інтервалі енергії  $dE$ :

$$g(E) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{E}. \quad (6.18)$$

У випадку електронів кожні фазовій комірці відповідають два стани, які відрізняються проекціями спінів. Тому для електронів

$$g(E)dE = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{E} dE, \text{ а } g(E) = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{E}. \quad (6.19)$$

Функція розподілу Фермі-Дірака  $f_F$  визначає середню заселеність ферміонами станів з даною енергією, тобто середнє число частинок в одному стані:

$$f_F = \frac{\Delta N(E_i)}{\Delta g_i} = \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} + 1}, \quad (6.20)$$

де  $\Delta N(E_i)$  – число частинок з енергією  $[E_i; E_i + \Delta E_i]$ ;  $\Delta g_i$  – число квантових станів у даному інтервалі енергій;  $\mu$  – хімічний потенціал, віднесений до однієї частинки,

$$\mu = \frac{U - TS + pV}{N},$$

де  $U$  – внутрішня енергія системи;  $S$  – її ентропія;  $V$  – об'єм системи;  $p$  – тиск. Хімічний потенціал – це робота, яка виконується в ізобарно-ізотермічних умовах за збільшення числа частинок у системі на одну.

У статистиці Фермі-Дірака середнє число часток в стані з енергією  $\varepsilon_i$  визначається формулою:

$$n_i(\varepsilon_i) = \frac{g_i}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} + 1}, \quad (6.21)$$

де  $n_i$  – середнє число часток в стані  $i$ ,  $\varepsilon_i$  – енергія  $i$ -го стану,  $g_i$  – кількість станів з енергією  $\varepsilon_i$  (виродженість),  $\mu$  – хімічний потенціал, який для

ідеального фермі-газу за абсолютного нуля температури дорівнює енергії Фермі  $E_F$ .

За низьких температур рівні енергії є невідродженими і  $g_i = 1$ . Коли  $T=0$  К хімічний потенціал електронного газу  $\mu$ , відкладають від дна потенціальної ями, дорівнює енергії Фермі  $\mu = E_F$ , тоді функція статистичного розподілу (6.21) для електронного фермі-газу набуде вигляду:

$$f_F(E) = \left( e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1 \right)^{-1}, \quad (6.22)$$

якщо  $E < E_F$  маємо  $e^{\frac{E-E_F}{kT}} \rightarrow 0$  і  $f_F = 1$ ; Якщо  $E > E_F$  одержуємо  $e^{\frac{E-E_F}{kT}} \rightarrow \infty$  і  $f_F = 0$ .

На рис. 6.3 а показаний графік функції розподілу Фермі-Дірака за абсолютного нуля температури.

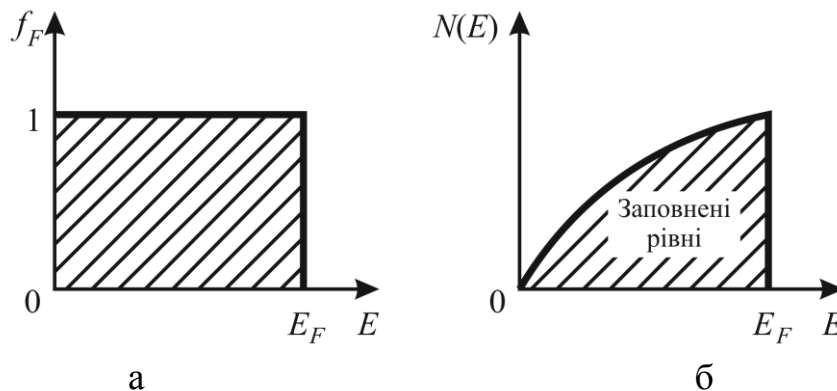


Рис. 6.3. Статистичні розподіли ймовірностей: а – Фермі-Дірака; б – за квантовими станами електронного фермі-газу при абсолютному нулі температури.

Він має східцю, що утворюється коли  $E = E_F$ . А розподіл ймовірностей (6.2) за квантовими станами для електронного фермі-газу за абсолютного нуля температури, враховуючи (6.19) і (6.22), має вигляд:

$$N(E)dE = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{E} dE. \quad (6.23)$$

Оскільки в інтервалі енергій від 0 до  $E_F$  функція  $f_F = 1$ . Графік функції  $N(E)$  зображений на рис. 6.3 б, заштриховано область заповнених станів.

Інтегруючи (6.23) в інтервалі енергій від 0 до  $E_F$ , одержимо

$$N = \frac{8\pi V}{3h^3} E_F^{3/2} (2m)^{3/2}, \quad (6.24)$$

звідки легко визначити енергію Фермі  $E_F$ :

$$E_F = \frac{h^2}{2m} \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}, \quad (6.25)$$

де  $n = N/V$  – концентрація електронного фермі-газу в металі.

Знаючи функцію статистичного розподілу електронів за енергіями (6.23), можна визначити середню енергію електронів  $\bar{E}_0$  за абсолютного нуля температури як середню за статистичним розподілом

$$\bar{E}_0 = \int_0^{\infty} EN(E)dE.$$

Розрахунок показує, що

$$E_0 = \frac{3}{5}E_F = \frac{3h^2}{10m} \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}. \quad (6.26)$$

Нарешті, знаючи  $E_F$  і  $\bar{E}_0$ , можна визначити максимальну швидкість  $v_F$  руху вільних електронів в металі за абсолютного нуля температури й середню квадратичну швидкість  $\bar{v}_{\text{кв}}$  їх руху:

$$v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m}}, \quad \bar{v}_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{2\bar{E}_0}{m}}. \quad (6.27)$$

Температура Фермі  $T_F$ , визначається із співвідношення

$$T_F = \frac{E_F}{k}, \quad (6.28)$$

де  $k$  – стала Больцмана. За такої температури звичайний невироджений газ, з масою молекул, рівній масі електрона, мав би енергію теплового руху  $kT$ , рівну енергії Фермі  $E_F$ .

У інформаційно змістовій табл. 6.1 наведені енергії Фермі, середні енергії  $\bar{E}_0$ , максимальна і середньоквадратична швидкості руху вільних електронів за абсолютного нуля температури для деяких металів. Із таблиці видно, що температура Фермі наскільки висока, що жоден метал за таких температур не може існувати в конденсованому стані. Тому для всіх температур, за яких метал існує у твердому стані, електронний газ у металі є виродженим і має енергію Фермі.

Таблиця 6.1

Таблиця фермі-характеристик деяких металів

Метал	$E_F, \text{eV}$	$\bar{E}_0, \text{eV}$	$v_F, 10^6 \text{ м/с}$	$\bar{v}_{\text{кв}}, 10^6 \text{ м/с}$	$T_F, 10^4 \text{ К}$
Літій	4,72	2,8	1,3	1	5,5
Натрій	3,12	1,9	1,1	0,85	3,7
Мідь	7,1	4,3	1,6	1,25	8,2
Срібло	5,5	3,3	1,4	1,1	6,4

Важливо підкреслити, що енергія Фермі, що є кінетичною енергією поступального руху вільних електронів, не є енергією їх теплового руху. Вона має квантову природу і обумовлена специфічними властивостями електронів, як фермі-частинок, що підкоряються принципу Паулі.

### 6.3. Вироджений та неvirоджений електронний газ

З підвищенням температури електрони піддаються тепловому збудженню і переходять на вищі енергетичні рівні внаслідок чого змінюється характер розподілу їх за станами. Проте в інтервалі температур, де енергія  $kT$  теплового руху залишається значно нижчою енергії Фермі  $E = E_F$ , тепловому збудженню можуть піддаватись електрони лише вузької енергетичної смуги  $kT$ , безпосередньо розташованої біля рівня Фермі. На рис. 6.4 а збуджені стани, показані штриховкою.

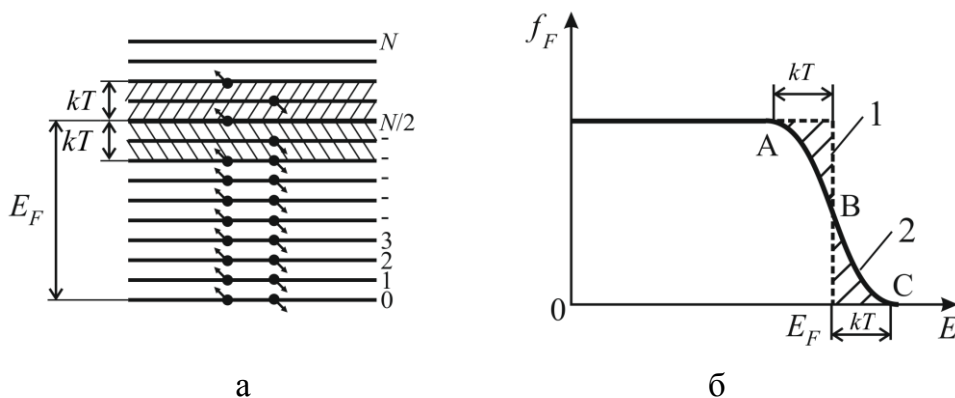


Рис. 6.4. Зміна характеру розподілу електронів фермі-газу за квантовими станами зі збільшенням температури.

Електрони більш глибоких рівнів залишаються незадіяними, оскільки енергії теплового руху  $kT$  недостатньо для їх збудження. Отже, частина електронів з енергією меншою  $E_F$ , переходить на рівні з  $kT$  енергією більшою  $E_F$  і встановлюється новий розподіл їх за станами. На рис. 6.4 б показані криві розподілу електронів за станами коли  $T = 0$  К (крива 1 зображена пунктиром) і коли  $T > 0$  К (крива 2 зображена суцільною лінією). З рисунку видно, що підвищення температури викликає розмиття розподілу на глибину  $kT$  і появу «хвоста» розподілу BC, що розташований правіше  $E_F$ . Чим вища температура, тим суттєвішій зміні піддається функція розподілу. Сам «хвіст» BC описується уже класичним статистичним розподілом Максвелла. Заштриховані площі, рис. 6.4 б, пропорційні кількості електронів, які залишають стан з енергією  $E < E_F$  (заштрихована площа вища AB) і переходять на рівні розташовані вище  $E_F$  (заштрихована площа нижча BC). За величиною ці площі рівні, оскільки відображають одну й ту ж кількість електронів.

Оцінимо таку кількість  $\Delta N$ . В інтервалі енергій від 0 до  $E_F$  розташовуються  $N/2$  енергетичних рівнів, де  $N$  – кількість вільних електронів в металі. Спрощуючи задачу можна вважати, що ці рівні віддалені один від одного на однакову відстань, що дорівнює:

$$\Delta \varepsilon = \frac{E_F}{N/2} = \frac{2E_F}{N}. \quad (6.29)$$



Термічному збудженню піддаються електрони смуги  $kT$ , розташованої нижче  $E_F$ , рис. 6.4 а. В цій смузі розташовуються рівні,

$$\frac{kT}{\Delta\varepsilon} = \frac{kTN}{2E_F},$$

на яких перебувають

$$2 \frac{kT}{2E_F} \cdot N = \frac{kT}{E_F} N$$

електронів. Покладаючи, що за рівень Фермі переходять не більше половини цих електронів, одержимо наближене співвідношення для  $\Delta N$

$$\Delta N \approx \frac{kT}{2E_F} N. \quad (6.30)$$

За кімнатних температур  $kT \approx 0,025$  еВ,  $E_F = 3 \div 10$  еВ, тому  $\frac{\Delta N}{N} < 1\%$ ; коли  $T = 1000$  К,  $\frac{\Delta N}{N} \approx 1 \div 2\%$ .

Таким чином у всьому діапазоні температур, де електронний газ металу є виродженим, його розподіл мало відрізняється від розподілу за абсолютного нуля температури. Тепловому збудженню піддається лише незначна частина електронів, розташованих біля рівня Фермі. За кімнатної температури ця частина складає менше 1% від загальної кількості електронів провідності. Оскільки за температур, за яких можливе існування конденсованого стану металу, електронний газ є завжди виродженим, то розглянуті закономірності розподілу електронів у металах залишаються справедливими практично для усіх випадків.

Для визначення залежності хімічного потенціалу виродженого газу від температури інтегрують функцію розподілу Фермі-Дірака  $f_F(E)g(E)dE$ , враховуючи (6.22) і (6.23), і одержують загальну кількість вільних електронів у металі  $N$ :

$$N = \int_0^{\infty} f_F(E)g(E)dE = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\infty} E^{1/2} \left( e^{(E-\mu)/kT} + 1 \right)^{-1} dE. \quad (6.31)$$

Цей інтеграл в загальному випадку не береться. Наближене обчислення його для області температур, в якій електронний газ залишається ще досить виродженим, дає наступну залежність  $\mu(T)$ :

$$\mu = E_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{E_F} \right)^2 \right]. \quad (6.32)$$

Оскільки включно до точки плавлення металу  $kT$  залишається значно меншою  $E_F$ , то зменшення  $\mu$  з підвищенням  $T$  виявляється настільки малим, що в багатьох випадках ним можна знехтувати і рівень Фермі за будь-якої температури вважати співпадаючим з енергією  $E_F$ .

Можна визначити середню енергію  $\bar{E}$  виродженого газу, поділивши його повну енергію  $E_n = \int_0^{\infty} E f_F(E) g(E) dE$  на кількість електронів  $N$ :

$$\bar{E} = \frac{E_n}{N} = \frac{\int_0^{\infty} E^{3/2} dE}{\int_0^{\infty} \frac{E^{1/2} dE}{e^{(E-\mu)/kT} + 1}} \quad (6.33)$$

Наближене обчислення цих інтегралів дає наступний результат:

$$\bar{E} = \frac{3}{5} E_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{E_F} \right)^2 \right] \quad (6.34)$$

За абсолютного нуля температур цей вираз переходить у (6.26).

Розглянемо *властивості невиродженого електронного газу*. За умов виконання критерію невиродження ( $N/g \ll 1$ , де  $N$  – кількість електронів,  $g$  – кількість станів) будь-який газ, у тому числі і електронний, має стати невиродженим. Це такий газ, для якого середня густина заповнення мікростанів частинками значно менша за одиницю. Оскільки функція розподілу  $f(E)$  і є середньою густиною заповнення станів частинками, то умова невиродженості може бути записаною як  $f(E) \ll 1$ .

Функція Фермі-Дірака  $f_F(E)g(E)dE$  буде значно меншою одиниці, якщо  $e^{(E-\mu)/kT}$  буде значно більшим за одиницю. Ця умова має виконуватись для всіх станів, у тому числі і для стану з  $E=0$ , тому  $e^{\mu/kT} \gg 1$ .

Звідси випливає, що для невиродженого електронного газу, який задовольняє критерію (6.30), значення  $\mu$  мають бути величиною додатньою і суттєво більшою  $kT$ :

$$-\mu > kT.$$

Сам же хімічний потенціал  $M$  є величиною негативною і за абсолютним значенням більшим за  $kT$ .

За умови  $e^{(E-\mu)/kT} \gg 1$ , одиницею у знаменнику функції Фермі-Дірака (6.22) можна знехтувати і одержати наступний вираз для функції розподілу невиродженого електронного газу:

$$f(E) = e^{\mu/kT} e^{-E/kT} \quad (6.35)$$

Тоді невироджений електронний газ описується *розподілом Максвелла-Больцмана* як і будь-який інший невироджений газ.

В металах, де *концентрація вільних електронів* досить висока ( $\approx 10^{28} \text{ м}^{-3}$ ), електронний газ завжди перебуває у виродженому стані і описується розподілом Фермі-Дірака.

Для порівняння невиродженого і

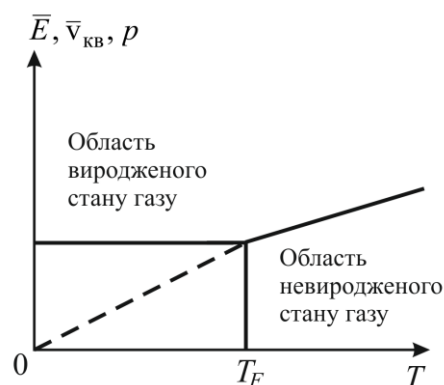


Рис. 6.5. Температурна залежність характеристик виродженого і невиродженого електронного газу.

виродженого електронних газів та відповідних їм розподілів корисно розглянути деякі з властивостей, табл. 6.2. З таблиці видно, що в той час, коли для невиродженого ідеального газу середня енергія  $\bar{E}$ , середня квадратична швидкість  $\bar{v}_{KB}$  і тиск  $p$  є функціями температури, а за абсолютного нуля температури набувають нульових значень; для виродженого електронного газу ці величини вже за абсолютного нуля набувають значних значень та практично не залежать від температури (вірніше, дуже слабо залежать), рис. 6.5. Саме це і вказує на те, що у виродженого електронного газу  $\bar{E}$ ,  $\bar{v}_{KB}$  і  $p$  мають нетермічну природу, бо внесок теплового руху електронів у ці величини незначний.

Таблиця 6.2

Властивості виродженого і невиродженого електронного газу

Параметри газу	Газ	
	невироджений	вироджений
$\bar{E} \begin{cases} \text{за } 0\text{K} \\ \text{за } T\text{K} \end{cases}$	$\begin{matrix} 0 \\ \bar{E} = \frac{3}{2} kT \end{matrix}$	$\begin{matrix} \bar{E}_0 = \frac{3}{5} E_F \\ \bar{E} = \frac{3}{5} E_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{E_F} \right)^2 \right] \approx \frac{3}{5} E_F \end{matrix}$
$\bar{v}_{KB} \begin{cases} \text{за } 0\text{K} \\ \text{за } T\text{K} \end{cases}$	$\begin{matrix} 0 \\ \bar{v}_{KB} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \bar{v}_{KB}^0 \approx \sqrt{\frac{E_F}{m}} \approx 10^6 \text{ м/с} \\ \bar{v}_{KB} \approx \bar{v}_{KB}^0 \end{matrix}$
$p \begin{cases} \text{за } 0\text{K} \\ \text{за } T\text{K} \end{cases}$	$\begin{matrix} 0 \\ p = \frac{RT}{V} \end{matrix}$	$\begin{matrix} p_0 = \frac{2}{3} \bar{E}_0 \approx 10^{10} \text{ Па} \\ p \approx p_0 \end{matrix}$

### 6.4. Електропровідність металів та її залежність від температури

Електропровідність чистих металів зумовлена дрейфом вільних носіїв заряду одного знаку, в більшості випадків – вільних електронів. Проте у ряді металів (берилій, цинк і ін.) вільними носіями заряду є дірки.

Провідність електронних металів описується формулою:

$$\sigma = qni. \tag{6.36}$$

Оскільки метали є виродженими провідниками, тому концентрація  $n$  електронного газу в них практично не залежить від температури. Залежність питомої електропровідності  $\sigma$  від температури повністю визначається температурною залежністю рухливості  $u$  електронів виродженого електронного газу.

Підставимо у (6.36) експериментальні температурні залежності рухливості  $u(T)$  для різних випадків:

для виродженого газу

$$u \sim \frac{\lambda_F}{v_F} \sim T^{-1};$$

для чистих металів в області низьких температур

$$u \sim \frac{v_F \lambda_F}{v_F} \sim T^{-5}.$$

В результаті одержимо вираз для питомої електропровідності  $\sigma$  і для питомого опору  $\rho$  чистих металів:

в області високих температур

$$\sigma = \frac{A}{T}, \quad \rho = aT, \tag{6.37}$$

в області низьких температур

$$\sigma = \frac{B}{T^5}, \quad \rho = bT^5, \tag{6.38}$$

де  $A, B, a, b$  – коефіцієнти пропорційності.

На рис. 6.6 показано криву залежності питомого опору  $\rho$  чистих металів від температури. В області високих температур графік являє собою пряму  $\sim T$ , а в області низьких температур – параболу  $\sim T^5$ . Поблизу абсолютного нуля, де основного значення набуває розсіювання електронів на домішках маємо практично пряму, що паралельна вісі температур.

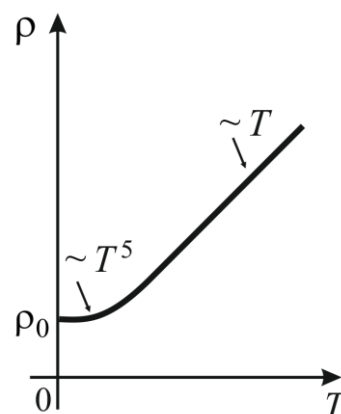


Рис.6.6. Залежність питомого опору металів від температури.

Ретельніший квантово-механічний розрахунок дозволяє обчислити коефіцієнти  $A, B, a, b$  у формулах (6.36) і (6.37).

В табл. 6.3 наведена питома електропровідність ряду чистих металів за кімнатної температури:  $\sigma_{\text{теор}}$  – обчислена теоретично і  $\sigma_{\text{екс}}$  – визначена експериментально.

Таблиця 6.3

Питома електропровідність чистих металів за кімнатної температури

Елемент	Na	K	Rb	Cu	Ag	Au
$\sigma_{\text{теор}}, 10^6 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$	22	19	20	100	90	107
$\sigma_{\text{експ}}, 10^6 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$	23	15	8	64	67	68

Таблиця 6.4

Відносні провідності для золота

T, K	273	87,4	57,8	20,4	11,1	4,2
$\sigma_0 / \sigma_{\text{теор}}$	1	0,2645	0,1356	0,0060	0,0003	$3 \cdot 10^{-6}$
$\sigma_0 / \sigma_{\text{екс}}$	1	0,2551	0,1314	0,0058	0,0003	$3 \cdot 10^{-6}$

В табл. 6.4 наведені відношення провідностей  $\sigma_0$  золота за 273 К до його

провідності  $\sigma$  за низьких температур, визначених теоретично та експериментально. Наведені дані показують, що узгодження теорії з дослідом є задовільним.

*Запитання для самоперевірки:*

1. Які характерні фізичні властивості притаманні металам?
2. Що називають електронним газом у металах?
3. У чому полягає відмінність рівня Фермі від енергії Фермі і що ці поняття означають?
4. Завдяки чому Зоммерфельдом статистика Фермі-Дірака була успішно застосована до теоретичного опису електронів у металі?
5. Як у класичній статистиці визначається мікроскопічний стан рівноважної макроскопічної термодинамічної системи?
6. Що називають фазовим простором і що за допомогою нього описують?
7. Що називають фазовою точкою?
8. Що називають фазовою траєкторією?
9. У чому полягає відмінність між простором імпульсів і простором конфігурацій, в яких випадках їх застосовують нарізно, а в яких об'єднують?
10. Які особливості опису квантових систем порівняно з класичними з точки зору статистичної фізики?
11. У чому полягає зміст методу квантових комірок у статистичній фізиці?
12. Чому дорівнює мінімальний об'єм комірки фазового простору?
13. Що визначає статистична функція розподілу Фермі-Дірака?
14. Що називають хімічним потенціалом термодинамічної системи?
15. Що називають кратністю виродження квантових станів?
16. Що являє собою розподіл ймовірностей за квантовими станами для електронного фермі-газу за абсолютного нуля температури?
17. Чим відрізняються статистичні розподіли ймовірностей Фермі-Дірака і за квантовими станами для електронного фермі-газу за абсолютному нуля температури?
18. Як визначають температуру Фермі?
19. Чому дорівнюють максимальна і середньоквадратична швидкості руху вільних електронів у металі за абсолютного нуля температури?
20. Чим обумовлена зміна характеру розподілу електронів фермі-газу за квантовими станами зі збільшенням температури?
21. Що спричинює виродження електронного газу у металах?
22. Як залежить хімічний потенціал виродженого електронного газу у металах від енергії Фермі і абсолютної температури?
23. Якими є основні властивості невиродженого електронного газу? Якими є критеріями його виродження?
24. Як теоретично розрахувати електропровідність металів?
25. Чим відрізняються рухливості електронів у чистих металах в області низьких температур і виродженому електронному газі?
26. Якою є функціональна залежність питомого електричного опору металів від температури?
27. Що спричинює зміну лінійного характеру температурної залежності питомого опору металів під час переходу до наднизьких температур?

## 7. НАПІВПРОВІДНИКИ

7.1. Характерні ознаки напівпровідникового стану. Однорідні напівпровідники без домішок.

7.2. Розподіл електронів у власних напівпровідниках.

7.3. Температурна залежність власної провідності та рухливості вільних носіїв заряду у напівпровідниках.

7.4. Домішкова провідність однорідних напівпровідників. Донорні та акцепторні домішки.

7.5. Статистика електронів у домішкових напівпровідниках.

7.6. Неоднорідні напівпровідники. Утворення p-n-переходу на межі областей кристалу з різним типом провідності.

### 7.1. Характерні ознаки напівпровідникового стану. Однорідні напівпровідники без домішок

До власних напівпровідників відносяться ряд чистих хімічних елементів (германій, кремній, селен, телурій і ін.) та хімічні сполуки, наприклад, арсенід галію (GaAs), арсенід індію (InAs), антимонід індію (InSb), карбід кремнію (SiC) тощо. На рис. 7.1 а зображено спрощену схему зонної структура власного напівпровідника. За абсолютного нуля температур валентна зона власних напівпровідників укомплектована повністю, зона провідності розташована над валентною зоною є незаповненою, тому за таких умов власний напівпровідник, як і діелектрик, володіє нульовою провідністю.

З підвищенням температури внаслідок термічного збурення електронів валентної зони частина з них набуває енергії, достатньої для подолання валентної зони і переходу до зони провідності, рис. 7.1 б. Це спричинює появу у зоні провідності вільних електронів, а у валентній зоні – вільних вакансій, що можуть заповнюватись електронами цієї зони.

Наявність зовнішнього електричного поля уможливіє напрямлений рух електронів як зони провідності так і валентної зони, а отже й електричного струму. Кристал стає провідним.

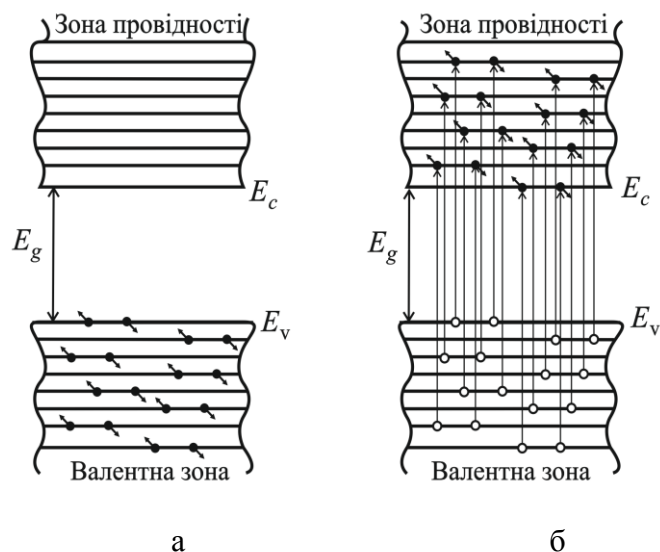


Рис. 7.1. Зонна структура власного напівпровідника:  $E_v$  – енергія стелі валентної зони;  $E_c$  – енергія дна зони провідності;  $E_g$  – ширина забороненої зони.

Чим вужча заборонена зона і вища температура кристалу, тим більше електронів переходить у зону провідності і тим більш високу електропровідність набуває кристал. Так, наприклад, в алмазі за  $T = 600 \text{ K}$  концентрація електронного газу збільшується на багато порядків ( $\approx 10^{19} \text{ м}^3$ ) і питомий опір набуває того ж порядку, що у германія за кімнатних температур.

Узагальнюючи вище зазначені властивості напівпровідників, можна зробити два важливих висновки:

1. Провідність напівпровідників є збудженою: вона з'являється під впливом зовнішнього фактора, здатного надати електронам валентної зони енергії, достатньої для подолання ними забороненої зони і їх потрапляння до зони провідності. Такими факторами можуть бути нагрівання напівпровідників, опромінювання світлом чи іонізуючим випромінюванням.

2. Поділ тіл на напівпровідники і діелектрики носить в значній мірі умовний характер. Алмаз, є діелектриком за кімнатних температур, але за більш високих температур набуває помітної провідності і може вважатись напівпровідником. У міру того, як у якості напівпровідників починають використовувати матеріали з більш широкою забороненою зоною, поділ твердих тіл на напівпровідники і діелектрики поступово втрачає сенс.

Відшукаємо миттєву силу струму під час переходу електронів валентної зони на вільні рівні під дією зовнішнього поля. Сила струму, що створюється одним електроном, який рухається зі швидкістю  $v_i$ , дорівнює:

$$I_i = -ev_i.$$

Утворений усіма електронами валентної зони миттєвий струм дорівнюватиме:

$$I_n = -e \sum_{i=1}^N v_i, \quad (7.1)$$

де додавання відбувається за усіма станами, зайнятими електронами. Для зони, укомплектованої електронами повністю  $I_n = 0$ , оскільки у заповненій зоні не може існувати струм, тоді будь-якому електрону, що має швидкість  $+v_i$ , можна співставити електрон, що рухається зі швидкістю  $-v_i$ ,

$$\sum_{i=1}^N v_i = 0, \quad (7.2)$$

де  $v_i$  – швидкість  $i$ -го електрона,  $N$  – кількість електронів в зоні. Виділимо окремий  $s$ -й електрон і перепишемо (7.2) у вигляді

$$-v_s = \sum_{i \neq s}^N v_i, \quad (7.3)$$

де додавання відбувається за усіма індексами  $i$ , окрім  $i = s$ . Права частина (7.3) являє собою суму швидкостей усіх зонних електронів, окрім одного, тобто за наявності у зоні однієї дірки.

Уявімо, що у валентній зоні зайняті всі стани, крім одного, що характеризується швидкістю  $v_s$ , тоді сила струму в такій зоні дорівнюватиме:

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

оскільки перший доданок правої частини дорівнює нулю, тоді

$$I = e v_s. \quad (7.4)$$

Таким чином сумарна сила струму всіх електронів валентної зони, що має один вакантний стан, еквівалентна силі струму, обумовленого рухом в ній однієї частинки з додатнім зарядом  $+e$ , вміщеної в цей стан. Таку *фіктивну частинку* називають *діркою*. Звідси видно, що дірка дійсно проявляє властивості додатнього носія заряду. Приписуючи дірці додатній заряд  $+e$ , чисельно рівний заряду електрона, їй приписують і додатню ефективну масу  $m_p$ , чисельно рівну негативній ефективній масі електрона  $m_n$ , який раніше перебував у такому вакантному стані біля стелі валентної зони, оскільки лише у цьому випадку струм, створений дірками, буде співпадати за величиною і за напрямком зі струмом, створеним електронами майже цілком заповненої валентної зони.

## 7.2. Розподіл електронів у власних напівпровідниках

Основні риси статистики електронів у *власних* (чистих) *напівпровідниках* можна зрозуміти на основі простої *двохзонної моделі*, зображеної на рис. 7.2. У фізиці напівпровідників одним з головних є питання про концентрацію носіїв у зонах за граничних температур. За абсолютного нуля температури усі стани валентної зони повністю заповнені електронами, тоді як зона провідності є порожньою. За початок відліку енергії оберемо енергію електрона на дні валентної зони,  $E_v$  – енергія стелі валентної зони, а  $E_c$  і  $E_c^T$  – енергія дна і стелі зони провідності відповідно.

Нехай, у розглядуваній нами *двохзонній моделі* напівпровідника, валентна зона і зона провідності розділені між собою забороненою зоною заданої ширини  $E_g = E_c - E_v$ . За відмінних від абсолютного нуля температур частина електронів збуджуються до зони провідності, разом з цим у валентній зоні залишається таке ж саме число дірок. Будемо вважати, що всі енергії  $E_v$ ,  $E_c$ ,  $E_c^T$  і  $E_g$  значно перевищуватимуть  $kT$ . Врахуємо також, що ширина забороненої зони  $E_g$  є достатньою, щоб у зоні провідності перебувала незначна частина електронів.

*Мета* нашого аналізу – відшукати функції розподілу (за енергіями) електронів у зоні провідності і дірок у валентній зоні, вказати розташування рівня Фермі на шкалі енергій; розглянути випадок, коли відомі температура і ефективні маси

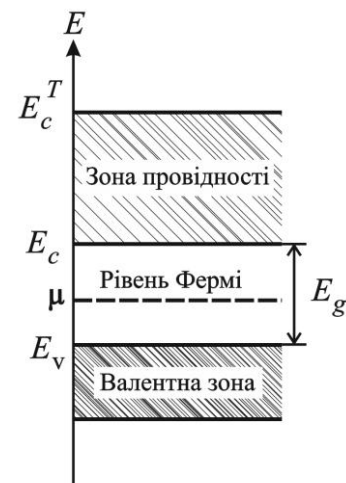


Рис. 7.2. Двохзонна модель власного напівпровідника.



електронів поблизу дна зони провідності та дірок поблизу верхньої границі валентної зони та відшукати хімічний потенціал  $\mu$  та концентрацію електронів у зоні провідності  $n_n$  і концентрацію дірок у валентній зоні  $n_p$ .

*Рівень Фермі* є енергією найвищого заповненого рівня електронами кристала у основному стані. Коли  $T = 0$  К положення рівня Фермі збігається із значенням хімічного потенціалу  $\mu$  системи електронів у кристалі.

*Ефективна маса* дірки чи електрона – це така маса у якій враховується дія на електрон чи дірку внутрішнього періодичного поля кристала і щоб можна було вважати, що ці частинки, з ефективною масою, рухаються лише під впливом одного зовнішнього поля.

*Концентрація вільних носіїв зарядів* у даній зоні визначається відстанню цієї зони від рівня Фермі.

У п. 6.2 показано вивід формули розподілу електронів за допомогою квантової статистики Фермі-Дірака (6.20), що визначає середню заселеність ферміонами станів з даною енергією  $E_i$ , тобто

$$f_F = \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} + 1}.$$

Тоді, для обох зон, будуть мати місце формули:

$$N_v(E_i) = \frac{g_v(E_i)}{e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} + 1}, \quad (7.5)$$

$$N_c(E_i) = \frac{g_c(E_i)}{e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} + 1}, \quad (7.6)$$

де  $N_v(E_i)$  і  $N_c(E_i)$  – відповідні функції розподілу (за енергіями) для електронів у валентній зоні і зоні провідності, а  $g_v(E_i)$  і  $g_c(E_i)$  – відповідні до них густини станів (за енергіями). Електрони поблизу дна зони провідності можна розглядати як вільні частинки з кінетичними енергіями  $E_i - E_c$ , а електрони поблизу стелі валентної зони – як вільні частинки з кінетичними енергіями  $E_v - E_i$ . Оскільки, згідно припущень, у зоні провідності перебуває дуже мало електронів, нас будуть цікавити стани поблизу стелі і дна обох зон. В цих областях енергій функції густини станів визначатимуться формулами, аналогічними (6.19), і враховують відповідні значення кінетичних енергій:

$$g_c(E_i) = \frac{4\pi V}{h^3} (2m_{\text{эф}}^c)^{3/2} \sqrt{E_i - E_c}. \quad (7.7)$$

$$g_v(E_i) = \frac{4\pi V}{h^3} (2m_{\text{эф}}^v)^{3/2} \sqrt{E_v - E_i}. \quad (7.8)$$

Оскільки ефективні маси електрона в обох зонах можуть бути різними, вони у рівняннях (7.7) і (7.8) позначені індексами  $c$  і  $v$ .

Функцію розподілу дірок у валентній зоні можна отримати, якщо пригадати, що функція Фермі визначає імовірність заповнення даного

квантового стана електроном. Згідно *принципу Паулі* (для ферміонів) в одному квантовому стані може перебувати лише одна частинка із відповідним їй набором квантових чисел. Тому імовірність  $f_h$  того, що стан порожній, дорівнюватиме, відповідно,  $1 - f$ :

$$f_h = 1 - f = 1 - \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} + 1} = \frac{1}{e^{\frac{\mu - E_i}{kT}} + 1}. \quad (7.9)$$

Якщо помножити  $f_h$  на густину станів  $g_v(E_i)$ , отримуємо *функцію розподілу дірок за енергіями*

$$N_h(E_i) = \frac{g_v(E_i)}{e^{\frac{\mu - E_i}{kT}} + 1}. \quad (7.10)$$

Оскільки  $N_c(E_i)$  і  $N_h(E_i)$  малі, знаменники (7.6) і (7.10) повинні значно перевищувати 1, тому функції розподілу набувають *больцманівського вигляду*

$$N_c(E_i) = g_c e^{\frac{\mu - E_i}{kT}}, \quad (7.11)$$

$$N_h(E_i) = g_v e^{\frac{E_i - \mu}{kT}}. \quad (7.12)$$

Ці наближення будуть справджуватися, якщо рівень Фермі перебуватиме у забороненій зоні, оскільки експоненти у (7.6) і (7.10) можуть перебільшувати одиницю для усіх дозволених енергій, лише коли  $E_v < \mu < E_c$ .

Справжнє положення рівня Фермі можна відшукати з урахуванням умови того, що кількість електронів у зоні провідності має дорівнювати кількості дірок у валентній зоні. Кількість електронів провідності, що припадають на одиницю об'єму кристала є їх концентрацією  $n$ , її можна отримати, інтегруючи  $N_c(E_i)$  у області енергій від  $E_c$  до  $E_c^T$  і поділивши на об'єм:

$$n = \frac{4\pi}{h^3} (2m_{\text{еф}}^c)^{3/2} \int_{E_c}^{E_c^T} \sqrt{E_i - E_c} e^{\frac{\mu - E_i}{kT}} dE_i. \quad (7.13)$$

Виконуючи заміну змінних  $x = (E_i - E_c)/kT$ , отримаємо

$$n = \frac{4\pi}{h^3} (2m_{\text{еф}}^c kT)^{3/2} e^{(\mu - E_c)/kT} \int_0^{(E_c^T - E_c)/kT} \sqrt{x} e^{-x} dx. \quad (7.14)$$

Відношення ширини зони провідності до термодинамічної температури кристала  $kT$  є значним, тому практично без втрати точності можна замінити зовнішню межу інтегрування на нескінченість. Тоді інтеграл (7.14) зводиться до *гама-функції Ейлера*

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^{\infty} x^{\alpha-1} e^{-x} dx,$$

в якій у нашому випадку  $\alpha - 1 = 1/2$  або  $\alpha = 3/2$ . Враховуючи властивості *гама-функції*:

$$\Gamma(\alpha + 1) = \alpha\Gamma(\alpha); \Gamma(1/2) = \sqrt{\pi},$$

отримуємо, що

$$\Gamma(3/2) = \int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-x} dx = \Gamma(1/2 + 1) = \frac{1}{2} \sqrt{\pi}.$$

Отже, значення інтегралу (7.14) набуде вигляду

$$n = 2 \left( \frac{2\pi m_{\text{еф}}^c kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{(\mu - E_c)/kT}. \quad (7.15)$$

Можна виконати аналогічні обрахунки для відшукування концентрації дірок кристала, як наслідок будемо мати

$$p = 2 \left( \frac{2\pi m_{\text{еф}}^v kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{(E_v - \mu)/kT}. \quad (7.16)$$

Прирівнюючи  $n$  і  $p$ , неважко отримати вираз для рівня Фермі  $\mu$ :

$$\mu = \frac{E_v + E_c}{2} + \frac{3kT}{4} \ln \frac{m_{\text{еф}}^v}{m_{\text{еф}}^c}. \quad (7.17)$$

Якщо ефективні маси електронів провідності і дірок між собою є рівними, тоді *рівень Фермі* розташовується рівно посередині забороненої зони. За звичай  $m_{\text{еф}}^v$  і  $m_{\text{еф}}^c$  у дійсності мало відрізняються одна від одної, тому як правило,  $\mu$  розташовується поблизу середини забороненої зони.

Концентрацію  $n$  електронів провідності і валентних дірок  $p$  можна подати через ширину забороненої зони  $E_g = E_c - E_v$ . Якщо перемножити між собою (7.15) і (7.16) та виключити із рівнянь рівень Фермі, отримаємо

$$np = 4 \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^3 (m_{\text{еф}}^v m_{\text{еф}}^c)^{3/2} e^{-E_g/kT}; \quad (7.18)$$

Звідси висновок: за фіксованої температури добуток концентрацій електронів і дірок даного напівпровідника є величиною сталою. В цьому полягає *закон діючих мас* в застосуванні до газу вільних носіїв у напівпровідниках. Враховуючи, що  $n = p$  і, видобуваючи квадратний корінь із обох частин (7.18), остаточно отримуємо

$$n = p = 2 \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} (m_{\text{еф}}^v m_{\text{еф}}^c)^{3/4} e^{-E_g/2kT}. \quad (7.19)$$

Отже, рівноважна концентрації електронів і дірок у власному напівпровіднику визначається шириною забороненої зони, температурою напівпровідника і не залежать від значення рівня Фермі. До того ж залежність концентрації від температури і ширини забороненої зони досить різка. Так, зменшення зони з 1,12 eВ (кремній) до 0,08 eВ (сіре олово) за кімнатної температури зумовлює збільшення концентрації на 9 порядків; збільшення температури германію від 100 К до 600 К підвищує концентрацію на 17 порядків.

Підсумовуючи отриманий результат, слід зазначити, що концентрація носіїв заряду у напівпровідниках є зростаючою функцією температури. Оскільки електропровідність пропорційна кількості носіїв заряду, вона також буде збільшуватись із підвищенням температури (характер зростання визначається больцманівським множником, що містить  $E_g$ ). Зрозуміло, що зростання амплітуди теплових коливань зі збільшенням температури прагне знизити електропровідність, але цей ефект проявляє себе не так сильно як збільшення концентрації носіїв заряду. У металах концентрація носіїв заряду не залежить від температури і на температурну залежність електропровідності впливають перш за все процеси електрон-фононного розсіювання, оскільки для металів вона виявляє майже степеневе спадання із температурою.

### 7.3. Температурна залежність власної провідності та рухливості вільних носіїв заряду у напівпровідниках

Напівпровідники досить високої якості очистки в області не дуже низьких температур, мають електричну провідність, обумовлену наявністю у них власних носіїв струму – електронів і дірок. Цю провідність називають *власною провідністю напівпровідників*.

У відповідності до наявності двох типів носіїв – електронів і дірок, питома електропровідність напівпровідників складається із провідності  $\sigma_n = qn_i u_n$ , обумовленою наявністю вільних електронів, що мають концентрацію  $n_i$  і рухливість  $u_n$ , та провідності  $\sigma_p = qp_i u_p$ , обумовленою наявністю дірок, що мають концентрацію  $p_i$  і рухливість  $u_p$ .

*Рухливість носія заряду* визначається його дрейфовою швидкістю, віднесеною на одиницю напруженості електричного поля, що спричинює його рух  $u = |\vec{v}|/E$ . Знак рухливості вважається додатним як для електронів так і для дірок, проте напрямки їх руху (дрейфу) протилежні.

Для чистого напівпровідника з власною провідністю *рухливість* визначається розсіюванням носіїв заряду на вузлах кристалічних ґрат, тобто обумовлена зіткненнями електронів з фононами (електронно-фононою взаємодією). У реальних напівпровідниках з власною провідністю завжди є певна кількість домішкових атомів, які переважно обумовлюють розсіювання на них електронів за низьких температур, проте за високих температур переважає розсіювання на коливаннях кристалічних ґрат.

Для власного напівпровідника  $n_i = p_i$ , згідно (7.19), тоді *власна питома електропровідність напівпровідника* визначатиметься як

$$\sigma_i = \sigma_n + \sigma_p = qn_i(u_n + u_p). \quad (7.20)$$

Порівнюючи цей вираз з формулою  $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e}$  для статичної провідності, одержуємо формулу для *рухливості електрона провідності і дірки*:

$$u_n = \frac{e\tau_n}{m_{\text{еф}}^n}; u_p = \frac{e\tau_p}{m_{\text{еф}}^p},$$

$e$  – заряд носія струму;  $\tau_n$  і  $\tau_p$  – час між двома послідовними актами розсіювання (час вільного пробігу) електрона провідності і дірки;  $m_{\text{еф}}^n$  і  $m_{\text{еф}}^p$  – ефективні маси носіїв струму, електрона провідності і дірки відповідно.

Рівноважна концентрація носіїв струму власного напівпровідника визначається шириною забороненої зони і температурою напівпровідника згідно (7.19). Тобто від температури рухливість залежить за звичайним степеневим законом  $e^{-E_g/2kT}$ . Ця обставина і дозволяє використовувати дані з провідності напівпровідників для відшукування ширини їх забороненої зони.

Експериментальні значення рухливості за кімнатної температури наведені у табл. 7.1.

Таблиця 7.1

Рухливість носіїв зарядів власних напівпровідників за кімнатної температури

Кристал	Рухливість, см <sup>2</sup> /В·с		Кристал	Рухливість, см <sup>2</sup> /В·с	
	електрони	дірки		електрони	дірки
Алмаз	1800	1200	GaSb	4000	1400
Si	1300	500	PbS	550	600
Ge	4500	3500	PbSe	1020	930
InSb	77000	750	PbTe	1620	750
InAs	33000	460	AgCl	50	-
InP	4600	150	KBr(100 K)	100	-

Для порівняння варто відмітити, що за кімнатної температури рухомість електронів складає всього 35 см<sup>2</sup>/В·с. Для більшості кристалів, вказаних у табл. 7.1, наведені значення рухливості обумовлені електронно-фононою взаємодією. В кристалах з вузькою забороненою зоною електрони володіють здебільшого вищою рухливістю, оскільки за вузької забороненої зони ефективні маси вільних носіїв зарядів малі, що спричинює високі значення їх рухливості. Найбільші значення рухливості електронів у напівпровідниках спостерігались у кристалах PbTe (5·10<sup>6</sup> см<sup>2</sup>/В·с) за 4 К.

Разом з тим можна відшукати й інші можливості з дослідження температурної залежності власних напівпровідників. Рухливість носіїв в області власної провідності визначається із співвідношення

$$u \sim \frac{\bar{\lambda}}{\bar{v}} \sim \frac{T^{-1}}{T^{1/2}} \sim T^{-3/2}, \quad (7.21)$$

де  $\bar{v}$  – середня дрейфова швидкість носія струму, яку він набуває між двома послідовними актами розсіювання,  $\bar{\lambda}$  – середня довжина вільного пробігу відповідного носія струму у цьому процесі.

Якщо підставити (7.21) і (7.19) у (7.20), одержимо

$$\sigma_i = \sigma_0 e^{-\frac{E_g}{2kT}}, \quad (7.22)$$

де  $\sigma_0$  – амплітудне значення питомої електропровідності напівпровідника. З одержаного виразу видно, що коли  $T \rightarrow \infty$  тоді  $\sigma_i \rightarrow \sigma_0$ . Отже, якби закономірність (7.22) справджувалась за яких-завгодно високих температур, то  $\sigma_0$  являло б собою питому електропровідність напівпровідника за умови, що  $T \rightarrow \infty$ .

Температурну залежність питомої електропровідності напівпровідника зручно подати у напівлогарифмічних координатах. Логарифмуючи (7.22), знайдемо

$$\ln \sigma_i = \ln \sigma_0 - \frac{E_g}{2kT}. \quad (7.23)$$

Якщо вздовж вісі абсцис відкласти  $1/T$ , а вздовж вісі ординат  $\ln \sigma_i$ , тоді ми матимемо пряму, що відсікає на вісі ординат відрізок  $\ln \sigma_0$ , рис. 7.3 а. Тангенс кута нахилу цієї прямої до вісі абсцис дорівнює  $E_g/2k$ . Отже, подібне графічне представлення уможливило б відшукування амплітудного значення питомої електропровідності напівпровідника  $\sigma_0$  і ширину його забороненої зони  $E_g$ . На рис. 7.3 б показана подібна залежність  $\ln \sigma_i$  від  $1/T$  для чистих германію і кремнію, одержаних експериментально, вона добре узгоджується з теоретичним графіком, зображеним на рис. 7.3 а. Ширина забороненої зони, що визначена за нахилом кривих, виявилась для германію 0,72 eВ, для кремнію 1,2 eВ.

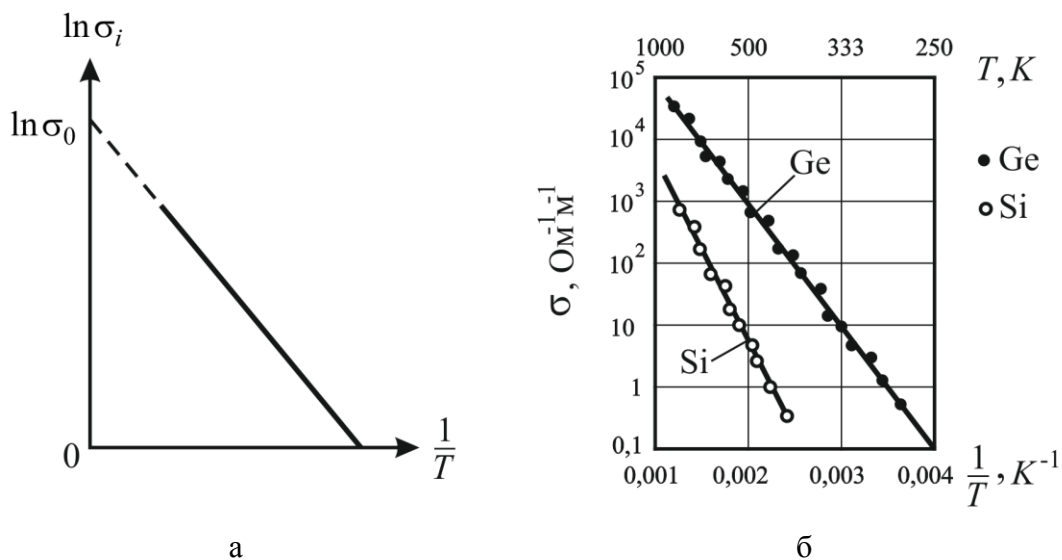


Рис. 7.3. Температурна залежність питомої електропровідності напівпровідника:  
 а – теоретична крива у напівлогарифмічних координатах;  
 б – експериментальні криві для германію і кремнію.

Одержані результати щодо порівняння провідності напівпровідників і

металів показують, що між ними існує принципово важлива відмінність. У металах концентрація носіїв заряду практично не залежить від температури (електронний газ є виродженим) і температурна залежність провідності цілком визначається температурною залежністю рухливості носіїв. У напівпровідниках, навпаки, газ носіїв є невиродженим і його концентрація досить різко залежить від температури внаслідок чого температурна залежність їх провідності практично повністю визначається температурною залежністю концентрації носіїв. За даної температури концентрація носіїв струму і провідність власних напівпровідників визначається шириною їх забороненої зони. Це наочно ілюструється експериментальними даними табл. 7.2, де наведено ширину забороненої зони і питомий опір елементів IV групи таблиці Менделєєва, що мають кристалічні ґрати типу алмазу. Із зменшенням ширини забороненої зони від 5,2 eV (алмаз) до 0,08 eV (сіре олово) питомий опір вказаних напівпровідників за кімнатної температури зменшується на 16 порядків.

Таблиця 7.2

**Ширина забороненої зони і питомий опір елементів IV групи таблиці Менделєєва, що мають кристалічні ґрати типу алмазу, за кімнатної температури**

Елемент	Алмаз	Кремній	Германій	Олово (сіре)
$E_g, \text{eV}$	5,2	1,12	0,66	0,08
$\rho, \text{Ом} \cdot \text{м}$	$10^{10}$	$3 \cdot 10^3$	0,47	$2 \cdot 10^{-6}$

#### **7.4. Домішкова провідність однорідних напівпровідників. Донорні та акцепторні домішки**

Напівпровідники будь-якого ступеня чистоти завжди мають домішкові атоми, які створюють свої власні енергетичні рівні, які називають *домішковими рівнями*. Такі рівні можуть перебувати як у дозволеній, так і у забороненій зонах напівпровідника на різних відстанях від стелі валентної зони і дна зони провідності. У ряді випадків домішки вводять спеціально щоб надати напівпровіднику необхідних властивостей.

Електронні властивості напівпровідників у значній мірі залежать від наявності у них домішок.

*Донорні рівні.* Припустимо, що у кристалі германію (Ge), що належить до IV групи елементів таблиці Менделєєва, частина атомів заміщена атомами п'ятивалентного миш'яку (As). Чотири із п'яти валентних електронів As беруть участь у ковалентному тетраедричному зв'язку (Ge має кристалічні ґрати типу алмаза), але п'ятий електрон непотрібен для встановлення ковалентного зв'язку, рис. 7.4 а.

У першому наближенні система електрон-домішковий йон поводить себе подібно атому водню, і енергію зв'язку електрона із домішковим йоном можна обрахувати за допомогою квантової теорії аналогічно тому, як розраховувалась енергія іонізації гідрогену. Уся система перебуває у середині кристалу, і це можна врахувати, пригадавши, що у діелектрику сила притягання між двома

різномірними зарядами величини  $e$  дорівнює  $e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon r^2$  ( $\epsilon$  – діелектрична проникність). Враховуючи подібне припущення, зазначимо, що п'ятий електрон миш'яку продовжуватиме рухатись у полі свого атому, ослабленого полем германію у  $\epsilon=16$  разів ( $\epsilon$  – діелектрична проникність германію). Внаслідок ослаблення поля радіус орбіти електрона збільшується у 16 разів, а енергія зв'язку з атомом миш'яку зменшується близько у  $\epsilon^2 = 256$  разів, що відповідає донорному енергетичному рівню  $E_D=0,01$  eV. Для електрона, що перебуває на донорному енергетичному рівню, отримана ним енергія  $E_D$  уможливує вільне його переміщення у міжвузлах кристалічних ґрат германію і він, у такий спосіб, перетворюється у електрон провідності, рис. 7.4 б.

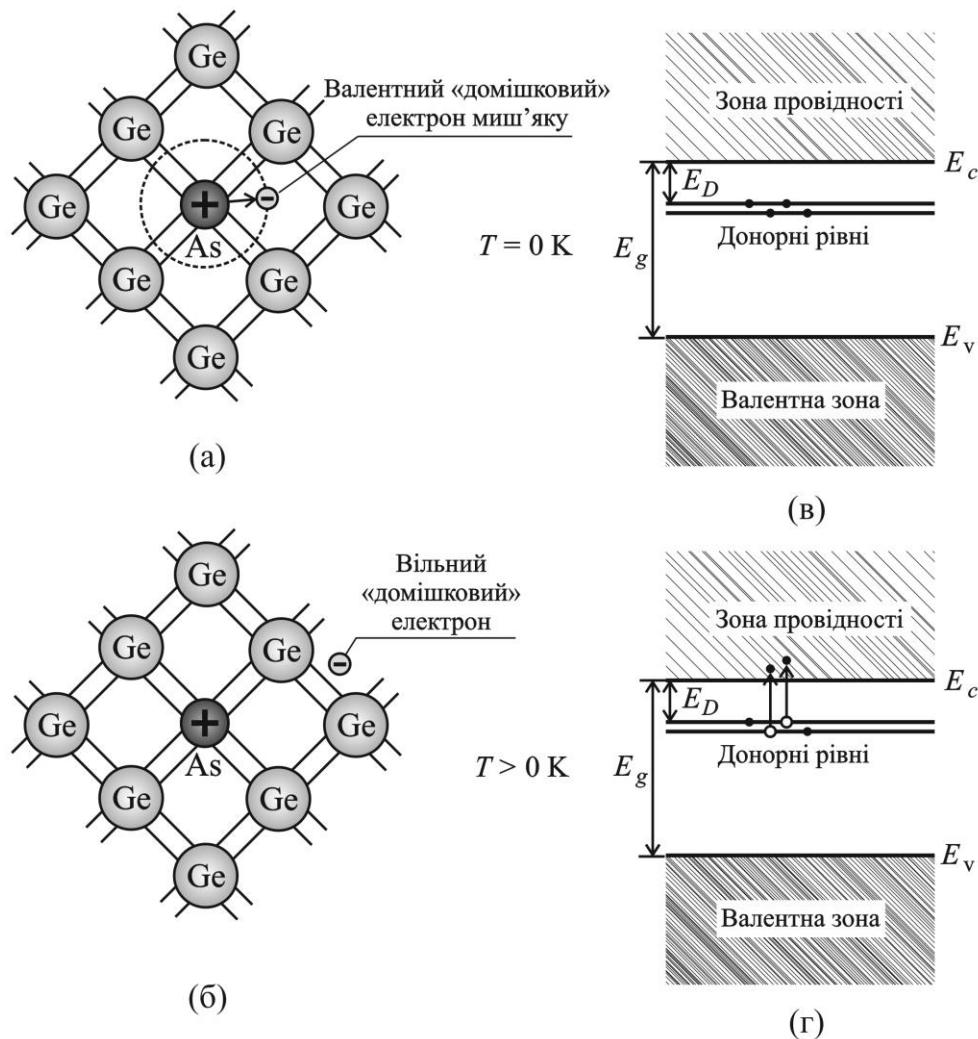


Рис. 7.4. Утворення донорних рівнів у германія за рахунок заміщення частини його атомів атомами миш'яку.

На мові зонної теорії цей процес можна пояснити наступним чином. Між повністю заповненою електронами валентною зоною і вільною від електронів зоною провідності з'являються енергетичні рівні п'ятого електрону атома миш'яку рис. 7.4 в. Ці рівні розташовуються безпосередньо біля дна зони провідності і віддалені від неї на відстань  $E_D = 0,013$  eV. Якщо електрони таких домішкових рівнів отримують енергію  $E_D$  це уможливує їх перехід до зони



провідності, а утворені на їх місці вакантні місця (дірки) локалізуються на нерухомих атомах миш'яку і в електропровідності участі не беруть, рис. 7.4 г.

Домішки, що є джерелом електронів провідності, називають *донорними*, а енергетичні рівні цих домішок – *донорними рівнями*. Напівпровідники з донорними домішками називаються *електронними напівпровідниками* (донорними напівпровідниками) або *напівпровідниками n-типу*.

*Акцепторні рівні.* Якщо частина атомів германію замінена атомами трьохвалентного індію, рис. 7.5 а.

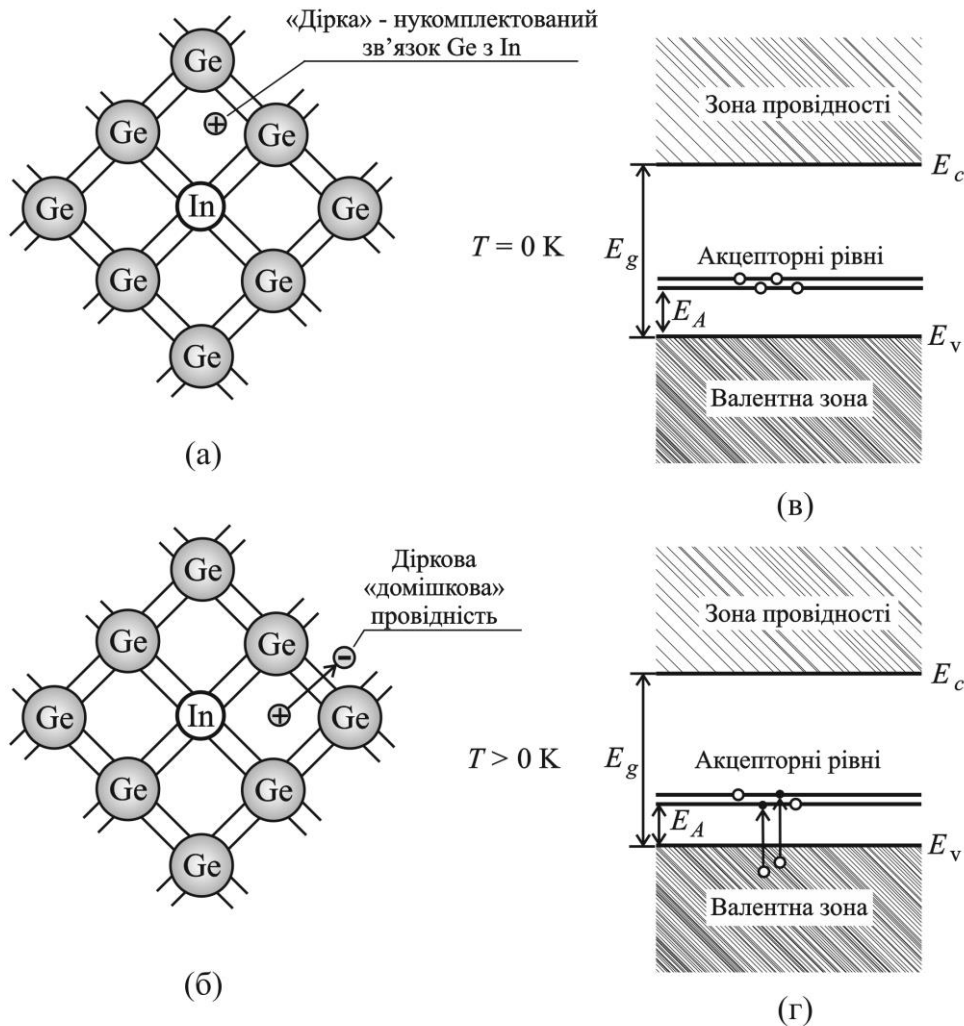


Рис. 7.5. Утворення акцепторних рівнів у германія за рахунок заміщення частини його атомів атомами індію.

Для утворення зв'язків з чотирма найближчими сусідами у атома індію не вистачає одного електрона. Його можна «позичити» у атома германію. Розрахунок показує, що для цього необхідна енергія порядку  $E_A = 0,01 \text{ eV}$ . Розірваний зв'язок являє собою дірку оскільки вона відповідає утворенню у валентній зоні германію вакантного стану. На рис. 7.5 в показано зонну структуру германію, що має домішки індію. Безпосередньо біля стелі валентної зони на відстані  $E_A = 0,01 \text{ eV}$  розташовані незаповнені електронами енергетичні рівні атомів індію. Безпосередня близькість цих рівнів до валентної зони

уможливорює перехід електронів із валентної зони на домішкові рівні за відносно невисоких температур, рис. 7.5 г. Такі електрони, утворюють зв'язок із атомами індію і не володіють здатністю вільно переміщуватись у міжвузлах кристалічних ґрат германію, отже, у провідності участі не беруть. Носіями заряду є лише дірки, рис. 7.5. б, що були утворені, у такий спосіб, у валентній зоні, рис. 7.5. г.

Домішки, що захоплюють електрони валентної зони напівпровідника, називають *акцепторними*, а енергетичні рівні цих домішок – *акцепторними рівнями*. Напівпровідники, в яких є такі домішки, називають *дірковими напівпровідниками (акцепторними напівпровідниками)* або *напівпровідниками p-типу*.

Інші дефекти у напівпровідниках (точкові, протяжні і т.п.) також впливають на їх електропровідність: викликають виникнення додаткових енергетичних рівнів у забороненій зоні (наприклад, дислокації спричиняють утворення акцепторних рівнів) і змінюють час релаксації.

### 7.5. Статистика електронів у домішкових напівпровідниках

У власних напівпровідниках рівні енергії у кожній зоні утворюють квазінезалежну послідовність, і на кожному із рівнів можуть перебувати по два електрони із протилежними спінами. Тому до них можна безпосередньо застосувати статистику Фермі. Але для напівпровідників, що мають донорні або акцепторні домішки, необхідні деякі уточнення.

Розглянемо напівпровідник, що містить донорну і акцепторну домішки; схема рівнів енергії зображена на рис. 7.6. Будемо розглядати рівні у валентній зоні і зоні провідності подібно до рівнів вільної частинки, розподіл ймовірностей якої за станами підкоряється статистиці Фермі-Дірака.

Тоді для валентної зони кількість усіх можливих квантових станів частинки визначатиметься як

$$W_v = \prod_i \frac{W_v^i!}{N_v^i!(W_v^i - N_v^i)!}, \quad (7.24)$$

де  $N_v^i$  – кількість електронів на  $W_v^i$  рівнях, енергія яких є близькою до  $E_i$ . Для зони провідності маємо

$$W_c = \prod_j \frac{W_c^j!}{N_c^j!(W_c^j - N_c^j)!}, \quad (7.25)$$

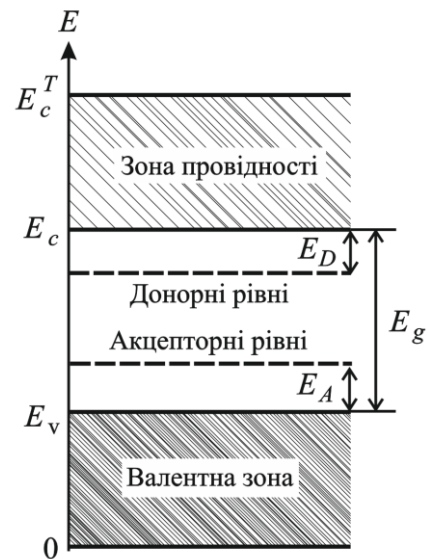


Рис. 7.6. Двохзонна модель домішкового напівпровідника.

де  $N_c^j$  – кількість електронів на  $W_c^j$  рівнях, енергія яких є близькою до  $E_j$ .

Відшукаємо кількість варіантів, за допомогою яких можна розподілити задану кількість електронів між акцепторними рівнями. Коли електрон переходить із валентної зони на акцепторний рівень, акцепторна домішка виявляється негативно зарядженою. Будь-яка спроба розмістити ще один електрон на тому ж енергетичному рівні потребує затрат значної енергії через наявність електростатичного відштовхування. Це означає, що на кожному рівні може перебувати лише один електрон. Якщо  $N_A$  – кількість акцепторних домішкових атомів, а  $N_A^-$  – кількість електронів на відповідних рівнях, тоді, безпосередньо застосовуючи *метод підрахунку Фермі-Дірака* для кількості способів розміщення  $N_A^-$  електронів за  $N_A$  рівнями, отримаємо вираз

$$\frac{N_A!}{N_A^-(N_A - N_A^-)!} \quad (7.26)$$

Через наявність у електронів спіна отриманий результат не можна вважати точним. Нейтральний тривалентний домішковий акцептор має неспарений електрон, який може перебувати у двох можливих спінових станах. Якщо спін неспареного електрона у нейтральному атомі акцептора змінює свій напрямок на протилежний, тоді утворюється новий стан. Оскільки кількість нейтральних акцепторів дорівнює кількості порожніх акцепторних рівнів  $(N_A - N_A^-)$ , тоді кількість вказаних станів дорівнюватиме  $2^{(N_A - N_A^-)}$ . Тому точний підрахунок для акцепторів має враховувати цей множник у виразі (7.26). Отже, для акцепторів кількість способів розміщення  $N_A^-$  електронів за  $N_A$  акцепторними рівнями дорівнюватиме

$$W_A = \frac{2^{(N_A - N_A^-)} N_A!}{N_A^-(N_A - N_A^-)!} \quad (7.27)$$

Аналогічні міркування підійдуть і для донорних рівнів. Коли донорна домішка віддає електрон у зону провідності, вона стає іонізованою, причому енергія подальшої іонізації досить велика. Нейтральний п'ятивалентний донор має неспарений електрон, який теж може перебувати у двох спінових станах. Кількість нейтральних донорів дорівнюватиме кількості електронів на донорних рівнях. Під час кожної зміни напрямку спіна електрона утворюється новий стан, і загальна кількість таких перестановок дорівнюватиме  $2^{N_D^0}$ , де  $N_D^0$  – кількість електронів на донорних рівнях. Відповідно для донорів кількість способів розміщення  $N_D^0$  електронів на  $N_D$  рівнях дорівнюватиме

$$W_D = \frac{2^{N_D^0} N_D!}{N_D^0(N_D - N_D^0)!} \quad (7.28)$$

Повний статистичний підрахунок визначається добутком окремих статистичних (незалежних) співмножників, тому кількість способів розміщення

електронів за дозволеними станами має буде такою, щоб  $N_v^i$  електронів перебували на  $i$  валентних рівнях,  $N_c^j$  – на  $j$  рівнях провідності,  $N_A^-$  – на акцепторних рівнях і  $N_D^0$  – на донорних рівнях і дорівнює

$$W = W_v W_c W_A W_D. \quad (7.29)$$

Враховуючи зв'язок статистичного опису такої системи із термодинамікою, можна відшукати вигляд *функції Фермі* для акцепторних і донорних рівнів відповідно:

$$f_A = \frac{1}{2e^{(E_A - \mu)/kT} + 1}, \quad (7.30)$$

визначає імовірність того, що електрон перебуває на акцепторному рівні;

$$f_D = \frac{1}{1/2 e^{(E_D - \mu)/kT} + 1}, \quad (7.31)$$

визначає імовірність того, що електрон перебуває на донорному рівні.

На відміну від власних напівпровідників у домішкових напівпровідниках з підвищенням температури *положення рівня Фермі* змінюється. В області низьких температур для донорного напівпровідника це положення визначається співвідношенням:

$$\mu = -\frac{E_D}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left[ \frac{N_D h^3}{2(2\pi m_{\text{еф}}^n kT)^{3/2}} \right], \quad (7.32)$$

для діркового напівпровідника співвідношення має вигляд:

$$\mu' = -\frac{E_A}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left[ \frac{N_A h^3}{2(2\pi m_{\text{еф}}^p kT)^{3/2}} \right], \quad (7.33)$$

де  $N_D$  і  $N_A$  – концентрації відповідно донорної і акцепторної домішок.

Підставляючи  $\mu$  і  $\mu'$  в (7.15) та (7.16), одержимо вирази для концентрацій електронів в електронному напівпровіднику

$$n = \sqrt{2N_D} \left( \frac{2\pi m_{\text{еф}}^n kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_D}{2kT}} \quad (7.34)$$

та дірок в акцепторному напівпровіднику:

$$p = \sqrt{2N_A} \left( \frac{2\pi m_{\text{еф}}^p kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_A}{2kT}}. \quad (7.35)$$

В області високих температур та з її підвищенням концентрація електронів у зоні провідності збільшується, а на донорних рівнях зменшується – донорні рівні «худнуть» («вичерпуються»). Так само поведуть себе і

акцепторні рівні у акцепторних напівпровідниках. За умови повного «схуднення» домішок концентрація електронів у зоні провідності електронного напівпровідника стає практично рівною концентрації донорних домішок  $n \approx N_D$ . Відповідно концентрація дірок у дірковому напівпровіднику дорівнюватиме концентрації акцепторних домішок  $p \approx N_A$ . Температура «схуднення» домішок  $T_S$  тим вища, чим вища енергія активації домішок і її концентрація.

Подальше підвищення температури зумовлює інтенсивніше збудження власних носіїв, напівпровідник все ближче наближається до стану власного напівпровідника і рівень Фермі наближається до рівня Фермі у власному напівпровіднику. Концентрація власних носіїв може перебільшити концентрацію домішкових, що відповідає переходу до власної провідності напівпровідника. Температура  $T_i$  такого переходу тим вища, чим більша ширина забороненої зони і концентрація домішок у ньому. Для германія, наприклад, який містить  $N_D = 10^{22} \text{ м}^{-3}$ ,  $T_i = 450 \text{ К}$ .

### 7.6. Неоднорідні напівпровідники. Утворення $p$ – $n$ -переходу на межі областей кристалу з різним типом провідності

Розглянемо, що відбуватиметься, якщо ми утворимо контакт із двох напівпровідників, один з яких  $p$ -типу, а інший  $n$ -типу, як зображено на рис. 7.7.

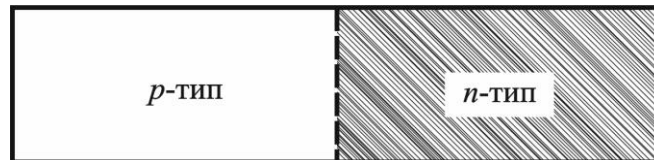


Рис. 7.7. Схема  $p$ – $n$ -переходу у монокристалі, що складається з двох областей з різними ( $p$ - і  $n$ -) типами провідності. Акцепторна домішка вводиться у ліву частину кристалу під час його вирощування; при цьому утворюється  $p$ -область, в якій основним типом рухомих зарядів є дірки. Донорна домішка вводиться під час вирощування кристалу у праву його частину; при цьому утворюється  $n$ -область, в якій основними носіями струму є електрони.

Товщина границі між  $p$ - і  $n$ -областю може бути порядку  $10^{-6} \text{ м}$ .

Такий контакт називають  $p$ – $n$ -переходом. Зліва від переходу, використано матеріал  $p$ -типу, у ньому наявні дірки, до того ж їх концентрація дорівнює концентрації негативно (–) іонізованих акцепторних домішкових атомів, що забезпечує електричну нейтральність такої системи. Справа від переходу, використано матеріал  $n$ -типу, у ньому містяться вільні електрони, проте їх концентрація дорівнює концентрації додатньо (+) заряджених донорних домішкових атомів. Таким чином, в  $p$ -області в якості носіїв струму переважають дірки, що у даному випадку є основними носіями струму, і відповідно у  $n$ -області основними носіями будуть електрони, рис. 7.8 а. У тепловій рівновазі разом із основними носіями струму буде перебувати незначна кількість неосновних носіїв (протилежного знака). Оскільки у  $p$ -

області концентрація дірок велика, а в  $n$ -області мала, така неоднорідність концентрацій у кристалі спричинюватиме дифузію дірок у напрямку до  $n$ -області. Разом з тим, одночасно матиме місце дифузія електронів із  $n$ -області до  $p$ -області.

Процеси дифузії зумовлюватимуть порушення електричної нейтральності. Перенесення зарядів внаслідок дифузії спричинюватимуть надлишок негативно (-) заряджених йонів акцепторних атомів у  $p$ -області, а в  $n$ -області – надлишок додатньо (+) заряджених йонів донорних атомів, рис. 7.8. б. Як наслідок утворюється подвійний шар різнойменних зарядів, які утворюватимуть електричне поле, спрямоване із  $n$ -області до  $p$ -області. Це поле буде протидіяти подальшій дифузії і підтримувати розподіл областей за двома основними типами носіїв струму. Наявність такого подвійного шару різнойменних зарядів спричинюватиме стрибок електростатичного потенціалу кристалу в області переходу.

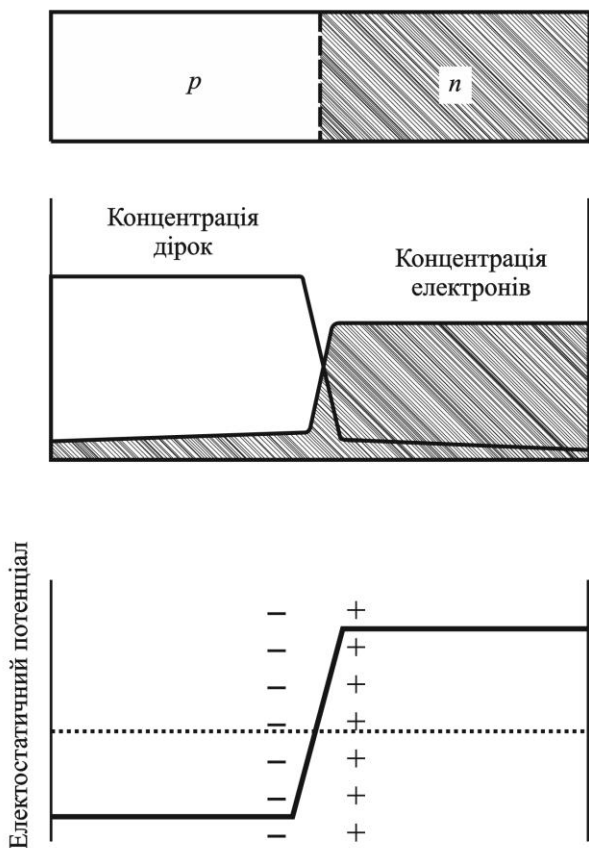


Рис.7.8. а) Хід зміни концентрації електронів і дірок в області  $p$ - $n$ - переходу за відсутності зовнішньої напруги. Носії струму перебувають у тепловій рівновазі з донорними і акцепторними домішками. Добуток концентрацій  $pn$  електронів і дірок, у відповідності до закону діючих мас (7.19), є сталою величиною у будь-якому місці кристалу.

б) Хід електростатичного потенціалу поблизу  $p$ - $n$ -переходу, обумовлений розподілом некомпенсованих зарядів акцепторних (-) і донорних (+) йонів в області цього переходу. Наявність потенціалу перешкоджає дифузії дірок з  $p$ - області до  $n$ -області і, одночасно, дифузії електронів з  $n$ -області до  $p$ - області.

Електрохімічний потенціал носіїв обох типів за умови теплової рівноваги є незмінним. Для дірок

$$kT \ln p(\vec{r}) + e\phi(\vec{r}) = \text{const}, \quad (7.36)$$

де  $p$  – концентрація дірок,  $\phi$  – електростатичний потенціал. Видно, що величина  $p$  тим менша, чим вищий  $\phi$ . Аналогічно для електронів

$$kT \ln n(\vec{r}) - e\phi(\vec{r}) = \text{const}, \quad (7.37)$$

де  $n$  – концентрація електронів; величина  $n$  мала там, де низький  $\phi$ .

Не дивлячись на стрибок електростатичного потенціалу на межі областей кристалу з різним типом провідності, у всьому його об'ємі (у рівновазі) електрохімічний потенціал лишається сталим. Ця обставина уможливорює формулювання висновку про те, що за умов теплової рівноваги сумарний струм дірок або електронів дорівнюватиме нулю, оскільки струм пропорційний градієнту електрохімічного потенціалу, а не одного лише електростатичного потенціалу (градієнт концентрації компенсує градієнт електростатичного потенціалу). Вольтметр реєструє різницю електрохімічних потенціалів, тому, якщо під'єднати його уздовж кристалу, то він нічого не виявить.

Якщо кінці кристалу з'єднати, утворюючи у такий спосіб електричне коло, і спрямувати світловий потік на перехід, то у колі виникне електричний струм. Поглинуті напівпровідником фотони будуть утворювати електрони і дірки. Коли пари електрон-дірка утворюватимуться у області переходу, електричне поле подвійного шару буде переміщувати дірки до  $p$ -області, а електрони – до  $n$ -області. Як наслідок струм у колі потече у напрямку із  $n$ -області до  $p$ -області. Енергія фотонів буде перетворюватись в області переходу в електричну енергію. На цьому принципі ґрунтується робота *сонячних електричних батарей*, які використовують енергію Сонця, перетворюючи її в електроенергію.

Навіть за умов теплової рівноваги буде існувати слабкий струм електронів  $\vec{j}_{nr}$  із  $n$ -області до  $p$ -області. Існування цих електронів у  $p$ -області припиняється після рекомбінації із дірками. Цей струм рекомбінації буде урівноважуватися струмом  $\vec{j}_{ng}$  електронів, утворених за рахунок теплової генерації у  $p$ -області і дифундуючих до  $n$ -області. Таким чином,

$$\vec{j}_{nr}(0) + \vec{j}_{ng}(0) = 0. \tag{7.38}$$

За умов порушення цієї умови електрони накопичувалися б біля одного боку межі розділу.

Відомо, що  $p$ - $n$ -перехід може виконувати функції як перемикача так і випрямляча. Через перехід йтиме більший струм, якщо до нього (перпендикулярно до його площини) прикласти напругу, але якщо змінити полярність напруги, то струм, що йтиме через перехід буде дуже слабким. Якщо ж прикласти до переходу змінну напругу, тоді струм йтиме переважно в одному напрямку, тобто перехід буде працювати як випрямляч струму, рис. 7.9.

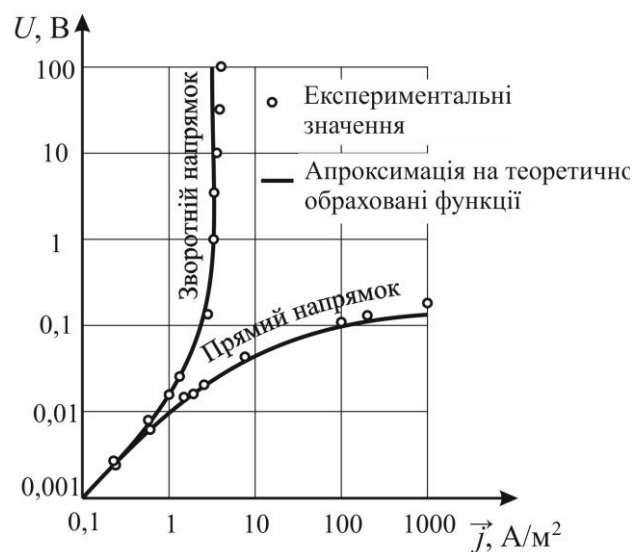


Рис. 7.9. Вольт-амперна характеристика  $p$ - $n$ -переходу у германії (за Шоклі). Такий перехід володіє випрямляючими властивостями.

Для того щоб отримати негативне зміщення, до  $p$ -області прикладається мінус джерела зовнішньої електрорушійної сили, до  $n$ -області – плюс, так що повна різниця потенціалів між цими областями зростає. Тепер фактично жоден електрон не зможе подолати потенціальний бар'єр і перейти з нижнього рівня на вищий. Струм рекомбінованих електронів спадатиме згідно розподілу Больцмана: Апроксимація

$$j_{nr}(\text{обернена напруга}) = j_{nr}(0)e^{-eU/kT}. \quad (7.39)$$

Потік електронів, що утворюється за рахунок теплової генерації, не залежить від оберненої напруги, оскільки такі електрони у будь-якому випадку рухаються у напрямку спаду потенціалу (із  $p$ -області до  $n$ -області):

$$j_{ng}(\text{обернена напруга}) = j_{ng}(0). \quad (7.40)$$

Із умови (7.38) випливає, що  $j_{nr}(0) = -j_{ng}(0)$ , і тому згідно (7.39) під час негативного зміщення струм генерації буде переважати над струмом рекомбінації.

Під час додатного зміщення струм рекомбінації збільшуватиметься пропорційно больцманівському множнику, оскільки висота бар'єра зменшуватиметься; як наслідок із  $n$ -області до  $p$ -області може потрапляти більша кількість електронів:

$$j_{nr}(\text{пряма напруга}) = j_{nr}(0)e^{+eU/kT}. \quad (7.41)$$

Струм, що обумовлений тепловою генерацією, знову залишається незмінним:

$$j_{ng}(\text{пряма напруга}) = j_{ng}(0). \quad (7.42)$$

Струм дірок через  $p$ - $n$ -перехід поводь себе абсолютно аналогічно. Прикладена напруга зменшує висоту потенціального бар'єру одночасно як для електронів так і для дірок, тому умови виникнення значного електричного струму із  $n$ -області до  $p$ -області співпадають з умовами виникнення значного діркового струму у протилежному напрямку.

Електричний струм за рахунок електронів і дірок накладаються. Повний прямий електричний струм (за рахунок як електронів так і дірок) має вигляд

$$I = I_s \left[ e^{\pm eU/kT} - 1 \right], \quad (7.43)$$

де  $I$  – сумарний струм, обумовлений тепловою генерацією електронів і дірок,  $I_s$  – струм насичення, знак «+» відповідає прямому напрямку зовнішнього поля, знак «-» – зворотному. Як видно з рис. 7.9, формула (7.43) узгоджується із експериментальною вольт-амперною характеристикою  $p$ - $n$ -переходу у германії.

*Запитання для самоперевірки:*

1. Вкажіть характерні ознаки напівпровідникового стану речовини.
2. Які напівпровідники називають власними?
3. Якою є зонна структура власного напівпровідника?
4. За яких умов власний напівпровідник стає провідником?
5. Яку частинку у напівпровідниках називають діркою? Які її функції у теорії напівпровідникового стану речовини?
6. Якими є основні риси статистики електронів у власних напівпровідниках?



7. Як визначається концентрація вільних носіїв зарядів?
8. Яким буде розміщення рівня Фермі у власному напівпровіднику, якщо ефективні маси його вільних електронів і дірок будуть однаковими? Як відмінність цих мас впливає на зміну положення рівня Фермі на енергетичній діаграмі?
9. У чому полягає фізичний зміст закону діючих мас у напівпровідниках?
10. Який тип провідності називають власною провідністю напівпровідників?
11. Як визначається власна питома електропровідність напівпровідника?
12. Від чого залежить рухливість електрона провідності і дірки у напівпровіднику?
13. Яким механізмом взаємодії пояснюють великі значення рухливості вільних носіїв заряду у напівпровідниках?
14. Якою є температурна залежність рухливості вільних носіїв заряду у напівпровідниках?
15. Якою є температурна залежність питомої електропровідності власних напівпровідників і чи відрізняється вона від температурної залежності питомої електропровідності металів?
16. Чим обумовлена домішкова провідність однорідних напівпровідників?
17. Які енергетичні рівні називають домішковими?
18. У чому полягає відмінність між донорними і акцепторним енергетичними рівнями?
19. Який тип хімічного зв'язку забезпечує існування стійкого напівпровідникового стану речовини?
20. Які домішки спричиняють *n*- або *p*- тип провідності у напівпровідниках?
21. Чи впливають точкові, протяжні дефекти напівпровідників або дислокації на їх електропровідність?
22. Що пояснює двохзонна модель домішкового напівпровідника?
23. Як змінюється положення рівня Фермі у домішкових напівпровідниках зі збільшенням температури у залежності від їх типу?
24. Якому типу статистики задовольняє розподіл концентрації вільних носіїв зарядів у напівпровідниках з різним типом провідності?
25. Які напівпровідники називають неоднорідними?
26. Яку напівпровідникову систему називають *p-n*-переходом?
27. Яким фізичними властивостями володіє *p-n*-перехід і яке їх практичне застосування?

## 8. ДІЕЛЕКТРИКИ

- 8.1. Електричні властивості діелектриків. Електрична міцність.
- 8.2. Статична електрична поляризація діелектриків.
- 8.3. Поляризація неполярних діелектриків. Поляризація зміщення: електронна та йонна. Середнє та ефективне поле в діелектриках. Формула Лоренц-Лоренца.
- 8.4. Діелектрична сприйнятливість полярних діелектриків. Формула Клаузіуса-Моссотті.
- 8.5. Діелектрики в змінних електричних полях. Пружно зв'язані електрони та їх вимушені коливання.

## 8.1. Електричні властивості діелектриків. Електрична міцність

*Діелектрики* – це речовини, які погано проводять електричний струм. До них відносяться всі неіонізовані гази, деякі рідини і тверді тіла. У порівнянні з металами електропровідність діелектриків дуже мала. Кількісна відмінність електропровідності металів і діелектриків класичною фізикою пояснюється тим, що в металах є вільні електрони, а в діелектриках всі електрони зв'язані з атомами. Незначне зовнішнє електричне поле не здатне зруйнувати електрон-атомарні зв'язки у діелектриках і вивільнити електрони, перетворюючи їх у електрони провідності. Це поле лише злегка збурює рух електронів так, що діелектрик поляризується і вже власним електричним полем підсилює вплив зовнішнього поля. Квантова ж фізика це пояснює різним характером розподілу електронів за рівнями енергії. В діелектриках верхній заповнений електронами енергетичний рівень співпадає з верхньою границею однієї з дозволених зон, а найближчі вільні рівні віддалені від заповнених забороненою зоною, яку електрони під дією звичайних (не досить сильних) електричних полів подолати не можуть. Дія електричного поля зводиться до перерозподілу електронної густини, що зумовлює поляризацію.

Чіткого поділу твердих тіл на діелектрики і напівпровідники не існує, за домовленістю: речовини з шириною забороненої зони  $E_g < 3 \text{ eV}$  умовно відносять до напівпровідників, а з шириною  $E_g > 3 \text{ eV}$  – до діелектриків.

Кількісні значення електропровідності діелектриків за наявності зовнішнього електричного поля подані у табл. 8.1.

Таблиця 8.1

Питомий опір та електрична міцність деяких діелектриків

Діелектрик	$\rho$ , Ом·м	$E_{\text{пр}}$ , В/м
Кварцове скло	$10^{14}$ - $10^{16}$	$2\text{-}3 \cdot 10^7$
Поліетилен	$10^{13}$ - $10^{14}$	$4 \cdot 10^7$
Слюда	$10^{12}$ - $10^{14}$	$1\text{-}2 \cdot 10^8$
Електрофарфор	$10^{11}$ - $10^{12}$	$3 \cdot 10^7$
Мармур	$10^6$ - $10^7$	$2\text{-}3 \cdot 10^7$

Носіями заряду в діелектриках можуть бути як електрони так і йони. Електронна провідність за звичайних умов мала у порівнянні з йонною. Йонна провідність обумовлена переміщенням власних і домішкових йонів. Можливість їх переміщення уздовж кристалу пов'язана з наявністю структурних дефектів кристалічних ґрат діелектрика. Якщо, наприклад, у кристалі є вакансія, то під дією зовнішнього поля вона може бути заповненою сусіднім йоном, а до новоутвореної вакансії може потрапити наступний йон і т.п. Простір між вузлами кристалічних ґрат теж виявляється задіяним у цьому процесі. Зі збільшенням температури йонна провідність зростає, значний внесок до неї вносить і поверхнева провідність.

Густина електричного струму  $\vec{j}$  у діелектрику так само як і для

провідників виявляється пропорційною напруженості електричного поля  $\vec{E}$ , за законом Ома у диференціальній формі:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}, \quad (8.1)$$

де  $\sigma$  – питома електропровідність. Проте у досить сильних зовнішніх полях струм зростає швидше, ніж за законом Ома. За деякого критичного значення напруженості  $E_{\text{пр}}$  відбувається електричне пробивання діелектрика. Величину  $E_{\text{пр}}$  називають *електричною міцністю* діелектрика. Під час пробивання діелектрика майже увесь струм протікає вздовж вузького каналу, цей процес називають *шнуруванням струму*.

У твердих діелектриках розрізняють *теплове і електричне пробивання*. Під час *теплого* – із зростанням струму  $I$  зростає температура діелектрика за рахунок джоулевого тепла, що зумовлює збільшення кількості рухомих носіїв заряду  $n$  і зменшенню питомого опору  $\rho$ .

Під час *електричного* пробивання, із зростанням напруженості поля  $\vec{E}$ , зростає генерація носіїв під дією поля. У діелектриках пробиванню сприяють неоднорідності, оскільки в цих місцях поле  $\vec{E}$  може зростати.

Густина струму в шнурі може досягати великих значень. Це може привести до руйнування діелектрика: утворюється наскрізний отвір, або діелектрик плавиться уздовж пробивного каналу. У каналі можуть протікати хімічні реакції; наприклад, в органічних діелектриках осідає вуглець, а в йонних кристалах – метал (металізація каналу) і інше.

Електрична міцність рідких діелектриків значною мірою залежить від чистоти рідини. Наявність домішок і забруднень суттєво знижує  $E_{\text{пр}}$ . Для чистих однорідних рідких діелектриків електрична міцність є близькою за значенням до електричної міцності твердих діелектриків. Пробивання у газах пов'язане з ударною іонізацією і проявляється у вигляді електричного розряду.

## 8.2. Статична електрична поляризація діелектриків

З макроскопічної точки зору електрична *поляризація діелектриків* – це процес перебудови конфігурації електричних зарядів, що входять до складу діелектрика, внаслідок чого діелектрик одержує електричний момент. Кількісно цей процес характеризується дипольним моментом  $\vec{P}$  одиниці об'єму діелектрика, який називають *вектором поляризації*:

$$\vec{P} = \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^N \vec{p}_{li}, \quad (8.2)$$

де  $\Delta V$  – нескінченно малий об'єм частки діелектрика;  $\vec{p}_{li}$  – дипольний момент  $i$ -ї молекули діелектрика;  $N$  – кількість поляризованих молекул у розглядуваному об'ємі.

За наявності зовнішнього електричного поля кожен діелектрик зазнає поляризації. Існує два типи поляризації діелектриків залежно від величин дипольного моменту молекул, що входять до його складу. За відсутності

зовнішнього електричного поля дипольні моменти *неполярних молекул* дорівнюють нулеві, а у *полярних молекул* – орієнтовані у просторі хаотично. Тому для двох типів діелектриків за відсутності зовнішнього електричного поля діелектрик неполяризований, його вектор поляризації дорівнює нулю.

Коли ж діелектрик внести у зовнішнє електричне поле, то відбудеться поляризація діелектрика. У *неполярних діелектриків* поляризація є наслідком виникнення у його молекулах індукованого дипольного моменту; у *полярних діелектриках* – це наслідок переорієнтації дипольних моментів відносно напрямку електричного поля. Характер поляризації в обох випадках визначається величиною електричного поля, що діє на молекулу. Це поле складається із *зовнішнього поля*, а також *власного поля*, що створюється усіма останніми молекулами поляризованого діелектрика. Отже, поле, що діє на кожну молекулу не визначається лише зовнішнім полем. Особливо істотна ця різниця для густих газів та конденсованих систем. Для розріджених газів поле, що діє на молекулу, дорівнює зовнішньому.

### 8.3. Поляризація неполярних діелектриків. Поляризація зміщення: електронна та іонна. Середнє та ефективне поле в діелектриках. Формула Лоренц-Лоренца

До діелектриків, молекули яких не мають сталих електричних моментів, а набувають дипольного моменту під дією зовнішнього поля, належать як гази та і деякі атомарні та молекулярні кристали (нафталін, сірка та ін.).

У тому випадку коли діелектрик – це розріджений газ, що складається з неполярних молекул, тоді з боку зовнішнього поля на різнойменні заряди молекул діють протилежно спрямовані сили: позитивні заряди зміщуються у напрямку поля, а негативні проти поля. Молекула деформується і у неї виникає електричний дипольний момент індукований зовнішнім полем.

*Індукований дипольний момент молекули* спрямований вздовж зовнішнього електричного поля. У першому наближенні величина дипольного моменту молекули пропорційна напруженості зовнішнього поля і у системі СІ визначається як:

$$\vec{p}_l = \alpha \epsilon_0 \vec{E}, \quad (8.3)$$

де  $\alpha$  – молекулярна *електрична сприйнятливість* діелектрика – макропараметр, що характеризує здатність структурних одиниць діелектрика до поляризації, тобто до зміщення зарядів (в атомах або молекулах). У (8.3) він є коефіцієнтом пропорційності між дипольним моментом молекули і величиною зовнішнього електричного поля тому його досить часто називають *коефіцієнтом поляризованості* або просто *поляризованістю*;  $\epsilon_0$  – діелектрична стала. Для однорідних ізотропних діелектриків  $\alpha$  – скаляр, а для анізотропних – тензор.

Отже, для однорідних ізотропних діелектриків вектор його поляризації, згідно (8.2), визначатиметься як

$$\vec{P} = \frac{\alpha \varepsilon_0}{\Delta V} \sum_{i=1}^N \vec{E} = \frac{\alpha \varepsilon_0}{\Delta V} N \vec{E}, \quad (8.4)$$

де  $N$  – кількість молекул в об'ємі  $\Delta V$ . Взагалі  $N = \Delta V \cdot n$ , де  $n$  – кількість молекул в одиниці об'єму (концентрація). Якщо позначити

$$\chi = \alpha n, \quad (8.5)$$

як *діелектричну сприйнятливість діелектрика*, то можна дістати висновок, що діелектрична сприйнятливість неполярного діелектрика дорівнює поляризованості молекули, помноженій на число молекул в одиниці об'єму. Слід зазначити, що поляризованість  $\alpha$  є характеристикою атома (йона), в той час як діелектрична сприйнятливість  $\chi$  буде залежати також і від того, як атоми розташовані у кристалі. Отже, вектор поляризації діелектрика, згідно (8.4) і (8.5), визначатиметься за формулою:

$$\vec{P} = \chi \varepsilon_0 \vec{E}. \quad (8.6)$$

Зауважимо, що для багатьох речовин лінійна залежність між векторами  $\vec{P}$  і  $\vec{E}$  у не дуже сильних полях ( $\vec{E} \approx 10^6$  В/м) є досить гарним наближенням.

У класичній електродинаміці встановлюється зв'язок між діелектричною сприйнятливістю  $\chi$  діелектрика і його діелектричною проникністю  $\varepsilon$ , необхідний для лінійного представлення матеріальних рівнянь зв'язку між електричним полем у вакуумі  $\vec{E}$  та електричним полем у речовині  $\vec{D}$ , а саме:

$$\vec{D} = \varepsilon \varepsilon_0 \vec{E}, \quad (8.7)$$

$$\varepsilon = 1 + \chi. \quad (8.8)$$

З іншого боку  $\chi = \varepsilon - 1$ , а з урахуванням (8.5)  $\chi = \alpha n$ , тоді

$$\alpha = \frac{\varepsilon - 1}{n}. \quad (8.9)$$

У випадку значної щільності речовини поле, що діє на молекулу істотно відрізняється від зовнішнього поля. Для врахування цього поля потрібно обов'язково враховувати поле, що створюється поляризованим діелектриком.

У твердих тілах розрізняють кілька видів поляризації:

*Електронна поляризація* обумовлена зміною руху електронів у атомах під впливом зовнішнього електричного поля так, що їх середнє положення зміщується відносно середнього положення ядра. Час встановлення цієї поляризації – порядку  $10^{-14}$ - $10^{-15}$  с. Під час зміщення електронів виникає дипольний електричний момент атома (молекули), прямопропорційний напруженості поля, що визначається подібно (8.3)

*Йонна поляризація* виникає під час зміщення негативних і позитивних йонів один відносно одного. Час встановлення відповідає періоду коливань йонів кристалічних ґрат твердого тіла. Електричний момент, який утворюється в результаті зміщення зарядів, називають *наведеним* або *індукованим моментом*, а молекули, які без дії зовнішнього поля не володіють електричним дипольним моментом – *неполярними*. Молекули, які за відсутності зовнішнього поля мають постійний електричний момент називають *полярними*.

Розглянемо *статичну* електричну поляризацію – таку, що відбувається у статичному зовнішньому полі. Обмежимося розглядом діелектриків лише з електронною, орієнтаційною і спонтанною поляризацією (остання спричиняє сукупність особливих, так званих сегнетоелектричних властивостей). Обмежимося також розглядом лише основної задачі теорії діелектриків – встановленням кількісного зв'язку між макроскопічним параметром  $\chi$  (або  $\epsilon$ ) і молекулярними величинами.

Розглянемо *неполярні* діелектрики – речовини, які у будь-якому агрегатному стані складаються з неполярних молекул або атомів, просторова симетрія яких у зовнішньому полі порушується. Разом з цим зміщуються переважно електрони, бо  $m_e \ll m_{\text{ядра}}$ , отже ми матимемо справу із електронною поляризацією,  $\vec{P} \uparrow\uparrow \vec{E}$ .

*Поляризованість*  $\alpha$  молекули (атома чи йона) можна точно обчислити лише методами квантової механіки. Але оцінити цю величину можна й на підставі класичних уявлень.

У випадку значної щільності речовини поле, що діє на молекулу істотно відрізняється від зовнішнього поля. Для врахування цього поля потрібно обов'язково врахувати поле, що створюється поляризованим діелектриком.

Розглянемо одну неполярну молекулу поляризованого діелектрика і обчислимо напруженість поля, що діє на цю молекулу. Навколо розглядуваної молекули опишемо фізично малу сферу, рис. 8.1. Додаткове поле, що діє на молекулу складається з двох доданків: поля  $\vec{E}_1$ , що створюється поляризованим діелектриком поза сферою; поля  $\vec{E}_2$ , створене поляризованим діелектриком, що міститься у середині сфери.

Для обчислення поля  $\vec{E}_1$  скористаємося методами феноменологічної термодинаміки, вважаючи діелектрик суцільним середовищем. Оскільки розглядувана нами сфера займає фізично малий об'єм тому діелектрик поза сферою поляризований рівномірно.

Коли молекули з вирізаної сфери винести, залишаючи лише ту одну, яка досліджується (нехай вона перебуває у центрі сфери), тоді поле  $\vec{E}_1$  створюється у цьому центрі зв'язаними поверхневими зарядами.

Величина цих поверхневих зарядів визначається вектором поляризації діелектрика  $\vec{P}$ :

$$\rho_{\text{зв}} = -\text{div} \vec{P}. \quad (8.10)$$

Відшукаємо граничні умови для вектора поляризації під час його переходу через поверхню розділу виділеної сфери і діелектрика. Для цього

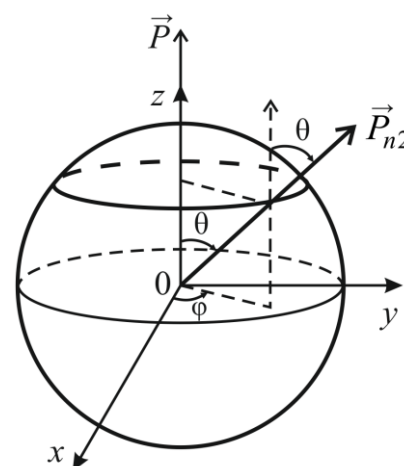


Рис. 8.1. Фізично нескінченно мала сфера навколо неполярної молекули поляризованого діелектрика.

помножимо праву і ліву частину рівняння (8.10) на елемент об'єму  $dV$  :

$$\rho_{зв} dV = -\text{div} \vec{P} dV ,$$

інтегруємо за об'ємом

$$\int_V \rho_{зв} dV = -\int_V \text{div} \vec{P} dV ,$$

за *теоремою Гауса* від інтегрування за об'ємом перейдемо до інтегрування за поверхнею, що обмежує виділений об'єм:

$$\int_S \sigma_{зв} dS = -\int_S \vec{P} d\vec{S} ,$$

де  $\sigma_{зв}$  – поверхнева густина зв'язаних зарядів. Отже, шукані граничні умови для нормальної складової вектора поляризації матимуть вигляд:

$$P_{n1} - P_{n2} = \sigma_{зв} . \quad (8.11)$$

Згідно обраної нами моделі, рис. 8.1,  $P_{n1} = 0$ , оскільки діелектрика в середині сфери немає (у фізично нескінченно малій сфері міститься лише одна неполярна молекула). Коли вісь  $Oz$  спрямувати паралельно із вектором поляризації діелектрика  $\vec{P}$ , тоді (8.11), набуде вигляду

$$\sigma_{зв} = -P_{n2} = P \cos \theta . \quad (8.12)$$

Тоді на площадці сфери, яку видно з центру під тілесним кутом  $d\Omega$ , розміщено заряд

$$dq = \sigma_{зв} d\Omega ,$$

де  $d\Omega = r^2 \sin \theta d\theta d\varphi$ . У напрямі  $Oz$  цей заряд створює поле

$$dE_z = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{dq}{r^2} \cos \theta d\Omega ,$$

або у змінних  $(\theta, \varphi)$

$$dE_z = \frac{dq}{4\pi\epsilon_0} \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi ,$$

враховуючи (8.12), остаточно маємо

$$dE_z = \frac{P}{4\pi\epsilon_0} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi . \quad (8.13)$$

Якщо вважати, що  $dE_x = dE_y = 0$ , оскільки ці складові перпендикулярні до  $\vec{P}$ , тоді проекція  $E_z$  і буде являти собою величину шуканого поля  $E_1$ , для цього проінтегруємо рівняння (8.13) за усіма допустимими значеннями його змінних:

$$E_z = \frac{P}{4\pi\epsilon_0} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{P}{3\epsilon_0} .$$

Отже, поле, що створюється поляризованим діелектриком, який міститься поза сферою дорівнює

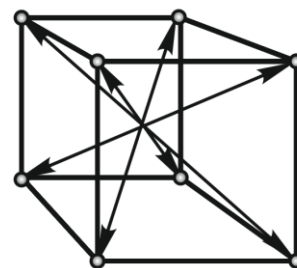


Рис. 8.2. Результуюча напруженість електричного поля у елементарній комірці кубічних ґрат.

$$\vec{E}_1 = \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}. \quad (8.14)$$

Величину поля  $\vec{E}_2$  можна легко обчислити для окремого випадку, коли молекули розміщені у вузлах кубічних кристалічних ґрат, рис. 8.2. У такому разі обчислення дають

$$\vec{E}_2 = 0. \quad (8.15)$$

Отже, локальне поле, що діє всередині поляризованого діелектрика на розглядувану молекулу дорівнює, із урахуванням (8.14) і (8.15),

$$\vec{E}_d = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}, \quad (8.16)$$

де  $\vec{E}$  – напруженість зовнішнього поля.

Звичайно цей результат слід розглядати як перше наближення, оскільки під час обчислення  $\vec{E}_d$  ми врахували цілий ряд спрощень.

Подібно до (8.6), для розглядуваної нами моделі, можна прийняти, що

$$\chi = \frac{\vec{P}}{\epsilon_0 \vec{E}_d}, \quad (8.17)$$

де  $\vec{E}_d$  – поле, що діє на молекулу. Але у щільному середовищі потрібно враховувати (8.16), тому (8.17) набуде вигляду

$$\chi = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\vec{P}}{\vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}}. \quad (8.18)$$

З іншого боку, якщо врахувати (8.6), тоді (8.18) спрощується:

$$\chi = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\chi \epsilon_0 \vec{E}}{\vec{E} + \frac{\chi \epsilon_0 \vec{E}}{3\epsilon_0}}$$

або

$$\chi = \frac{3\chi}{3 + \chi}. \quad (8.19)$$

Якщо у правій частині співвідношення (8.19) врахувати зв'язок між діелектричними проникністю діелектрика  $\epsilon$  і його сприйнятливістю  $\chi$ , згідно (8.8), тоді отримаємо співвідношення між ними

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3} \chi, \quad (8.20)$$

Або, з урахуванням (8.5),

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3} \alpha n. \quad (8.21)$$

Це *формула Клаузіуса-Моссотті*, що описує зв'язок статичної діелектричної проникності діелектрика з поляризованістю складових його частинок. Була



отримана незалежно один від одного у 1850 р. Оттавіо Ф. Москотті і у 1879 р. Рудольфом Ю.Е. Клаузіусом тому і названа на їх честь. У її представленні (8.21) встановлюється зв'язок між діелектричною проникністю густих газів та рідин і поляризованістю їх атомів або молекул.

Для хімічно однорідного діелектрика, який складається з однакових молекул можна використати відомості із термодинаміки щодо відшукування кількості речовини  $\nu = N/N_A$  або  $\nu = m/\mu$ , а також те, що у нашому випадку розглядається одна молекула, тобто  $N = 1$ , а  $m = m_0$ , тому

$$n = \frac{\rho N_A}{\mu},$$

Тоді (8.21) набуде іншого вигляду

$$\frac{\mu \varepsilon - 1}{\rho \varepsilon + 2} = \frac{1}{3} \alpha N_A = R, \quad (8.22)$$

де  $R$  називають *молекулярною рефракцією*, а величину

$$\frac{1}{\rho} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{3} \alpha N_A = \frac{R}{\mu} \equiv r \quad (8.23)$$

– питомою рефракцією.

Добуток питомої рефракції на атомну вагу називають *атомною рефракцією*.

Досліди показують, що часто молекулярну рефракцію можна обчислити адитивно з атомних рефракцій за формулою

$$R = \sum_i k_i A_i r_i. \quad (8.24)$$

де  $k_i$  – число атомів у молекулі,  $A_i$  – атомна вага,  $r_i$  – питома рефракція  $i$ -го елемента.

Формула (8.24) являє собою закон адитивності. Якщо формула виконується, то це означає, що вплив окремих атомів на заломлення світла ( $\varepsilon = n_{\text{абс}}^2$ , де  $n_{\text{абс}}$  – абсолютний показник заломлення діелектрика) не порушується впливом інших атомів, які входять до складу даної молекули. Навпаки, якщо правило адитивності порушується, то це означає, що існує взаємний вплив атомів один на одного і це можна використати для визначення структури молекул.

У *атомній моделі Томсона* оцінка величини поляризованості молекули виходить з припущення про те, що молекулу вважають провідною сферою, радіус якої  $a \approx R_{\text{молекули}}$  порядку  $10^{-10}$  м. У зовнішньому полі  $\vec{E}$  така сфера поляризується і набуває дипольного моменту  $\vec{p}_l$ . Оскільки в першому наближенні величина індукованого електричного моменту пропорційна відносному зміщенню зарядів  $l$ , тобто,  $\vec{p}_l = ql$ . Врахувавши, що  $\vec{p}_l = \alpha \varepsilon_0 \vec{E}$ , згідно (8.6), тоді ми маємо:

$$ql = \alpha \varepsilon_0 \vec{E}.$$

Знаючи величину напруженості електростатичного поля легко відшукати силу, що діє на статичний заряд  $q$ ,

$$\vec{F} = q\vec{E} = \frac{q^2}{\alpha\epsilon_0} \vec{l}. \quad (8.25)$$

Але в стані рівноваги сила, що діє на кожний заряд диполя  $q$ , повинна зрівноважуватись квазіпружною силою, яка (згідно закону Кулона) дорівнює:

$$\vec{F} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 a^3} \vec{l}. \quad (8.26)$$

Порівнюючи (8.25) і (8.26), отримуємо, що

$$\alpha = 4\pi a^3. \quad (8.27)$$

Отже, електронна поляризованість молекули у першому наближенні дорівнює кубові її радіуса, тобто пропорційна об'єму молекули.

З квантових уявлень розрахунок для атома водню дає:

$$\alpha = \frac{9}{2} \left( \frac{h^2}{4\pi^2 m_e e^2} \right)^3 = \frac{9}{2} a_0^3, \quad (8.28)$$

де  $a_0$  – радіус першої борівської орбіти. Ця формула дуже добре узгоджується із експериментом.

Якщо в діелектрику має місце поляризація чисто електронна, тоді його діелектричну проникність  $\epsilon$  можна пов'язати із абсолютним показником заломлення діелектрика  $n_{\text{абс}}$  за відомим із класичної електродинаміки співвідношенням  $\epsilon = n_{\text{абс}}^2$ , тому формулу Клаузіуса-Моссотті (8.21) можна записати й інакше:

$$\frac{n_{\text{абс}}^2 - 1}{n_{\text{абс}}^2 + 2} = \frac{1}{3} \alpha \frac{N}{V}, \quad (8.29)$$

вона пов'язує показник заломлення діелектрика із електронною поляризованістю його частинок (атомів, йонів, молекул) із яких він складається, за умови, що вони одного сорту. У представленні (8.29) ця формула уперше була отримана у 1880 році датським фізиком Людвігом Валентином Лоренцом і голландським фізиком Гендріком Антоном Лоренцом незалежно один від одного і нині названа на їх честь – *формулою Лоренц-Лоренца*. Ця формула є зручною щодо її використання тоді коли необхідно визначити електронну поляризованість молекул безпосередньо за показником заломлення речовини. Наприклад, показник заломлення для води  $n_{\text{абс}}^2 = 1,334$ ; тому

$$\frac{n_{\text{абс}}^2 - 1}{n_{\text{абс}}^2 + 2} = 0,206.$$

Оскільки концентрація молекул у воді  $3,34 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ , тоді дістанемо:

$$\alpha = \frac{3 \cdot 0,206}{3,34 \cdot 10^{25}} \approx 1,85 \cdot 10^{-26} \text{ м}^3.$$

#### 8.4. Діелектрична сприйнятливість полярних діелектриків. Формула Клаузіуса-Моссотті

Багато молекул мають постійні електричні моменти. Наприклад, молекула HCl має  $p_l = 3,44 \cdot 10^{-30}$  Кл·м, HBr –  $p_l = 2,33 \cdot 10^{-30}$  Кл·м. У загальному випадку, дипольні моменти молекул мають порядок  $[10^{-28} \div 10^{-30}]$  Кл·м.

У тому випадку, коли молекула, що володіє дипольним моментом  $\vec{p}_l$ , потрапляє під вплив електричного поля  $\vec{E}$ , то вона набуває потенціальної енергії

$$U = -(\vec{p}_l \vec{E}),$$

коли  $\vec{p}_l \uparrow\uparrow \vec{E}$ , тоді  $U = U_{\min}$  ("–"), а коли  $\vec{p}_l \uparrow\downarrow \vec{E}$ , тоді  $U = U_{\max}$  ("+").

Оскільки стійкий стан рівноваги системи визначається її мінімальним значенням потенціальної енергії, тому диполі молекул у зовнішньому полі намагаються орієнтуватися так, щоб кут між  $\vec{p}_l$  і  $\vec{E}$  був найменший, тобто  $\vec{p}_l \uparrow\uparrow \vec{E}$ . Разом з тим, цій паралельній орієнтації  $\vec{p}_l$  і  $\vec{E}$  протидіятиме тепловий хаотичний рух молекул, в якому перебувають будь-які структурні утворення термодинамічної системи, якою і є полярний діелектрик.

Для більш детального дослідження властивостей полярних діелектриків, використаємо наступну модель його молекули: нехай полярна молекула має визначений у просторі дипольний момент  $\vec{p}_l$ , що перебуває під впливом зовнішнього поля  $\vec{E}$ , рис. 8.3. Зорієнтуємо вісь Oz так, щоб вона була паралельною до поля  $\vec{E}$ . Тоді

$$U = -p_l E \cos\theta = -p_{lz} E, \quad (8.30)$$

де  $\theta$  – кут між напрямками дипольного моменту молекули  $\vec{p}_l$  і полем  $\vec{E}$ .

Оскільки розглядуваний нами *полярний діелектрик* – це рівноважна термодинамічна система, що складається з полярних молекул обраної нами моделі. Кожна така молекула є квазінезалежною підсистемою, що перебуває під впливом однорідного потенціального поля (8.30). Тому досить непоганим наближенням оберати, для опису стани такої підсистеми, *статистичний розподіл Больцмана*:

$$dW(\Omega) = \text{const} \cdot e^{-\frac{U(\theta)}{kT}} d\Omega, \quad (8.31)$$

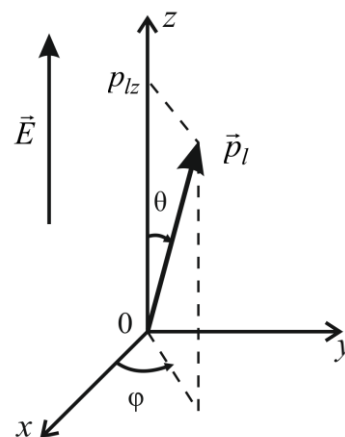


Рис. 8.3. Орієнтація дипольного моменту молекули у зовнішньому електричному полі.

Який визначає ймовірність того, що полярна молекула діелектрика, перебуваючи у рівноважній системі температури  $T$  під впливом зовнішнього потенціального поля  $U(\theta)$ , буде мати орієнтацію свого дипольного моменту  $\vec{p}_l$  по відношенню до зовнішнього електричного поля  $\vec{E}$  у розглядуваному тілесному кулі  $\Omega \in [\Omega - d\Omega; \Omega + d\Omega]$ . Зауважимо, що  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ , рис. 8.3.

Враховуючи (8.30), розподіл Больцмана набуде вигляду у нових змінних  $(\theta, \varphi)$ :

$$dW(\theta, \varphi) = \text{const} \cdot e^{-\frac{p_l E \cos \theta}{kT}} \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (8.32)$$

Оскільки нові змінні  $(\theta, \varphi)$  є незалежними, а  $p_z = p_l \cos \theta$ , тобто є залежної лише від азимутальної змінної, тому розподіл Больцмана можна записати лише через цю змінну  $\theta$ , від якої безпосередньо залежить орієнтації дипольного моменту молекулу по відношенню до зовнішнього поля, тобто

$$dW(\theta) = \text{const} \cdot e^{-\frac{p_l E \cos \theta}{kT}} \sin \theta d\theta. \quad (8.33)$$

Отримана форма розподілу Больцмана, у розглядуваній нами моделі, уможлиблює відшукання середнього значення проекції електричного дипольного моменту полярної молекули на вісь  $Oz$  (на напрямок поля  $\vec{E}$ ):

$$\overline{p_z} = \text{const} \cdot \int_0^\pi p_z e^{-\frac{p_l E \cos \theta}{kT}} \sin \theta d\theta, \quad (8.34)$$

де  $p_z = p_l \cos \theta$ ,  $\text{const}$  – стала статистичного розподілу, що визначається з умови його нормування:

$$\int_0^\pi dW(\theta) = 1, \quad \text{const} = \frac{1}{\int_0^\pi e^{-\frac{p_l E \cos \theta}{kT}} \sin \theta d\theta}.$$

Отже,

$$\overline{p_z} = \frac{\int_0^\pi p_l \cos \theta e^{-\frac{p_l E \cos \theta}{kT}} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{-\frac{p_l E \cos \theta}{kT}} \sin \theta d\theta}, \quad (8.35)$$

Задача таким чином зводиться до обчислення інтегралів типу

$$I = \int_0^\pi e^{a \cos \theta} \sin \theta d\theta, \quad (8.36)$$

де  $a = \frac{p_l E}{kT}$ ;

$$I_1 = \frac{\partial I}{\partial a} = \int_0^\pi e^{a \cos \theta} \sin \theta \cos \theta d\theta, \quad (8.37)$$

тобто

$$\overline{p_z} = p_l \frac{I_1}{I}. \quad (8.38)$$

Інтеграл  $I$  обчислюється безпосередньо (8.36), шляхом заміни змінних, а саме, нехай  $t = a \cos \theta$ ,  $dt = -a \sin \theta$ , тоді

$$I = \int_0^\pi e^{a \cos \theta} \sin \theta d\theta = -\frac{1}{a} \int_{t_1}^{t_2} e^t dt = -\frac{1}{a} e^t \Big|_{t_1}^{t_2} = -\frac{1}{a} e^{a \cos \theta} \Big|_0^\pi = -\frac{1}{a} (e^{-a} - e^a) = \frac{2}{a} \operatorname{sha},$$

де  $\operatorname{sha} = \frac{e^a - e^{-a}}{2}$  – синус гіперболічний.

Для  $I_1$ , згідно (8.37), маємо

$$I_1 = \frac{\partial I}{\partial a} = \frac{\partial}{\partial a} \left( \frac{2}{a} \operatorname{sha} \right) = \frac{2}{a} \left( \operatorname{cha} - \frac{\operatorname{sha}}{a} \right),$$

де  $\operatorname{cha} = \frac{e^a + e^{-a}}{2}$  – косинус гіперболічний.

Підставимо отримані значення шуканих інтегралів  $I$  і  $I_1$  до формули (8.38):

$$\overline{p_z} = p_l \frac{\frac{2}{a} \left( \operatorname{cha} - \frac{\operatorname{sha}}{a} \right)}{\frac{2}{a} \operatorname{sha}} = p_l \left( \operatorname{ctha} - \frac{1}{a} \right) = p_l L(a), \quad (8.39)$$

де  $\operatorname{ctha} = \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}}$  – котангенс гіперболічний;  $L(a) = \operatorname{ctha} - \frac{1}{a}$  – функція Ланжевена.

Отже, електричний дипольний момент одиниці об'єму  $\vec{P}$  поляризованого полярного діелектрика, індукований зовнішнім електричним полем  $\vec{E}$ , визначатиметься:

$$P = n \overline{p_l}, \quad (8.40)$$

де  $n$  – кількість молекул в одиниці об'єму;  $\overline{p_l} = p_l L(a)$  – середнє значення дипольного моменту полярної молекули.

Для математичного дослідження функції типу  $P = n p_l L(a)$ , розглянемо окремі випадки:

1. Зовнішнє електричне поле  $\vec{E}$  слабе, а температура діелектрика відносно висока, тоді

$$p_l E \ll kT; \quad a = \frac{p_l E}{kT} \ll 1.$$

У слабких полях функція Ланжевена  $L(a) \approx a/3$ , тому згідно (8.39), визначаємо усереднене значення дипольного моменту полярної молекули у слабкому зовнішньому полі і за відносно високої температури:

$$\overline{p_z} = \frac{p_l a}{3},$$

а згідно (8.40), визначаємо величину вектора поляризації полярного діелектрика у слабкому електричному полі і за відносно високої температури:

$$P = np_l L(a) \approx \frac{np_l a}{3}, \quad (8.41)$$

З іншого боку згідно (8.6),  $\vec{P} = \chi \epsilon_0 \vec{E}$ , та її порівняння з (8.41) і з врахуванням заміни щодо  $a = \frac{p_l E}{kT}$  у (8.36), уможлиблює відшукування діелектричної сприйнятливості діелектрика:

$$\frac{np_l p_l E}{3 kT} = \chi \epsilon_0 E.$$

Отже,

$$\chi = \frac{np_l^2}{3\epsilon_0 kT},$$

звідки ми одержуємо *закон Кюри* для полярного діелектрика у слабких полях і відносно високих температур:

$$\chi T = \frac{np_l^2}{3\epsilon_0 k} = \text{const}, \quad (8.42)$$

Отже,  $\chi \sim 1/T$ , тобто *діелектрична сприйнятливість полярних діелектриків у слабких електричних полях є обернено пропорційною абсолютній температурі.*

Для поляризованість  $\alpha$  і діелектричною сприйнятливостю  $\chi$  існує співвідношення  $\chi = \alpha n$ , згідно (8.5), тому для *поляризованості* полярної молекули можна записати співвідношення, що враховує температурну залежність, згідно (8.42), а саме

$$\alpha = \frac{p_l^2}{3\epsilon_0 kT}. \quad (8.43)$$

2. Зовнішнє електричне поле  $\vec{E}$  сильне, а температура діелектрика порівняно низька, тоді

$$p_l E \gg kT; a = \frac{p_l E}{kT} \gg 1, \text{ тоді } \lim_{a \rightarrow \infty} L(a) = 1,$$

отже, згідно (8.39), визначаємо усереднене значення дипольного моменту полярної молекули у сильному зовнішньому електричному полі і за низької температури:

$$\overline{p_z} = p_l,$$

а згідно (8.40), визначаємо величину вектора поляризації полярного діелектрика у сильному електричному полі і за низької температури:

$$P = np_l = P_{\text{max}}. \quad (8.44)$$

Ця формула зображає *явище насичення* величини дипольного моменту

діелектрика у сильному електричному полі за низьких температур.

Графічне представлення обох розглянутих нами випадків зображено на рис. 8.4.

У випадку, коли одночасно проявляють себе обидва механізми поляризації діелектрика за рахунок наявності у діелектрику як неполярних так і полярних молекул, тоді у слабких електричних полях і порівняно високих температурах формула Клаузіуса-Моссотті (8.21) для неполярних діелектриків має враховувати поляризованість  $\alpha$  полярних діелектриків, згідно (8.43), і тоді у такому загальному випадку вона набуде наступного вигляду:

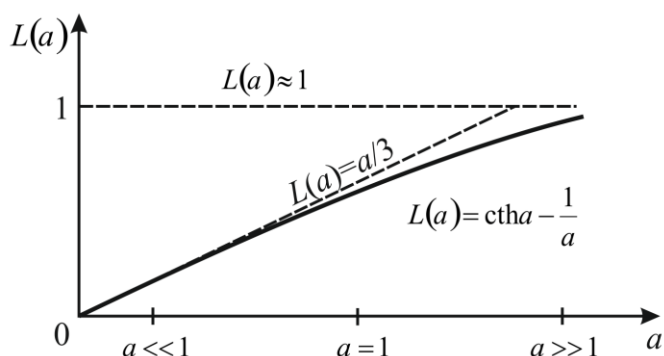


Рис. 8.4. Залежність функції Ланжевена від параметру  $a = p_l E / kT$ .

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{n}{3} \left( \alpha + \frac{p_l^2}{3\varepsilon_0 kT} \right). \quad (8.45)$$

Розвиваючи ідеї італійського вченого Оттавіано Фабріціо Мосотті (1847), Рудольф Юліус Емануель Клаузіус розробив теорію поляризації діелектриків (1879), на основі якої встановив співвідношення між діелектричною проникністю й поляризованістю, що враховував обидва механізми поляризації діелектриків, тому формули (8.21) і (8.45) називають на їх честь.

### 8.5. Діелектрики в змінних електричних полях. Пружно зв'язані електрони та їх вимушені коливання

Для діелектрика показник заломлення  $n_{\text{абс}}$  (абсолютний відносно вакууму) електромагнітної хвилі визначається із співвідношення:

$$n_{\text{абс}} = \sqrt{\varepsilon\mu},$$

де  $\varepsilon$  і  $\mu$  – діелектрична і магнітна проникності середовища відповідно.

У випадку газів  $\mu = 1$ , які не проявляють магнітних властивостей, поляризованість молекули, визначається згідно (8.9),

$$\alpha = \frac{\varepsilon - 1}{n},$$

і залежить від їх концентрації  $n$ , тому

$$n_{\text{абс}} = \sqrt{1 + n\alpha} \quad \text{або} \quad n_{\text{абс}}^2 = \varepsilon. \quad (8.46)$$

Цей результат добре узгоджується із експериментом для зовнішніх статичних полів і для полів, що повільно змінюються із часом.

Але для швидкозмінних електричних полів (наприклад, видиме світло),

показник заломлення  $n_{\text{абс}}$  залежить від частоти  $\omega$  електромагнітної хвилі:

$$n_{\text{абс}} = f(\omega). \quad (8.47)$$

Фізичне явище, яке пов'язане із залежністю показника заломлення середовища від частоти падаючої на нього електромагнітної хвилі називають *дисперсією електромагнітних хвиль*.

Дисперсія проявляє себе, наприклад, розкладом білого світла у спектр під час проходженні через призму чи дифракційні ґрати.

Для того, щоб пояснити явище дисперсії потрібно врахувати, що атоми діелектрика містять електрони, які виконують вимушені коливання у полі хвилі, внаслідок цих коливань електрони випромінюють вторинні хвилі.

В атомах у першому наближенні електрон зв'язаний із ядром квазіупругою силою, ця сила прагне повернути електрон у рівноважне положення і дорівнює

$$\vec{F} = -k\vec{r}, \quad (8.48)$$

де  $\vec{r}$  – зміщення електрона із положення рівноваги,  $k$  – коефіцієнт пружності.

Якщо на електрон діє окрім квазіупругої діє ще й дисипативна сила (тертя) її потрібно враховувати, тобто

$$\vec{F}_T = -\alpha\vec{v}, \quad (8.49)$$

де  $\vec{v}$  – швидкість руху електрона,  $\alpha$  – коефіцієнт тертя.

А також коли електрон перебуває під впливом електромагнітного поля  $\vec{E}$  з боку плоскої монохроматичної електромагнітної хвилі на нього теж діє сила

$$\vec{F}_e = -e\vec{E} = -e\vec{E}_0 e^{i\omega t}, \quad (8.50)$$

де  $-e$  - заряд електрона,  $\omega$  - частота випромінювання.

Отже, диференціальне рівняння руху електрона із урахуванням усіх діючих на нього сил (пружності, тертя та електричної сили) буде мати наступний вигляд:

$$m_e \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = -k\vec{r} - \alpha\vec{v} - e\vec{E}_0 e^{i\omega t}$$

або у ньютонівському представленні

$$\ddot{\vec{r}} + 2\beta\dot{\vec{r}} + \omega_0^2\vec{r} = -\frac{e}{m_e}\vec{E}_0 e^{i\omega t}, \quad (8.51)$$

де  $m_e$  – маса електрона;  $2\beta = \alpha/m_e$ ,  $\beta$  – коефіцієнт затухання коливального процесу;  $\omega_0^2 = k/m_e$  – власна частота коливань (що є найбільшою у процесі коливань).

Розв'язок  $\vec{r}(t)$  рівняння (8.51) складається з його загального і частинного розв'язків

$$\vec{r}(t) = \vec{r}_3(t) + \vec{r}_q(t),$$

де  $\vec{r}_3(t)$  – загальний розв'язок відповідного однорідного рівняння;  $\vec{r}_q(t)$  – частинний розв'язок відповідного неоднорідного рівняння.

З теорії коливань відомо, що загальний розв'язок рівняння (8.51) являє



собою розв'язок затухаючих коливань електрона:

$$\vec{r}_3(t) = \vec{a} e^{-\beta t} \cos(\sqrt{\omega_0^2 - \beta^2} t + \varphi_0),$$

де  $\vec{a}$  – амплітуда коливань;  $\varphi_0$  – початкова фаза коливань;  $\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \beta^2}$  – частота коливань, разом з цим  $\omega_0^2 > \beta^2$ .

Але упродовж деякого часу, більшого за  $\tau = 1/\beta$ , амплітуда  $\vec{a}$  затухаючих коливань зменшується практично до нуля і  $\vec{r}_3(t)$  можна знехтувати. Тоді шуканий нами розв'язок  $\vec{r}(t)$ , у такому наближенні, буде враховувати лише частинний розв'язок  $\vec{r}_q(t)$  відповідного неоднорідного рівняння:

$$\vec{r}(t) = \vec{r}_q(t) = \vec{A} e^{i\omega t} \quad (8.52)$$

і являє собою плоску монохроматичну хвилю сталої частоти  $\omega$  і незмінної із часом амплітуди  $\vec{A}$  коливань електрона.

Відшукаємо амплітуду коливань  $\vec{A}$ :

$$\begin{array}{l} \vec{r}(t) = \vec{A} e^{i\omega t} \\ \dot{\vec{r}}(t) = i\omega \vec{A} e^{i\omega t} \\ \ddot{\vec{r}}(t) = -\omega^2 \vec{A} e^{i\omega t} \end{array} \left| \begin{array}{l} \times \omega_0^2 \\ \times \beta^2 \\ \times 1 \end{array} \right.$$

і підставимо у (8.51):

$$\vec{A}(-\omega^2 + 2\beta i\omega + \omega_0^2) e^{i\omega t} = -\frac{e}{m_e} \vec{E}_0 e^{i\omega t}, \text{ або } \vec{A} = -\frac{e \vec{E}_0}{m_e(\omega_0^2 - \omega^2 + 2\beta i\omega)},$$

а шуканий нами розв'язок (8.52), матиме наступний вигляд

$$\vec{r}(t) = -\frac{e \vec{E}_0 e^{i\omega t}}{m_e(\omega_0^2 - \omega^2 + 2\beta i\omega)}, \text{ або } \vec{r}(t) = -\frac{e \vec{E}(t)}{m_e(\omega_0^2 - \omega^2 + 2\beta i\omega)}. \quad (8.53)$$

З розв'язку видно, під впливом змінного електричного поля  $\vec{E}(t)$  електрон зміщується на віддаль  $\vec{r}(t)$ . Якщо це так, тоді це зумовлює виникнення електричного дипольного моменту у атома  $\vec{q}_l = -e\vec{r}(t)$ , який згідно (8.3) дорівнюватиме  $\vec{p}_l = \alpha \varepsilon_0 \vec{E}$ , де  $\alpha$  – поляризованість діелектрика, тому у нашому випадку

$$\alpha = \frac{-e\vec{r}(t)}{\varepsilon_0 \vec{E}}, \quad (8.54)$$

або з урахуванням розв'язку (8.53),

$$\alpha = \frac{e^2}{m_e \varepsilon_0 (\omega_0^2 - \omega^2 + 2\beta i\omega)}. \quad (8.55)$$

Разом з тим, формула (8.9), уможливило відшукування діелектричної проникності діелектрика

$$\varepsilon_\omega = 1 + \alpha n = 1 + \frac{e^2 n}{m_e \varepsilon_0 (\omega_0^2 - \omega^2 + 2\beta i\omega)}, \quad (8.56)$$

що виявляється залежною від частоти  $\omega$  падаючої на діелектрик плоскої монохроматичної електромагнітної хвилі  $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$ . Отже, у такому випадку діелектрична проникність діелектрика у швидкозмінному електромагнітному полі є також комплексною величиною так само як і абсолютний показник заломлення діелектрика, який виявляється теж залежним від частоти хвилі. Якщо врахувати (8.46), тоді

$$n_{\omega}^2 = \epsilon_{\omega} = 1 + \frac{e^2 n}{m_e \epsilon_0 (\omega_0^2 - \omega^2 + 2\beta i \omega)}, \quad (8.57)$$

де  $n_{\omega}$  – абсолютний показник заломлення діелектрика, а  $n$  – концентрація молекул діелектрика. Очевидно, що  $n_{\omega}$  можна подати у вигляді дійсної  $n_d$  і уявної  $\delta$  його частин  $n_{\omega} = n_d + i\delta$ , тоді

$$n_{\omega}^2 = n_d^2 - \delta^2 + 2in_d \delta. \quad (8.58)$$

Порівнюючи вирази (8.46) і (8.47), одержимо

$$n_d^2 - \delta^2 = 1 + \frac{e^2 n}{m_e \epsilon_0} \cdot \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\beta^2 \omega^2}, \quad \text{де } 2n_d \delta = \frac{e^2 n}{m_e \epsilon_0} \cdot \frac{2\beta \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\beta^2 \omega^2}.$$

Як і для випадку повідного середовища, дійсна частина комплексного показника заломлення  $n_d$  є залежною від частоти  $\omega$  і визначає явище дисперсії світла. Уявна частина  $\delta$  є мірою поглинання електромагнітної хвилі. Природно поставити запитання – у чому причина зменшення енергії хвиль, адже струму провідності немає, діелектрик – ідеальний. Причина поглинання наявність дисипативних сил, що діють на електрони діелектрика.

*Запитання для самоперевірки:*

1. Які речовини називають діелектриками? Наведіть приклади таких речовин.
2. Що є носіями заряду у діелектриках і що уможливорює їх рух?
3. Що називають електричною міцністю діелектрика?
4. Який фізичний процес у діелектриках називають шнуруванням струму?
5. Який фізичний процес називають електричною поляризацією діелектрика, як його описати кількісно? Що спричинює поляризацію діелектрика?
6. Які механізми поляризації діелектриків існують?
7. Чим відрізняються між собою полярні молекули від неполярних? І як їх властивості впливають на поділ діелектриків на полярні і неполярні?
8. Що називають молекулярною електричною сприйнятливістю діелектрика, а що діелектричною сприйнятливістю діелектрика? Чим ці поняття між собою різняться?
9. Надайте класифікацію основних видів поляризації твердих тіл.
10. Що описує у діелектриках формула Лоренц-Лоренца?
11. Який фізичний параметр називають рефракцією? Чим відрізняються між собою питома і атомна рефракції?
12. У чому полягає фізичний зміст закону Кюрі ля неполярного діелектрика?
13. Що описує у діелектриках формула Клаузіуса-Моссотті?
14. Як визначається абсолютний показник заломлення діелектрика у статичному зовнішньому електричному полі, а як у швидкозмінному?
15. Чим різняться нормальна і аномальна дисперсії електромагнітних хвиль?

## 9. КІНЕТИЧНІ ЯВИЩА В КРИСТАЛАХ

9.1. Закон Відемана-Франца. Стала Лоренца.

9.2. Термоелектричні явища. Об'ємна термо-ЕРС в однорідних напівпровідниках. Прямий та обернений термоелектричні ефекти. Термоелементи.

9.3. Гальваномагнітні явища. Ефект Холла у напівпровідниках та його практичне використання.

### 9.1. Закон Відемана-Франца. Стала Лоренца

За наявності градієнта температури під дією електричного поля  $\vec{E}$  електронний газ у твердому тілі переносить і теплоту. Між електропровідністю твердих тіл і їх електронною теплопровідністю має існувати зв'язок. Вперше він був встановлений експериментально Г. Відеманом і П. Францем та теоретично обґрунтований Л. Лоренцем для металів. Було показано, що відношення теплопровідності металів  $K$  [Вт·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>] до їх електропровідності  $\sigma$  [Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>] пропорціональне абсолютній температурі  $T$ :

$$\frac{K}{\sigma} = LT, \quad (9.1)$$

де  $L$  – стала Лоренца. Співвідношення (9.1) відображає зміст закону Відемана-Франца або Відемана-Франца-Лоренца.

Зв'язок між теплопровідністю і електропровідністю зумовлений тим, що головний внесок у ці процеси у металах дають одні й ті ж механізми розсіяння електронів провідності. Закон Відемана-Франца загалом справедливий за високих і низьких температур, але може бути неточним за проміжних температур.

Закон Відемана-Франца легко одержати, використовуючи формули з електронної теорії металів для означення теплопровідності металів  $K$  і їх електропровідності  $\sigma$ :

$$K = \frac{\pi^3}{3} \frac{n_e k^2}{m_e} \tau_F T, \quad (9.2)$$

$$\sigma = \frac{e^2 n_e}{m_e} \tau_F, \quad (9.3)$$

де  $e$ ,  $m_e$ ,  $n_e$ ,  $\tau_F$  – заряд, маса, концентрація, час вільного пробігу електрона провідності відповідно;  $\lambda_F = v_F \tau_F$ , де  $\lambda_F$  і  $v_F$  – довжина вільного пробігу і швидкість руху електрона;  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  [Дж·К<sup>-1</sup>] – стала Больцмана.

Поділивши (9.2) і (9.3) почленно, отримаємо іншу форму представлення закону Відемана-Франца:

$$\frac{K}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k}{e} \right)^2 T. \quad (9.4)$$

Порівнюючи праві частини рівнянь (9.1) і (9.4), отримаємо значення сталої Лоренца

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k}{e} \right)^2 = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}. \quad (9.5)$$

Теоретично стала Лоренца однакова для всіх металів, однак на практиці її значення все ж дещо відрізняється. У табл. 9.1 наведені експериментальні значення  $L$  для ряду чистих металів за  $0^\circ\text{C}$ . Можна зробити висновок, що теоретичне значення добре узгоджується з експериментальними.

Таблиця 9.1.

Експериментальні значення сталої Лоренца

Елемент	Ag	Au	Cd	Cu	Ir	Mo	Pb
$10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}$	2,31	2,35	2,42	2,23	2,49	2,61	2,47

У напівпровідниках з невідродженим електронним газом теплопровідність не є чисто електронною. Значну долю складає граткова теплопровідність. Проте і тут електронна складова напівпровідника підкоряються закону Відемана-Франца з тією різницею, що стала Лоренца для нього дорівнює  $L = 2(k/e)^2$ .

## 9.2. Термоелектричні явища. Об'ємна термо-ЕРС в однорідних напівпровідниках. Прямий та обернений термоелектричні ефекти. Термоелементи

До термоелектричних явищ відносять *ефекти Зеебека, Пельтьє і Томсона*.

Томас Зеебек (1821) випадково встановив, що у колі, що складається із двох різнорідних провідників 1 і 2, сполучених кінцями так, що вони утворюють два контакти, виникає електрорушійна сила  $\mathcal{E}_T$ , якщо контакти цих провідників А і В мають різні температури  $T_1$  і  $T_2$ , рис. 9.1. Такий найпростіший випадок електричного кола, що складається із двох різних матеріалів зветься *термоелементом* або *термопарою*.

Електрорушійну силу  $\mathcal{E}_T$ , що виникає у термопарі за наявності градієнта температур називають

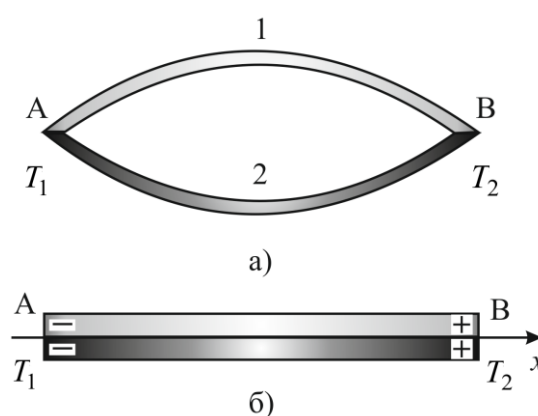


Рис. 9.1. Схематичне зображення термопари: а – з'єднання двох різнорідних провідників; б – переріз двох контактів із позначенням напрямку струму від (+) до (-), коли  $T_2 > T_1$ .

термоелектрорушійною силою (термо-ЕРС). А сам ефект виникнення електрорушійної сили між двома контактами різнорідних провідників, які перебувають за різної температури називають *ефектом Зеєбека*.

Експериментально встановлено, що у відносно вузькому інтервалі температур термо-ЕРС, яка виникає між контактами А і В, залежить від роду провідників контактів та від різниці температури між контактами:

$$\varepsilon_T = f(T_2) - f(T_1), \quad (9.6)$$

де  $T_1 < T_2$ .

Похідну від функції  $f(T)$  називають *диференціальною* або *питомою* термо-ЕРС

$$\alpha = \frac{\partial \varepsilon_T}{\partial T}, \quad (9.7)$$

вона є *коефіцієнтом термоелектрорушійної сили контакту*. *Коефіцієнт термоелектрорушійної сили контакту* можна подати у вигляді різниці двох величин, які характеризують матеріал провідника:

$$\alpha_{12} = \alpha_1 - \alpha_2,$$

коефіцієнти  $\alpha_1$  і  $\alpha_2$  називають *коефіцієнтами Зеєбека* або *коефіцієнтами терморушійної сили речовини*. Загалом ці коефіцієнти залежать від температури, й навіть можуть змінювати знак під час її зміни.

Математично, ефект Зеєбека з урахуванням коефіцієнту термоелектрорушійної сили контакту може бути записаний наступним чином:

$$\varepsilon_T = \alpha_{12}(T_2 - T_1). \quad (9.8)$$

Властивість металів, іменоване термо-ЕРС, є досить чутливим до найменшої зміни складу або фізичного стану металів, але з теоретичної точки зору ми не можемо передбачити залежність цієї властивості від вказаних факторів та зрозуміти отримані експериментально результати. Вимірювання термо-ЕРС у термопарах, які використовують для вимірювання температури, має значний практичний інтерес, але окрім цього практичне використання розглядуваної властивості металів не просувається через спірність отриманих результатів.

Довгий час ефект Зеєбека використовувався лише у вимірювальних пристроях. Поміщаючи один спай у термостат, підтримуючи сталу температуру, а інший – у досліджуване середовище, за величиною термо-ЕРС визначають температуру середовища.

З відкриттям напівпровідників виявилось можливим використовувати ефект Зеєбека для прямого перетворення теплової енергії в електричну. Такі пристосування називають *електротермогенераторами*. А окремі елементи цих пристосувань – *термоелементами*. Коефіцієнт корисної дії найпотужніших сучасних термоелементів не перевищує 8 %.

Проаналізуємо природу виникнення термо-ЕРС у металевому дроті. Якщо нагріти один кінець металевого дроту, електрони, що перебувають на рівні

Фермі, піднімуться на більш високі енергетичні рівні. Разом з цим утворюється різниця вільних енергій між гарячим і холодним кінцями дроту. Ця різниця вільних енергій не завжди спрямована у бік, що сприятиме руху електронів від гарячого до холодного кінців металу. Якщо ми спробуємо виміряти різницю потенціалів на кінцях дроту за допомогою вольтметра із великим внутрішнім опором, то виявиться, що провідні провідники вольтметра термічно зрівноважаться із кінцями металевого дроту, і ми зможемо тільки виміряти різницю потенціалів між дротом і підвідними провідниками вольтметра. Слід зазначити, що зазвичай вимірюється різниця потенціалів, проте можливе абсолютне вимірювання термо-ЕРС.

Електричне поле  $\vec{E}$  уздовж провідника, за наявності градієнта температури, у загальному випадку може бути записаним наступним чином:

$$\vec{E}_T = \alpha \frac{dT}{dx}, \quad (9.9)$$

де  $dT/dx$  – градієнт температури у провіднику,  $\alpha$  – коефіцієнт термо-ЕРС (коефіцієнт Зеєбека). Для отримання абсолютних значень коефіцієнта  $\alpha$  вимірюють термо-ЕРС еталонного зразка по відношенню до надпровідного металу, у якого коефіцієнт термо-ЕРС дорівнює нулю. Усі наступні вимірювання є абсолютними, оскільки визначаються відносно еталонного зразка. У загальному випадку  $\alpha$  має значення порядку 1 мкВ/К.

Загальний теоретичний вираз для  $\alpha$  має наступний вигляд:

$$\alpha = -\frac{\pi^2 k^2 T}{3 e} \left[ \frac{\partial \ln \lambda + \partial \ln S_F}{\partial E} \right]_{E=E_F}, \quad (9.10)$$

де  $\lambda$  – довжина вільного пробігу електрона;  $S_F$  – площа поверхні Фермі. У звичайному випадку можна очікувати, що термодинамічний потенціал буде створювати електричний струм від гарячого ділянки дроту до холодної ( $\alpha$  від'ємний), оскільки середня довжина вільного пробігу електронів збільшується зі збільшенням енергії (оскільки у цьому випадку більш утруднено розсіяння електронів) так само, як і площа поверхні Фермі. Таким чином, обидва доданки у рівнянні (9.10) будуть додатними і  $\alpha$  від'ємним. Але якщо поверхня Фермі контактує із зоною Брілюена, тоді площа поверхні із збільшенням енергії буде зменшуватись, оскільки на площі контакту не розміщується ніяких станів із високою енергією і вона не має враховуватись. Для прикладу розглянемо наступну модель: Уявімо собі гумову кулю, що розширюється і розміщена у ящику із жорсткими стінками, що має форму кубу із довжиною ребра  $a$ . Площа поверхні кулі дорівнює  $4\pi r^2$  доти, доки радіус кулі не буде дорівнювати  $a/2$ . Після цього площа поверхні кулі буде зменшуватись, якщо виключити з неї площу контакту. У кінцевому випадку куля перетвориться у куб, і в цьому випадку площа кульової поверхні буде дорівнювати нулю, а зона Брілюена буде заповненою. Другий доданок у дужках рівняння (9.10) буде у цьому випадку від'ємним: знак коефіцієнта  $\alpha$  може бути або від'ємним, або додатним в

залежності від відносної величини обох членів. Пояснити, чому зменшення площі поверхні Фермі із збільшенням енергії викликає зміну напрямку струму, можна наступним чином: у цьому випадку кількість можливих енергетичних станів зменшується і певна кількість електронів має шукати енергетичні стани із більш високою енергією, на яких вони могли б перебувати. Оскільки ми розглядаємо дрейфову швидкість руху електронів, вони мають неперервно розсіюватись, щоб зайняти усі можливі стани на поверхні Фермі. Ці два припущення схематично зображені на рис. 9.2 для випадку кульової поверхні Фермі, що перебуває усередині кубічної зони Брілюена.

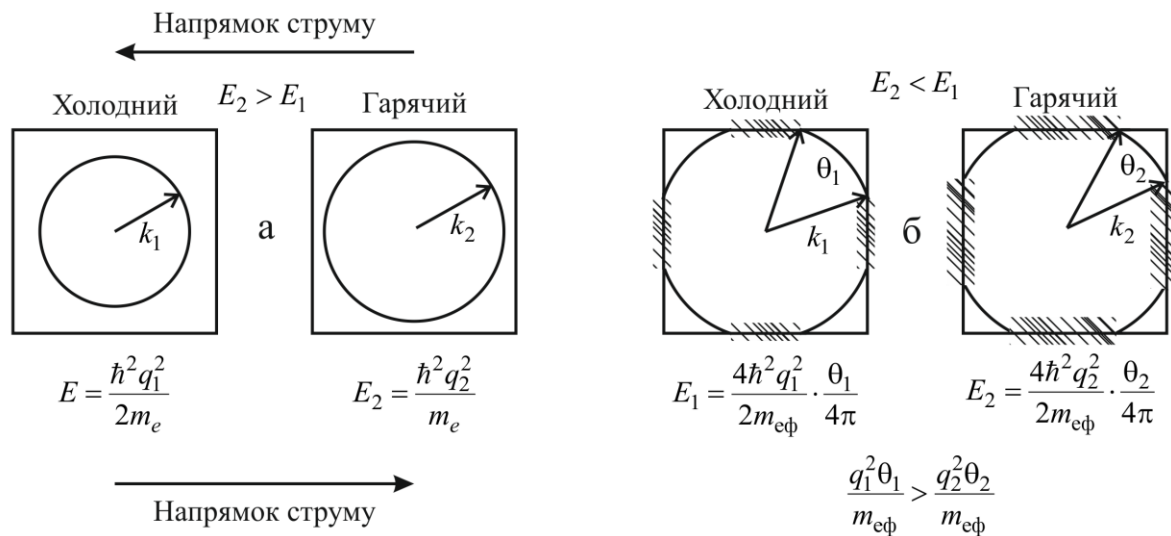


Рис. 9.2. а – сферична поверхня Фермі всередині кубічної зони Брілюена при двох значеннях температури. Енергія електрона на рівні Фермі у гарячому металі більша, ніж у холодному, і це зумовлює потік електронів від гарячої ділянки метала до холодної, коли ці ділянки контактують; б – площа контакту поверхні Фермі із зоною Брілюена у гарячому металі більша, ніж у холодному. Повна енергія електронів на рівні Фермі більша у холодного метала, ніж у гарячого, тому потік електронів з енергією, що відповідає рівню Фермі, спрямований від холодної ділянки металу до гарячої. Заштрихованими є вже недоступні стани, розташовані нижче рівня Фермі.

На рис. 9.2 а поверхня Фермі не контактує із зоною Брілюена, і електрони на гарячому кінці металевого дроту термічно збуджені і мають хвильові числа приблизно рівні  $q_2$ . Оскільки енергія у даному випадку просто дорівнює площі поверхні ( $E = \hbar^2 q^2 / 2m_e$ ), гарячий метал буде володіти більшою енергією, ніж холодний, і електрони будуть рухатись у бік менших енергій, тобто від гарячої ділянки до холодної, якщо обидві ділянки контактують ( $\alpha$  від'ємний). На рис. 9.2 б поверхня Фермі контактує із межею зони Брілюена, і до контактної площі входять заповнені рівні, розташовані нижче поверхні Фермі. У цьому випадку енергія визначається доступною площею поверхні і є більшою у холодного металу, тому електрони на рівні Фермі будуть переходити від холодної ділянки металу до гарячої. Це не означає, що повна енергія гарячого металу менша, ніж повна енергія холодного металу. Це означає лише те, що у

гарячому металі більша кількість електронів перебуває на поверхні Фермі нижче рівня Фермі (контактна площа у зоні Брілюена) і тому не бере участі у провідності метала.

У міді, срібла і золота коефіцієнт  $\alpha$  має додатні значення, що узгоджується із уявленнями про поверхні Фермі цих металів, що контактують із гранями (111) зони Брілюена. Проте додатня величина коефіцієнту  $\alpha$  у літію викликає подив, оскільки «іноді» припускають, що у літію поверхня Фермі не перебуває у контакті із зоною Брілюена. Наведемо деякі найбільш характерні абсолютні значення коефіцієнту  $\alpha$  термоелектрорушійної сили за  $0^\circ\text{C}$ , табл. 8.1.

Таблиця 8.1

Значення коефіцієнту Зеєбека деяких хімічних елементів за  $0^\circ\text{C}$ 

Елемент	$\alpha$ , мкВ/К	Елемент	$\alpha$ , мкВ/К	Елемент	$\alpha$ , мкВ/К	Елемент	$\alpha$ , мкВ/К
Li	+13,2	Cu	+1,5	Ni	-16,8	Mg	-1,3
Na	-5,4	Ag	+1,3	Pd	-6,2	Cd	+1,8
K	-12,5	Au	+1,7	Pt	-4	Zn	+1,8
		Al	-1,6	Pb	-1,2		

Проте робити будь-які висновки по співвідношення між наведеними значеннями коефіцієнту  $\alpha$  і формою поверхні Фермі зарано. Температурні залежності коефіцієнту  $\alpha$ , а також залежність його від вмісту у металі домішок та легованих елементів досить випадкові. Наприклад, коефіцієнти  $\alpha$  платини і міді за низьких температур у дійсності змінюють знак.

Рівняння (9.10) справджується лише за температур  $T \gg \theta_D$ , де  $\theta_D$  – *характеристична температура Дебая* у фоновій моделі твердого тіла під час теоретичних спроб Дебая статистично обґрунтувати залежність теплоємності твердих тіл від температури (п. 4.3). За низьких температур набуває більшого значення інший *ефект*, пов'язаний із *захопленням електронів фононами*. Завжди має місце рух фононів від гарячого кінця металевої дротини до холодного. Фонони у процесі свого руху можуть захоплювати за собою електрони. У загальних рисах це явище можна уявити собі, уявивши, що вздовж дротини рухається одиничний фонон. Усі атоми послідовно зміщуються у напрямку руху теплової хвилі, і, оскільки переносники струму електрони зв'язані з атомами, вони мають рухатись разом з ними. Цей ефект викликає додаткову від'ємну складову термоелектрорушійної сили за рахунок захоплення фононами  $\alpha_L$  до величини коефіцієнту  $\alpha$ . Її величина приблизно дорівнює:

$$\alpha_L \approx -\frac{k}{e} \cdot \frac{1}{n_0} \frac{4\pi^4}{5} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3, \text{ коли } T < \theta_D;$$

$$\alpha_L \approx -\frac{k}{e} \cdot \frac{1}{n_0}, \text{ коли } T > \theta_D,$$



де  $n_0$  – кількість електронів провідності, що припадає на один атом. Існування цього ефекту може пояснити причину зміни знака  $\alpha$  у міді за низьких температур.

Слід зазначити, що існує велика кількість варіацій цих ефектів, але виконати їх детальні кількісні теоретичні розрахунки з якою-небудь прийнятною точністю досить проблематично.

В основному виділяють три причини виникнення термо-ЕРС: утворення напрямленого потоку носіїв у провіднику за наявності градієнту температур – об’ємна термо-ЕРС; зміна положення рівня Фермі зі зміною температури – контактна термо-ЕРС; захоплення електронів фононами.

Розглянемо сутність *об’ємної термо-ЕРС*. Нехай на кінцях однорідного провідника АВ, рис. 9.1 б, підтримується різниця температур  $(T_2 - T_1)$ , так, щоб у напрямку від В до А ( $\vec{x}$ ) існував градієнт температури  $\partial T / \partial \vec{x}$ . Носії струму, які розташовані на провідному кінці із більшою температурою  $T_2$ , володіють більшою тепловою енергією і більшою швидкістю руху у порівнянні із носіями провідного кінця із нижчою температурою  $T_1$ . Тому у напрямку від гарячого до холодного кінця виникне потік носіїв струму, що уможливорює утворення електричного поля, «заряджання провідника». Якщо носіями є електрони, то на холодному кінці буде накопичуватись від’ємний заряд, а на гарячому додатній. Між ними виникне різниця потенціалів  $U_0$ , яка і є *об’ємною складовою термо-ЕРС*.

У диференціальній формі термо-ЕРС, що відповідає цій складовій, визначається за формулою

$$\alpha_0 = \frac{\partial U_0}{\partial T}. \quad (9.11)$$

Наближену оцінку  $\alpha_0$  можна дати таким чином. З точки зору електронної теорії електронний газ створює у провіднику тиск

$$p = \frac{2}{3} n \bar{E}_k, \quad (9.12)$$

де  $\bar{E}_k$  – середня кінетична енергія електронів у провіднику,  $n$  – їх концентрація.

Наявність градієнту температури викликає перепад тиску. Для зрівноваження перепаду тиску у провіднику має виникнути поле напруженості  $\vec{E}$ , що задовольняє наступній умові:

$$q \vec{E}_x n = \frac{\partial p}{\partial \vec{x}} = \frac{\partial p}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \vec{x}}, \quad (9.13)$$

де  $q$  – електричний заряд носія заряду.

Зв’язок між напруженістю електричного поля  $\vec{E}_x$  і напругою  $U_0$  встановлюється співвідношенням:

$$dU_0 = \vec{E}_x d\vec{x}. \quad (9.14)$$

Урахування формул (9.11), (9.113) і (9.14) уможливило відшукування коефіцієнту об'ємної електрорушійної сили:

$$\alpha_o = \frac{\partial U_o}{\partial T} = \frac{\vec{E}_x \partial \vec{x}}{\partial T} = \frac{1}{qn} \frac{\partial p}{\partial T}. \quad (9.15)$$

В електронному провіднику електричний струм, спричинений об'ємною термо-ЕРС, напрямлений від гарячого кінця до холодного. Проте з цього правила можливі виключення, які розглядатимуться далі.

У невиродженому напівпровіднику  $\bar{E}_k = 3/2kT$  як для одноатомної молекули ідеального газу, тому тиск електронного газу визначатиметься згідно (9.12). Помноживши цей вираз на  $1/nq$ , і диференціюючи його за температурою  $T$ , одержимо:

$$\alpha_o = \frac{1}{qn} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{2}{3} n \bar{E}_k \right) = \frac{1}{qn} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{2}{3} n \frac{3}{2} kT \right) = \frac{k}{qn} \frac{\partial}{\partial T} (nT) = \frac{k}{qn} \left[ n \frac{\partial T}{\partial T} + T \frac{\partial n}{\partial T} \right] = \frac{k}{q} \left[ 1 + Tn \frac{\partial n}{\partial T} \right]$$

або

$$\alpha_o = \frac{k}{q} \left[ 1 + T \frac{\partial \ln n}{\partial T} \right]. \quad (9.16)$$

*Контактна термо-ЕРС.* В електронних провідниках із збільшенням температури рівень Фермі зміщується униз за енергетичною шкалою. Тому для більш холодного кінця однорідного електронного провідника рівень Фермі має вище розташовування, ніж для гарячого. *Наявність такої різниці між рівнями Фермі викликає виникнення контактної різниці потенціалів  $U_k$  між холодним і гарячим кінцями провідників:*

$$dU_k = \frac{1}{q} \frac{\partial \mu}{\partial T} dT. \quad (9.17)$$

Це і є *контактна складова термо-ЕРС*. Диференціальна термо-ЕРС, що відповідає цій складовій, дорівнює:

$$\alpha_k = -\frac{1}{q} \frac{\partial \mu}{\partial T}, \quad (9.18)$$

де  $\mu$  – хімічний потенціал.

Результуюча диференціальна термо-ЕРС, з урахуванням обох складових – об'ємної і контактної, визначатиметься із урахуванням (9.15) і (9.18) як

$$\alpha = \alpha_o + \alpha_k = \frac{1}{nq} \frac{\partial p}{\partial T} - \frac{1}{q} \frac{\partial \mu}{\partial T}. \quad (9.19)$$

*Хімічний потенціал у невиродженому електронному напівпровіднику визначається за допомогою квантової статистики, що дає:*

$$\mu_n = kT \ln \frac{nh^3}{2(2\pi m_n kT)^{3/2}}. \quad (9.20)$$

Помноживши (9.20) на  $-1/q$ , і диференціюючи його за температурою  $T$ ,

одержимо:

$$\alpha_k = \frac{k}{q} \left[ \frac{3}{2} - \frac{\mu_n}{kT} - T \frac{\partial \ln n}{\partial T} \right]. \quad (9.21)$$

Отже, результуюча диференціальна термо-ЕРС для невідродженого електронного напівпровідника, з урахуванням обох складових – об'ємної і контактної, визначатиметься із урахуванням (9.16) і (9.21) як

$$\alpha_n = \alpha_o + \alpha_k = \frac{k}{q} \left[ \frac{5}{2} - \frac{\mu_n}{kT} \right] = -\frac{k}{q} \left[ \ln \frac{nh^3}{2(2\pi m_n kT)^{3/2}} - \frac{5}{2} \right]. \quad (9.22)$$

Знак мінус у правій частині поставлено у відповідності з прийнятою полярністю термо-ЕРС.

Для діркового напівпровідника:

$$\alpha_p = +\frac{k}{q} \left[ \ln \frac{nh^3}{2(2\pi m_n kT)^{3/2}} - \frac{5}{2} \right]. \quad (9.23)$$

Для напівпровідників із *мішаною провідністю*, де струм одночасно переноситься електронами і дірками, термо-ЕРС визначається співвідношенням:

$$\alpha_{np} = \frac{\alpha_p r u_p - \alpha_n n u_n}{r u_p + u_n n}, \quad (9.24)$$

де  $n$ ,  $p$ ,  $u_n$ ,  $u_p$  – концентрації і рухливості для носіїв заряду  $n$  і  $p$  типів відповідно. Із співвідношення видно, що за однакової концентрації і рухливості електронів і дірок термо-ЕРС напівпровідників із змішаним типом провідністю може виявитись дуже малою і навіть рівною нулю.

Складемо електричне коло, до якого входять різнорідні провідники 1 і 2, рис. 9.3. У місцях контакту А і В, як і будь-яких інших ділянках кола, виділяється джоулеве тепло. У місцях з'єднання однакових за хімічним складом провідників ця теплота є однаковою, і у цьому випадку контакт нічим не відрізняється від будь-якої іншої ділянки кола. У місцях контакту різнорідних провідників окрім джоулевої теплоти виділяється або поглинається (у залежності від напрямку струму) додаткова теплота, яка у першому випадку викликає нагрівання, а у другому – охолодження контакту. Це явище було відкрите уперше Жаном Шарлем Атанасом Пельтьє (1834) і називається *ефектом Пельтьє*, додаткова теплота, що виділяється чи поглинається у контакті – теплотою Пельтьє  $Q_n$ .

Ефект Пельтьє досліджував експериментально у 1838 році Ленц. Він помістив краплину води у заглиблення біля контакту різнорідних провідників –

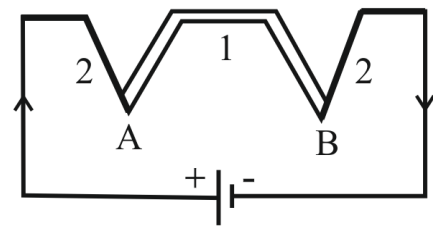


Рис. 9.3. Електричне коло з двох різнорідних провідників 1 і 2; А і В – позначення місця їх контакту.

вісмуту і сурми. Під час проходження електричного струму в одному напрямку краплина води перетворювалась на лід, коли ж напрямок струму змінювали – лід танув, що дозволило встановити, що у залежності від напрямку струму у приконтатному елементі окрім джоулевого тепла виділяється або поглинається *теплота Пельтьє*. Як показав експеримент, теплота Пельтьє є пропорційною силі струму  $I$  і часу  $t$  його протікання через контакт:

$$Q_n = Pit. \quad (9.25)$$

Коефіцієнт пропорційності  $P$  називають *коефіцієнтом Пельтьє*. Його величина залежить від природи приконтатних провідників і їх температури.

Ефект Пельтьє більш помітний у напівпровідників, ця властивість використовується в елементах Пельтьє.

Причина виникнення явища Пельтьє полягає у наступному. У місці контакту двох речовин має місце контактна різниця потенціалів, яка створює внутрішнє контактне поле. Якщо через контакт тече електричний струм, то це поле або сприяє проходженню струму або перешкоджає. Якщо струм тече у напрямку проти контактного поля, тоді зовнішнє джерело має витратити додаткову енергію, яка і виділяється у контакті, що зумовлює його нагрівання. Якщо ж струм тече уздовж напрямку контактного поля, тоді він може підтримуватись цим полем, яке і виконує роботу з переміщення зарядів. Необхідна для цього енергія відбирається у речовини, що зумовлює охолодження у місці контакту.

Під час протікання через *термоелектричний модуль (елемент Пельтьє)* постійного електричного струму виникає різниця температур між його кінцями: одна пластина (холодна) охолоджується, а інша (гаряча) нагрівається. По суті елемент Пельтьє є своєрідним тепловим насосом. Під час використання термоелемента Пельтьє необхідно забезпечити ефективний відвід тепла від його гарячого кінця, наприклад, за допомогою повітряного радіатора або водяного теплообмінника (водоблоку). Разом з тим необхідно враховувати, що відводити прийдеться не лише «перекачану» теплоту, але й додатково надану (приблизно 50%) самим елементом. Якщо підтримувати температуру гарячого кінця елемента на рівні температури оточуючого середовища, то на холодному кінці можна отримати температуру, яка буде на кілька десятків градусів нижчою. У високоякісних серійних термоелектричних модулях відомих виробників різниця температур може сягати 74 градуса на одному каскаді. Модуль є оборотним, тобто за умов зміни полярності постійного струму гаряча і холодна пластини міняються місцями.

Широко застосовується явище Пельтьє, наприклад, в охолоджуючих приладах – домашніх холодильниках тощо. Передбачають застосовувати у майбутньому для нагрівання взимку і охолодження влітку приміщень.

Між ефектами Пельтьє і Зеєбека існує безпосередній зв'язок. Ефект Пельтьє виявляється «оберненим» ефекту Зеєбека.

Різниця температур викликає у колі, що складається із різнорідних

провідників, електричний струм, а струм, що протікає через таке коло, викликає різницю температур. Кількісно цей зв'язок був встановленим Уільямом Томсоном, який створив термодинамічну теорію термоелектричних явищ і передбачив явище перенесення тепла електричним струмом (1856):

$$\alpha = \frac{P}{T}. \quad (9.26)$$

Ефект Пельтьє виникає внаслідок різниці середніх енергій електронів провідності у різнорідних матеріалах, приведених у контакт. Для прикладу розглянемо контакт металу з невідродженим напівпровідником  $n$ -типу. Після встановлення рівноваги рівні Фермі в них розташуються на однаковій висоті, рис. 9.4. Провідність металу спричиняють лише електрони, розташовані поблизу рівня Фермі, середня енергія яких практично дорівнює енергії Фермі. Позначимо середню енергію електронів провідності як  $\bar{E}_n$ . Вона значно відрізняється від середньої теплової енергії електронів, оскільки внесок швидких електронів у створення електричного струму вищий, ніж повільних.

Розрахунок для невідродженого електронного газу показує, що:

$$\bar{E}_n = (r + 2)kT. \quad (9.27)$$

де  $r$  – показник степені у співвідношенні  $\lambda \sim E^r$ , а  $\lambda$  – довжина вільного пробігу електронів провідності. Припустімо, що під час протікання струму електрони переходять із напівпровідника у метал. Із рис. 9.4 видно, що кожний такий електрон переносить надлишкову енергію, що дорівнює:

$$\Delta E = \bar{E}_n + (-\mu_n). \quad (9.28)$$

Ця енергія виділяється як тепла поблизу контакту і є теплотою Пельтьє. Якщо напрямок струму протилежний, електрони провідності, переходячи із металу у напівпровідник, поглинають енергію, охолоджуючи контакт.

Розділивши  $\Delta E$  у (9.28) на заряд електрона провідності ( $-q$ ), одержимо коефіцієнт Пельтьє:

$$P_{Mn} = -\frac{\Delta E}{q} = -\frac{1}{q}|\bar{E}_n - \mu_n|. \quad (9.29)$$

Підставимо в одержаний вираз хімічний потенціал  $\mu$ , згідно (9.20), і середню енергію електронів провідності  $\bar{E}_n$  невідродженого електронного газу, згідно (9.28),

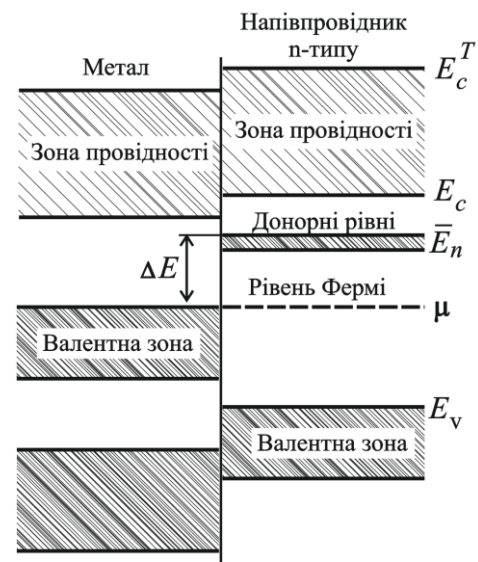


Рис. 9.4. Зонна модель контакту металу з невідродженим напівпровідником  $n$ -типу.

$$P_{Mn} = -\frac{kT}{q} \left[ (r+2) - \ln \frac{nh^3}{2(2\pi m_n kT)^{3/2}} \right]. \quad (9.30)$$

Аналогічно для контакту метал-напівпровідник  $p$ -типу:

$$P_{Mp} = \frac{kT}{q} \left[ (r+2) - \ln \frac{ph^3}{2(2\pi m_n kT)^{3/2}} \right]. \quad (9.31)$$

Для контакту двох металів коефіцієнт Пельтьє можна визначити, використавши формулу (9.26), тобто

$$P_{1,2} = (\alpha_1 - \alpha_2)T. \quad (9.32)$$

Теоретичний вираз для  $\alpha$ , що ґрунтується на рівнянні (9.10), для невідродженого електронного газу має наступний вигляд:

$$\alpha_n = -\frac{\pi^2 k^2 T}{3e} (1+r) \frac{1}{E_F}, \quad (9.33)$$

де  $q = -e$  - заряд електрона провідності, тоді

$$P_{1,2} = -\frac{\pi^2 k^2 T^2}{3e} (1+r) \left( \frac{1}{E_{F1}} - \frac{1}{E_{F2}} \right). \quad (9.34)$$

*Ефект Томсона.* Суть ефекту полягає у тому, що у однорідному провіднику нерівномірно нагрітому, уздовж якого тече постійний електричний струм додатково до теплоти, що виділяється згідно закону Джоуля-Ленца, в об'ємі провідника буде виділятися чи поглинатися додаткова теплота Томсона в залежності від напрямку струму. Нехай через однорідний провідник АВ, рис. 9.5, вздовж якого існує градієнт температури  $dT/dx$ , тече струм  $I$ .

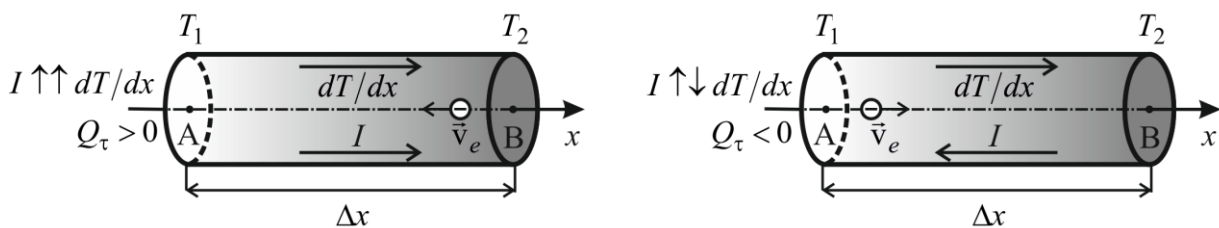


Рис. 9.5. Виникнення ефекту Томсона: а – виділення теплоти при співнаправлених напрямках струму і градієнта температур; б – поглинання тепла за антипаралельного напрямку струму і градієнта температур.

У 1856 році Уільям Томсон теоретично передбачив, що у такому провіднику крім джоулевого тепла має виділятися, чи поглинатися (в залежності від напрямку струму) додаткова кількість теплоти  $Q_\tau$ , пропорційна силі струму  $I$ , зміні температур  $(T_2 - T_1)$  кінців провідника В і А та часу  $t$ , за який струм походить уздовж такої ділянки:

$$Q_\tau = \tau I (T_2 - T_1) t. \quad (9.35)$$

Теплоту  $Q_\tau$  називають *теплотою Томсона*; коефіцієнт пропорційності  $\tau$  –

коефіцієнтом Томсона, він залежить від природи провідника, і температури.

Згідно з теорією Томсона, різниця коефіцієнтів Томсона для двох провідників пов'язана з їх диференціальною термо-ЕРС наступним співвідношенням:

$$\frac{d\alpha_{1,2}}{dT} = \frac{(\tau_1 - \tau_2)}{T}. \quad (9.36)$$

Виникнення ефекту Томсона обумовлено тим, що за наявності у провіднику градієнту температури, потік носіїв струму, викликаний зовнішньою різницею потенціалів, переносить не лише електричний заряд, а і теплоту.

У напрямку струму, що сприяє переміщенню електронів від гарячого кінця В до холодного А, «нагріті» електрони, переходячи до більш холодних ділянок провідника, віддають гратам надлишкову енергію і спричиняють нагрівання провідника, рис. 9.5 а. У зворотному напрямку струму провідник охолоджується, рис. 9.5 б.

Описуючи ефект Томсона кількісно, слід враховувати наявність у провіднику термо-ЕРС, яка у першому випадку буде гальмувати електрони, а у другому випадку – прискорювати. Ця термо-ЕРС може зумовити не лише зміну величини, а й знаку коефіцієнта Томсона.

### 9.3. Гальваномагнітні явища. Ефект Холла у напівпровідниках та його практичне використання

Гальваномагнітні явища – це явища, що виникають у твердих тілах (провідниках і напівпровідниках) за одночасної дії на носії струму електричного  $\vec{E}$  і магнітного  $\vec{B}$  полів. Найвиразніше проявляються в схрещених полях ( $\vec{E} + \vec{B}$ ). Гальваномагнітні явища властиві як ізотропним, так і анізотропним твердим тілам. У випадку ізотропних твердих тіл найвідомішими й найпростішими є *ефект Холла* – явище виникнення поперечної різниці потенціалів у провіднику із постійним струмом у магнітному полі (така напруга виникає у напрямі, перпендикулярному як до  $\vec{B}$ , так і до струму  $\vec{j}$ ). Явище зміни опору у магнітному полі  $\vec{B}$ , що зумовлює виникнення градієнта температур уздовж напрямку струму називають поздовжнім *явищем Ернста*, а у перпендикулярному напрямі – *явищем Еттінгсгаузена*. Значно складніше проявляються ці гальваномагнітні явища за наявності анізотропії твердого тіла. Гальваномагнітні явища застосовують для вивчення електронних процесів у твердому тілі. На основі гальваномагнітних явищ створено прилади для вимірювання магнітних полів, підсилювання, модуляції і генерації електричних сигналів тощо.

Зупинимось більш детально на *ефекті Холла*, що був відкритий Едвіном Холлом у 1879 році у тонких пластинках золота і тому названий на його честь.

Найпростіший опис ефекту Холла може бути наступним: нехай уздовж

тонкої пластинки провідника, рис. 9.6, шириною  $a$  і товщиною  $b$  тече струм густини  $\vec{j}$ . Виберемо поперечні точки С і Д, різниця потенціалів між якими дорівнює нулю. Якщо цю пластинку розташувати у магнітному полі з індукцією  $\vec{B}$ , то між точками С і Д виникає різниця потенціалів  $U_x$ , яку називають *ЕРС Холла* (холлівською напругою), а експеримент показує, що у невеликих полях  $\vec{B}$ , холлівська напруга визначається формулою:

$$U_x = R_H a b j. \quad (9.37)$$

Коефіцієнт пропорційності  $R_H$  називають *сталю Холла*. Вона має розмірність  $l^3/q$  ( $l$  – довжина,  $q$  – електричний заряд) і вимірюється у  $[m^3/Кл]$ .

Розглянемо фізичну суть явища. На електрон, що рухається у напрямку струму  $\vec{j}$ , рис. 9.6, діє магнітна складова сили Лоренца

$$\vec{F}_M = -q[\vec{v}\vec{B}]. \quad (9.38)$$

У тому випадку коли  $\vec{v} \perp \vec{B}$  ця сила дорівнює:

$$F_M = qvB. \quad (9.39)$$

Разом з цим електрони відхиляються до грані Д розглядуваної пластинки (на рис. 9.6 – це пунктир), заряджаючи її негативно. На протилежній грані С накопичуються некомпенсовані позитивні заряди і заряджають її позитивно. Це зумовлює виникнення електричного поля  $\vec{E}$ , напрямленого від С до Д і рівного у проекції на цей напрямок:

$$E_x = \frac{U_x}{a}, \quad (9.40)$$

де  $U_x$  – різниця потенціалів між точками С і Д (ЕРС Холла). Поле  $\vec{E}$  діє на електрони із силою, що являє собою електричну складову сили Лоренца

$$\vec{F}_e = -q\vec{E}, \quad (9.41)$$

спрямовану протилежно до її магнітної складової.

За умови, що  $F_M = F_e$  поперечне електричне поле зрівноважує магнітну силу і подальше накопичення електричних зарядів на бокових гранях пластинки припиняється. З умови рівноваги, враховуючи (9.39) і (9.41), отримаємо:

$$qvB = qE_x,$$

звідки знайдемо величину напруженості холлівського електричного поля

$$E_x = vB.$$

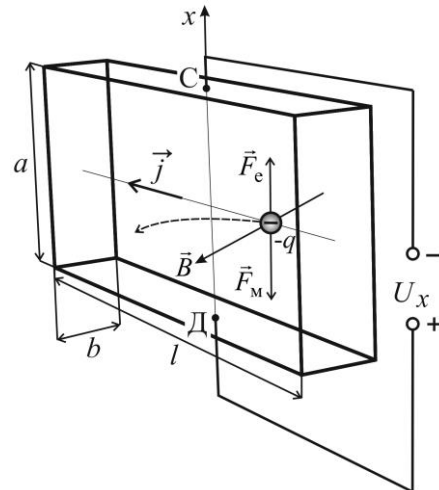


Рис. 9.6. Модель процесу виникнення ефекту Холла у тонкій пластинці провідника зі струмом у зовнішньому однорідному магнітному полі.



Помноживши це співвідношення на відстань  $a$  між точками С і Д, відшукаємо величину холлівської напруги

$$U_x = aE_x = avB.$$

Враховуючи, що  $\vec{j} = qn\vec{v}$ , легко визначити величину швидкості руху електрона  $v = j/qn$  і відповідну холлівську напругу

$$U_x = \frac{1}{qn} Bja. \quad (9.42)$$

Порівняння (9.37) із (9.42) уможливило відшукування сталої Холла:

$$R_H = \frac{1}{qn}. \quad (9.43)$$

Отже, знаючи сталу Холла та її знак можна визначити концентрацію і знак носіїв струму. Визначаючи електропровідність  $\sigma = qni$  провідника, можна визначити рухливість  $u$  носіїв:

$$u = R_H \sigma. \quad (9.44)$$

Для невідроджених напівпровідників

$$R_H = \frac{A}{qn}, \quad (9.45)$$

де  $A$  – стала, що залежить від механізму розсіювання носіїв струму у кристалах.

У напівпровідників із мішаною провідністю струм переносять одночасно електрони і дірки. Оскільки під дією поля вони переміщуються у протилежних напрямках, тому за інших рівних умов ЕРС Холла і стала Холла у таких матеріалів менша ніж з одним типом носіїв струму. Розрахунки показують, що для напівпровідників із мішаною провідністю стала Холла визначається із співвідношення:

$$R_H = \frac{A}{q} \frac{u_p^2 p - u_n^2 n}{(u_p p + u_n n)^2}, \quad (9.46)$$

де  $n, p$  – концентрація електронів і дірок;  $u_n, u_p$  – їх рухливість.

Від величини доданків чисельника (9.46) залежить знак сталої Холла. Для власних, напівпровідників, де  $n = n_i$ , формула (9.46) набуває вигляду:

$$R_H = \frac{A}{n_i q} \cdot \frac{u_p - u_n}{u_p + u_n}. \quad (9.47)$$

У домішковому дірковому напівпровіднику під час переходу до власної провідності ЕРС Холла проходить через нуль і змінює знак.

У напівпровідників  $R_H$  є набагато більшою ніж у металів.

Ефект Холла використовують для дослідження електричних властивостей матеріалів, для виготовлення приладів магнітометрів, перетворювачів струму (змінного в постійний і навпаки), підсилювачів струму, генераторів сигналів, фазометрів, мікрофонів тощо.

## Запитання для самоперевірки:

1. Що спричинює теплопровідність твердих тіл?
2. У чому полягає фізичний зміст закону Відемана-Франца? Для яких речовин він був сформульований?
3. Що зумовлює зв'язок між теплопровідністю та електропровідністю металів?
4. Як розрахувати величину сталої Лоренца у законі Відемана-Франца?
5. Чим різняться теплопровідності у невироджених напівпровідниках і металах? Чи має місце закон Відемана-Франца у напівпровідниках?
6. Які фізичні явища називають термоелектричними? Назвіть їх основні види.
7. Чим відрізняються між собою термоелемент і термопара?
8. Яку фізичну величину називають електрорушійною силою?
9. Що називають диференціальною або питомою термо-ЕРС?
10. У чому полягає фізичний зміст ефекту Зеебека? Що називають коефіцієнтами Зеебека?
11. Де знайшов своє застосування ефект Зеебека на практиці?
12. Яким є коефіцієнт корисної дії сучасних термоелементів?
13. На основі якої математичної моделі і як обґрунтовується ефект Зеебека у металах?
14. Що спричинює зміну знаку коефіцієнту термоелектрорушійної сили у міді за низьких температур?
15. У чому полягає сутність об'ємної і контактної складових термо-ЕРС у невироджених напівпровідниках? Як вони визначаються?
16. Чому дорівнює результуюча диференціальна термо-ЕРС для електронного невиродженого напівпровідника і чим вона відрізняється від диференціальної термо-ЕРС діркового напівпровідника?
17. Що потрібно враховувати під час обрахунку диференціальної термо-ЕРС для напівпровідників із змішаною провідністю?
18. Яке фізичне явище називають ефектом Пельтьє? У чому полягає причина виникнення явища Пельтьє?
19. Від чого залежить коефіцієнт Пельтьє у формулі для розрахунку теплоти Пельтьє?
20. У яких речовинах ефект Пельтьє є найбільш помітним?
21. Що називають термоелектричним модулем або елементом Пельтьє?
22. Де знайшов своє застосування ефект Пельтьє на практиці?
23. Яким є безпосередній зв'язок між ефектами Пельтьє і Зеебека?
24. Як розраховується коефіцієнт Пельтьє для контактів метал-напівпровідник  $n$ -типу, метал-напівпровідник  $p$ -типу та для контакту двох металів?
25. У чому полягає фізичний зміст ефекту Томсона? Що обумовлює його існування і прояв у провідниках?
26. Чим ефект Томсона відрізняється від ефекту Джоуля-Ленца у провідниках?
27. Від чого залежить коефіцієнт Томсона у формулі для розрахунку теплоти Томсона?
28. Як, згідно теорії Томсона, пов'язана різниця коефіцієнтів Томсона для двох провідників з їх диференціальною термо-ЕРС?
29. Які фізичні явища називають гальваномагнітними? За наявності яких зовнішніх умов вони проявляють себе у провідниках і напівпровідниках?
30. Де і як гальваномагнітні явища знайшли своє застосування?
31. Яке фізичне явище називають ефектом Холла? У яких твердих тілах він має місце?
32. Яке фізичне явище називають явищем Ернста?
33. Яке фізичне явище називають явищем Еттінгсгаузена?
34. Як розрахувати холлівську напругу між кінцями тонкого провідника зі струмом в

однорідному зовнішньому магнітному полі?

35. Від чого залежить стала Холла? Який зв'язок має стала Холла із концентрацією і знаком носіїв струму?

36. Чому дорівнює стала Холла для напівпровідників із мішаним типом провідності?

37. Обґрунтуйте, чому у напівпровідників стала Холла є набагато більшою ніж у металів?

38. Де застосовується ефект Холла на практиці?

## 10. МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ РЕЧОВИНИ

*10.1. Взаємодія магнітів. Джерела магнітного поля. Силові характеристики електромагнітного поля.*

*10.2. Магнітне поле в магнетиках. Намагнічування.*

*10.3. Елементарні носії магнетизму в атомах і молекулах речовини. Гіромагнітні явища.*

*10.4. Магнітний момент атома. Спектральна класифікація атома.*

*10.5. Класифікація магнітних матеріалів. Парамагнетики і діамагнетики. Температурна залежність намагніченості парамагнетиків.*

*10.6. Магнітні властивості електронного газу в металах (парамагнетизм Паулі, діамагнетизм Ландау).*

*10.7. Магнітне упорядкування. Феромагнетики. Крива намагнічування. Спонтанне намагнічення доменів.*

*10.8. Молекулярне поле Вейса. Ефект Баркгаузена.*

### **10.1. Взаємодія магнітів. Джерела магнітного поля. Силові характеристики електромагнітного поля**

Із дивовижними властивостями магнітів люди познайомились ще у далеку давнину, але перше їх систематичне емпіричне вивчення було проведено англійським лікарем та фізиком Вільямом Гільбертом наприкінці XVI ст. Результати його досліджень було викладено у праці, що мала назву «Про магніт» (1600). Серед багатьох властивостей магнітів Гільбер виокремлював дві основні:

1. Магніт має два полюси: додатній (північний) і від'ємний (південний), до того ж, однойменні полюси відштовхуються, а різнойменні – притягаються;

2. Неможливо отримати магніт з одним полюсом.

Кількісний закон взаємодії магнітних полюсів був встановлений згодом Шарлем Кулоном (1785) одночасно із законом для електричних зарядів. Ці закони виявились еквівалентними за формою їх представлення. А саме: якщо узяти дві достатньо довгі магнітні шпиці та знехтувати дією віддалених полюсів, то сила взаємодії двох поряд розташованих полюсів визначатиметься

за формулою:

$$\vec{F}_{12}^M = \frac{m_1 m_2}{r^3} \vec{r}, \quad (10.1)$$

$m_1, m_2$  – магнітні маси полюсів. Окрім того взаємодія відбувається у вакуумі, оскільки середовище як виявилось істотно впливає на цю властивість. Цей закон за аналогією з електричним полем дозволяє ввести поняття *магнітної індукції*  $\vec{B}$  (не зовсім вдало, але таке, що історично склалося), що визначається силою, яка діє на одиничну магнітну масу:

$$\vec{B} = \frac{m}{r^3} \vec{r}. \quad (10.2)$$

Але саме на цьому усяка аналогія магнітного поля з електричним тут і закінчується, оскільки вже друга властивість магнітів, говорить про суттєву відмінність природи магнітного та електричного полів. Зупинимося на цій проблемі більш детально на прикладі введення силових характеристик електромагнітного поля.

Природні явища взаємопов'язані між собою й обумовлюють своє співіснування. Не виключенням є й електромагнітне поле як вид матерії, що для її макроскопічної області простору є об'єктом дослідження класичної електродинаміки. У фізиці цей об'єкт досліджується традиційно, за допомогою двох наукових методів пізнання – експериментального й теоретичного. Методологія класичної електродинаміки сформувала її як феноменологічну теорію, в основу якої покладений емпіричний базис та відповідний понятійний апарат. Ядро класичної електродинаміки складає система диференціальних рівнянь Максвелла, що являє собою теоретичне узагальненням експериментальних фактів з виявлених властивостей електромагнітного поля і теоретичного передбачення нових. Визначальною особливістю класичної електродинаміки як феноменологічної теорії у порівнянні з іншими (класичною механікою, термодинамікою) є те, що її теоретичні методи дослідження ґрунтуються не лише на систематизації і узагальненні експериментальних даних про властивості електромагнітного поля та його математичному моделюванні у вигляді векторних електричного й магнітного полів, а також у можливості зробити наступний крок у процесі наукового пізнання – формулювання гіпотези (про струм зміщення). Зрозуміло, що остання потребувала експериментального підтвердження в конкретних умовах для перевірки справедливості запропонованої англійським фізиком Дж. Максвеллом «Динамічної теорії електромагнітного поля» (1864). Уперше у фізиці як науці теоретичні методи наукового пізнання природи почали передувати експериментальним. Нині можливість передбачення нових фактів є однією з основних вимог, що ставляться перед сучасними фундаментальними фізичними теоріями. Сучасна математика з її розвинутими методами та математичним апаратом є потужним засобом науково-технічного прогресу.

Теоретичний метод введення силових характеристик електромагнітного поля ґрунтується на використанні елементів математичної теорії поля у класичній електродинаміці. У фізиці електромагнітне поле як об'єкт, що вивчає електродинаміка є видом матерії, що володіє особливими властивостями і являє собою систему, що складається з електричного і магнітного полів, нерозривно пов'язаних між собою.

У сучасній фізиці поділ на електричне і магнітне поле до певної міри умовний, бо залежить від обраної системи відліку та характеру поведінки джерел поля. Джерелами поля є заряди як нерухомі так і рухомі, нерухомі є джерелом електричного поля, а ті, що рухаються – магнітного. Але разом з тим слід зауважувати, що маючи справу з деякими джерелами поля, й нерухомі у механічному розумінні заряди можуть створювати магнітне поле, наприклад, якщо вони мають спінові магнітні моменти. До того ж, електромагнітне поле може існувати і самостійно, без урахування його джерел.

Враховуючи експериментальні властивості електричного заряду, їх можна узагальнити у математичній моделі скалярного поля  $q(\vec{r}, t)$ , яке є інваріантним у будь-якій системі відліку. Разом з тим, електричний заряд має двояку кількісну міру прояву своїх властивостей у експериментальних дослідженнях. З одного боку він визначає силу, що діє на нього з боку поля, а з іншого він визначає інтенсивність електромагнітного поля, яке сам створює. Тому для кількісного опису електромагнітного поля вводять як силові так і енергетичні його характеристики.

Якщо заряд не рухається  $q(\vec{r}(t)) = \text{const}$ , тоді пробний додатній одичний заряд  $q_0$ , буде зазнавати з боку поля нерухомого заряду  $q$  впливу сили  $\vec{F}(q_0, q, \vec{r})$ . Тоді векторна величина  $\vec{F}(q_0, q, \vec{r})/q_0$  не буде залежати від величини пробного заряду  $q_0$ , визначатиметься лише джерелом поля  $q$  і положенням  $q_0(\vec{r})$  в ньому:

$$\vec{E}(q, r) = \frac{\vec{F}(q_0, q, \vec{r})}{q_0}. \quad (10.3)$$

Векторне поле  $\vec{E}(q, r)$  – *напруженість електростатичного поля*, що і є його силовою характеристикою; джерелом такого поля є статичний заряд  $q$ .

Моделюючи електричне поле у вигляді векторної функції  $\vec{E}(q, r)$ , яка явно не залежить від часу, акцентуємо увагу студентів на тому, що вона визначає таке математичне поле як стаціонарне, якщо ж й параметр  $\vec{r}$  явно не залежить від часу, то як статичне.

Одним із фундаментальних емпіричних законів, що покладений в основу електростатики є *закон Кулона* (1786-1789). Він був встановлений експериментально французьким фізиком і інженером Шарлем Кулоном:

$$\vec{F}_{12}^e = k \frac{q_1 q_2}{r^3} \vec{r}, \quad (10.4)$$

де  $k$  – коефіцієнт пропорційності пов'язаний із вибором одиниць вимірювання величин, що входять до встановленої закономірності, і визначає силу взаємодії двох точкових зарядів  $q_1$  і  $q_2$ , що розміщені у вакуумі на відстані  $\vec{r}$  один відносно одного. Отже, виявляється можливим математично описати електростатичне поле кожного із взаємодіючих зарядів за допомогою його силових характеристики, напруженостей електростатичного поля кожного з них:

$$\vec{E}_1 = k \frac{q_1}{r^3} \vec{r} \text{ і } \vec{E}_2 = k \frac{q_2}{r^3} \vec{r}. \quad (10.5)$$

За такого підходу комплексного представлення теоретичного й експериментального методів введення силової характеристики електростатичного поля варто зауважити на відмінності двох існуючих концепцій взаємодії макроскопічних об'єктів у класичних теоріях – механіці та електродинаміці. В класичній механіці взаємодія між матеріальними точками розуміється як дальнодія: система складається лише з тіл, які згідно класичної моделі є тільки матеріальними точками, дія цих тіл одне на інше здійснюється на відстані та передається миттєво. В класичній електродинаміці застосовується польова модель матерії та взаємодії: у систему входять тіла та неперервне поле, яке є переносником взаємодії між тілами і така взаємодія розуміється як близькодія.

Слід відзначити, що за часів фундаментальних досліджень Кулона почали змінюватись методи експериментальної фізики, для експериментальних досліджень вчені почали широко використовувати спеціально виготовлені вимірювальні прилади, які мали високу точність. Кулоном були розроблені спеціальні крутильні терези, і справедливність його закону було перевірено з точністю для відстаней  $[10^{-3}; 10^{-1}]$  м. Нині експериментальна фізика стала технічно досконалішою і експериментальні прилади мають не лише високу точність вимірювання але й швидкодію, високу чутливість і здатність працювати дистанційно. Велику цікавість має питання про межі застосування закону Кулона. Для географічних і космічних відстаней перевірка закону Кулона ґрунтується на посередніх методах вимірювання, в основу яких покладені квантово-механічні уявлення про взаємодію заряджених частинок з урахуванням їх хвильових властивостей. За допомогою супутників в просторі біля поверхні Землі вдалося перевірити закон Кулона з великою точністю для  $r \sim 10^7$  м. Для малих відстаней закон Кулона перевірявся за взаємодією елементарних частинок. Досліди Резерфорда переконують це для  $r \sim 10^{-14}$  м.

Досліджуючи силову характеристику електричного поля, його математичну модель ускладнюють, враховуючи явну функціональну залежність його змінних  $q(\vec{r}(t))$  і  $\vec{r}(t)$  від часу. Якщо у досліджуваній системі відліку, пробний заряд  $q_0 = q_0(\vec{r}(t))$  має швидкість  $\vec{v} = d\vec{r}/dt$ , але й тоді  $\vec{E}(q, \vec{r})$ , що характеризує джерело поля означатиметься подібно до статичного випадку

оскільки  $q_0$  не є залежним параметром для функції  $\vec{E}(q, \vec{r})$ . Але якщо джерело електричного поля  $q(\vec{r}(t))$  буде рухатись, тоді поле  $\vec{E}(q(\vec{r}(t)), \vec{r}(t))$  не буде вже статичним і разом з ним у такій системі відліку буде виявляти себе й магнітне поле, силовою характеристикою якого є його індукція  $\vec{B}(\vec{r})$ . Разом з тим, якщо перейти до системи відліку, яка рухається із швидкістю такою ж, що і заряд, то в такій системі існуватиме лише електричне поле, тому що відносно неї заряд перебуватиме у спокої. Якщо ж джерело електричного і магнітного полів матиме змінну у часі швидкість свого руху  $\vec{v} = \vec{v}(t)$ , тоді і електричне і магнітне поле виявляються явно функціонально залежними від часу  $\vec{E}(\vec{r}, t)$ ,  $\vec{B}(\vec{r}, t)$  та існуватимуть одночасно. Досліджуючи диференціальні властивості таких математичних полів, Максвелл гіпотетично припустив, що навіть без урахування джерел електромагнітного поля воно має існувати як окремий вид матерії. Згодом, у експериментальних дослідженнях німецького фізика Генріха Герца цей прояв був виявлений у вигляді електромагнітних хвиль.

Експериментальну установку і самі досліди Герц описав в опублікованій ним у 1887 році статті «Про дуже швидкі електричні коливання». У багатьох наступних роботах Герц незаперечно довів існування електромагнітних хвиль, що розповсюджуються з кінцевою швидкістю і спростовує концепцію дальності для області електромагнітних явищ.

Залишається відкритим питання щодо введення силової характеристики магнітного поля і тут існує декілька підходів, одним з фундаментальних у теоретичній фізиці – відшукування інваріантних величин щодо опису стану фізичних систем у будь-якій інерціальній системі відліку. Оскільки експерименти вказують на те, що виявлення електричного, магнітного або електромагнітного поля залежить від вибору системи відліку, в якій проводяться вимірювання, то окремо кожна з силових характеристик поля не є інваріантною величиною. Але такий інваріант можна підібрати, виявляючи силу з боку електромагнітного поля у тій системі відліку, в якій поле проявляє обидві свої складові – електричну і магнітну. Знову ж таки, математична модель такого поля має бути максимально спрощеною щодо уможливлення її канонічного математичного представлення. Отже, у такому випадку доцільно розглядати саме статичний прояв обох типів полів. У статичному полі як на нерухомий так і на рухомий пробний заряд  $q_0$  електричне поле буде проявляти себе як сила  $\vec{F}_e = q_0 \vec{E}(q, \vec{r})$ , магнітостатичне поле виявлятиме свій вплив лише на рухомий пробний заряд як  $\vec{F}_m = q_0 [\vec{v}, \vec{B}(\vec{r})]$ , де  $\vec{v}$  – швидкість руху заряду  $q_0$ . Суперпозиція обох силових складових утворює інваріант, який називають *силою Лоренца*  $\vec{F}_L = \vec{F}_e + \vec{F}_m$ , підкреслюючи той факт, що знайдене силове поле є інваріантним й до перетворень Лоренца у квазірелятивістській області простору, коли  $v \ll c$ . Застосовуючи такий теоретичний підхід, нам вдалося показати взаємозв'язок електричного і магнітного полів та зумовити пошуки

причини їх виникнення, закономірності розвитку.

Отже, встановити силову характеристику магнітного поля можна, якщо у магнітостатичне поле помістити пробний заряд, що рухається з невеликою швидкістю, тоді з боку поля заряд зазнаватиме впливу магнітної складової сили Лоренца  $\vec{F}_M = q_0[\vec{v}, \vec{B}(\vec{r})]$ . Ця формула підтверджується експериментальною фізикою і має назву закону Лоренца. Векторна форма цього рівняння, під час введення силових характеристик магнітного поля  $\vec{B}(\vec{r})$ , потребує врахування математичного правила векторного добутку між вимірюваними параметрами рівняння. Сила  $\vec{F}_M$  завжди перпендикулярна векторам співмножникам  $\vec{v}$  і  $\vec{B}(\vec{r})$ , в той час як останні можуть бути зорієнтованими як завгодно. Максимальною сила буде у тому випадку коли кут між  $\vec{v}$  і  $\vec{B}(\vec{r})$  буде рівним  $\pi/2$ . Якщо обрати умови експерименту такі, що  $q_0 = 1$  Кл;  $v = 1$  м/с, тоді  $|\vec{B}| = |\vec{F}_M|$ .

У пропонуваному теоретичному підході, введення силових характеристик магнітностатичного поля  $\vec{B}(\vec{r})$ , нас не цікавили його джерела, важливим був лише його вплив на рухомий заряд. Таким чином нам вдалося побудувати математичну модель поля, досліджуючи яку, можна встановити й інші властивості магнітного поля, узгодивши їх з експериментом.

Разом з тим існують й інші способи введення силових характеристик магнітного поля: за величиною сили, що діє на елемент струму; за величиною моменту діючої сили на малу рамку зі струмом у магнітному полі. Ці способи найлегше здійснюються експериментально. Ця обставина віддає їм перевагу у навчальних курсах загальної фізики та методики навчання фізики.

## 10.2. Магнітне поле в магнетиках. Намагнічування

*Магнетизм* є універсальною властивістю усіх тіл, яка виявляється у процесі їх взаємодії із зовнішнім магнітним полем.

Речовини, що у зовнішньому полі змінюються так, що стають джерелом магнітного поля називають *магнетиками*.

Набуття магнітних властивостей речовиною під дією зовнішнього магнітного поля називають *намагнічуванням*.

Як відомо, магнітних зарядів, подібних до електричних, у природі не виявлено. Рівень знань сучасної фізики дає змогу зробити висновок, що єдиним джерелом магнітного поля є рухомі електричні заряди або струми. Це підтверджує ідею Ампера, що магнетизм речовини можна пояснити наявністю мікроскопічних електричних струмів, рівномірно розподілених у всьому об'ємі речовини.

Магнітні поля, збуджувані орбітальним та спіновим рухом електронів і атомних ядер, еквівалентні відповідним полям струмів, які проходять в атомах речовини. Ці струми називають *молекулярними*. Внаслідок хаотичного руху атомів величина і напрям молекулярних струмів безперервно і швидко



змінюються в просторі і часі. Відповідних змін на відстанях атомних масштабів зазнають і збуджувані ними мікроскопічні поля. Не існує методів вимірювання молекулярних струмів і мікроскопічних параметрів збуджуваних ними магнітних полів. Тому для характеристики магнітних полів у магнетиках вводять макроскопічні параметри, які являють собою усереднення відповідних мікропараметрів за фізично нескінченно малим об'ємом. Основною характеристикою магнітного поля в речовині, як і у вакуумі, є вектор індукції магнітного поля  $\vec{B}$ , який одержують усередненням напруженості мікроскопічного магнітного поля за фізично нескінченно малим об'ємом магнетика. Аналогічне усереднення здійснюють і для молекулярних струмів, які називають *струмами намагнічення*, і густину їх позначають  $\vec{j}_m$ . У магнетиках можуть бути розміщені також і провідники зі струмами провідності  $\vec{j}$ . Тому в загальному випадку поле  $\vec{B}$  в магнетиках може збуджуватись струмами провідності  $\vec{j}$  і струмами намагнічення  $\vec{j}_m$ . Якщо  $\vec{j}$  і  $\vec{j}_m$  відомі, то величину  $\vec{B}$  в магнетиках можна розрахувати за формулами, встановленими у феноменологічній теорії Максвелла для вакууму, у диференціальній або інтегральній формах відповідно:

$$\operatorname{div}\vec{B}=0, \text{ або } \oint_S \vec{B}d\vec{S}=0 \text{ і } \operatorname{rot}\vec{B}=\epsilon_0\mu_0\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}+\mu_0\vec{j}, \text{ або } \oint_L \vec{B}d\vec{l}=\mu_0(I+I_m),$$

де  $\vec{j}_m=\epsilon_0\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}$  і  $I_m=\epsilon_0\int_S\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}d\vec{S}$  – густина і струм намагнічення магнетика

відповідно. Густина струму намагнічення безпосередньо експериментально також визначити не можна. Тому для характеристики намагніченості магнетика вводять нові параметри. Зупинимось на цьому питанні більш докладно.

Система рівнянь Максвелла для поля в речовині носить децю інший вигляд у порівнянні із системою рівнянь Максвелла у вакуумі:

$$\begin{cases} \operatorname{rot}\vec{E}=-\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}; \\ \operatorname{div}\vec{B}=0; \end{cases} \quad \begin{cases} \operatorname{rot}\vec{H}=\frac{\partial\vec{D}}{\partial t}+\vec{j}; \\ \operatorname{div}\vec{D}=\rho. \end{cases} \quad (10.6)$$

Відрізняються вони наявністю двох нових векторів: *напруженості магнітного поля*  $\vec{H}$  та *індукції електричного поля*  $\vec{D}$ . За допомогою цих векторів враховується так званий «вклад» зарядів речовини в загальне поле:

$$\vec{H}=\frac{\vec{B}}{\mu_0}-\vec{j}_m, \quad (10.7)$$

$$\vec{D}=\epsilon_0\vec{E}+\vec{P}, \quad (10.8)$$

де  $\vec{j}_m$  – вектор намагніченості магнітного поля  $\vec{B}$ ;  $\vec{P}$  – вектор поляризації електричного поля  $\vec{E}$ . Але ці рівняння вводять ще додаткові невідомі величини

$\vec{J}_m$  і  $\vec{P}$  до системи рівнянь Максвелла (10.6). Для розв'язання цієї проблеми необхідно вийти за межі вихідних рівнянь та звернутись до експерименту.

Більш детально зупинимось на магнітних властивостях речовини. Вектор  $\vec{H}$  напруженості магнітного поля в магнетиках не є чисто силовою характеристикою магнітного поля, оскільки включає в себе намагніченість речовини, і для характеристики намагніченості однорідного магнетика вводиться новий параметр – вектор намагніченості  $\vec{J}_m$ . Як виявилось експериментально, намагніченість  $\vec{J}_m$  пропорційна індукції магнітного поля  $\vec{B}$ :

$$\vec{J}_m = \frac{\alpha}{\mu_0} \vec{B}, \quad (10.9)$$

де  $\alpha$  – безрозмірний коефіцієнт, який враховує вплив речовини на зовнішнє магнітне поле  $\vec{B}$ . У залежності від величини цього коефіцієнту речовини із різними проявами своїх магнітних властивостей поділяють на класи: парамагнетики  $1 > \alpha > 0$ ; діамагнетики  $|\alpha| < 1$  і  $\alpha < 0$ ; феромагнетики  $|\alpha| \gg 1$  і  $\alpha > 0$ .

Але на практиці виявилось, що безрозмірний коефіцієнт  $\alpha$  використовувати незручно оскільки він входить у лінійний зв'язок між полем  $\vec{B}$  і  $\vec{H}$  (10.7) як проміжний, тому використовують інший безрозмірний коефіцієнт, який характеризує здатність речовини намагнічуватись у зовнішньому магнітному полі і має назву *магнітної сприйнятливості* речовини і позначається як  $\chi_\mu$ . Він пов'язаний з  $\alpha$  співвідношенням

$$\alpha = \frac{\chi_\mu}{1 + \chi_\mu} \quad (10.10)$$

і лінійно пов'язує вектори  $\vec{J}_m$  і  $\vec{H}$ :

$$\vec{J}_m = \chi_\mu \vec{H}. \quad (10.11)$$

Розглянемо найпростішу математичну модель магнетика, що являє собою ізотропне однорідне тіло об'ємом  $V$ , що перебуває в однорідному магнітному полі з напруженістю  $\vec{H}$  або індукцією  $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ . Під впливом магнітного поля розглядуване нами тіло намагнічується, набуваючи магнітного моменту  $\vec{M}$ .

Якщо речовину помістити у магнітне поле напруженістю  $\vec{H}$ , то вона намагнітиться. Це означає, що у речовині виникатиме результуючий магнітний момент  $\vec{M}$ . Він складається з елементарних магнітних моментів окремих намагнічених структурних одиниць магнетика  $\vec{M} = \sum \vec{M}_i$ . Мірою намагніченості речовини є її намагніченість  $\vec{J}_m$ . Намагніченість  $\vec{J}_m$  – це магнітний момент одиниці об'єму магнетика:

$$\vec{J}_m = \frac{\vec{M}}{V} = n\vec{P}_m; [J_m] = \left[ \frac{\text{А} \cdot \text{М}^2}{\text{М}^3} \right] = \left[ \frac{\text{А}}{\text{М}} \right], \quad (10.12)$$

де  $n$  – кількість молекул в одиниці об'єму, що мають магнітний момент  $\vec{P}_m$ .

За нерівномірного намагнічування тіла:

$$\vec{J}_m = \frac{d\vec{M}}{dV}. \quad (10.13)$$

Намагніченість – векторна величина. У однорідних магнетиках вона напрямлена паралельно або антипаралельно до  $\vec{H}$ .

Між намагніченістю  $\vec{J}_m$  та магнітним полем  $\vec{H}$  (не сильним), згідно (10.11), існує лінійна залежність  $\vec{J}_m = \chi_\mu \vec{H}$ , де  $\chi_\mu$  – об'ємна магнітна сприйнятливості речовини.

Крім об'ємної сприйнятливості використовують *молярну сприйнятливості*  $\chi_{\text{мол}}$  або  $\chi_{\text{пит}}$  – *питому сприйнятливості*. Ці величини пов'язані між собою наступними співвідношеннями:

$$\chi_{\text{мол}} = \frac{\mu}{\rho} \chi_\mu, \quad \chi_{\text{пит}} = \frac{1}{\rho} \chi_\mu, \quad (10.14)$$

де  $\rho$ ,  $\mu$  – відповідно густина та молярна маса речовини.

Всередині намагніченої речовини створюється власне внутрішнє поле. Тому для опису магнітного поля у речовині вводять ще один вектор – вектор магнітної індукції  $\vec{B}$ , який, згідно (10.7) і (10.11), визначатиметься як:

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{J}_m) = \mu_0 (\vec{H} + \chi_\mu \vec{H}) = \mu_0 \vec{H} (1 + \chi_\mu) = \mu_0 \mu \vec{H}, \quad (10.15)$$

де  $1 + \chi_\mu = \mu$  називають *магнітною проникністю* середовища, що є безрозмірною величиною;  $\mu_0$  – *магнітна стала* (магнітна проникність вакууму  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Н/А<sup>2</sup>, або [Гн/м],  $\mu_0 \approx 1,2566 \cdot 10^{-6}$  Гн/м, або [Тл·м/А], у системі СІ  $\mu_0$  – фундаментальна фізична константа, яка об'єднує механічні та електромагнітні величини.

Отже, магнітна сприйнятливості  $\chi_\mu$  – це відношення намагніченості магнетика до величини зовнішнього магнітного поля  $H$ :

$$\chi_\mu = \frac{J_m}{H} = \mu_0 \mu \frac{J_m}{B} = \mu_0 \frac{J_m}{B_0}, \quad (10.16)$$

де  $B$  і  $B_0$  – індукція магнітного поля в речовині і вакуумі відповідно.

Легко переконатися, що  $\chi_\mu$  є величиною безрозмірною.

Із формули (10.16) одержуємо обернений зв'язок

$$J_m = \frac{\chi_\mu}{\mu_0} B_0 = \frac{\chi_\mu}{\mu_0 \mu} B = \chi_\mu H. \quad (10.17)$$

Намагнічене тіло, перебуваючи у зовнішньому магнітному полі, створює

власне поле, яке в ізотропних і однорідних магнетиках віддалених від його зовнішніх меж спрямовано паралельно або антипаралельно до зовнішнього поля. Якщо позначити індукцію зовнішнього поля  $\vec{B}_0$ , власного –  $\vec{B}_i$ , а результуючого –  $\vec{B}$ , тоді для однорідних магнетиків індукція результуючого поля  $\vec{B}$  дорівнюватиме алгебраїчній сумі відповідних зовнішнього  $\vec{B}_0$  і власного  $\vec{B}_i$  магнітних полів

$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_i. \quad (10.18)$$

Дослід показує, що

$$\vec{B}_i = \mu_0 \vec{J}_m = \mu_0 \chi_\mu \vec{H}, \quad (10.19)$$

тому

$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \mu_0 \chi_\mu \vec{H}, \quad (10.20)$$

Якщо врахувати, що  $\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H}$ , тоді одержимо результат еквівалентний (10.15):

$$\vec{B} = (\mu_0 \vec{H} + \mu_0 \chi_\mu \vec{H}) = (1 + \chi_\mu) \mu_0 \vec{H} = \mu \mu_0 \vec{H}, \quad (10.21)$$

де  $\mu$  – відносна магнітна проникність магнетика. Отримане рівняння у класичній електродинаміці називають *матеріальним рівнянням*, воно встановлює зв'язок між вектором індукції магнітного поля  $\vec{B}$  і вектором напруженості магнітного поля  $\vec{H}$ , лінійно враховуючи магнітні властивості однорідного і ізотропного магнетика. Параметр  $\mu$  характеризує магнітні властивості речовини і в загальному випадку (порушення властивостей однорідності і ізотропності) є функцією координат точок простору  $\mu = \mu(\vec{r})$  і для нерухомого середовища не залежить від часу. У відповідності до формул, що визначають магнітну проникність  $\mu > 1$  – для пара- і ферромагнетиків,  $\mu < 1$  – для діамагнетиків.

### 10.3. Елементарні носії магнетизму в атомах і молекулах речовини. Гіромагнітні явища

Для пояснення багатьох магнітних явищ з достатнім наближенням можна використовувати напівкласичну *теорію Бора*, покладаючи, що електрони, утворюючи оболонку, рухаються на певних стаціонарних орбітах навколо нерухомого силового центру – ядра атома. Кожний такий електрон буде утворювати замкнутий струм величиною:

$$I = -ev, \quad (10.22)$$

де  $v$  – частота обертання електрона по орбіті,  $-e$  – заряд електрона. Отже, утворюється своєрідний виток зі струмом величини  $I$ . Відшукаємо магнітний момент такого витка зі струмом.

Магнітний момент  $\vec{M}$  об'ємного струму  $\vec{j}$  визначається за відомою із класичної електродинаміки формулою:

$$\vec{M} = \frac{1}{2} \int_V [\vec{r}, \vec{j}] dV, \quad (10.22)$$

де  $\vec{r}$  – віддаль від елемента струму до точки спостереження.

Коли струм лінійний, тоді формула для  $\vec{M}$  отримає інше представлення, внаслідок заміни:  $\vec{j} = I/\vec{S}$ ;  $dV = \vec{S}d\vec{l}$ , і визначатиме *магнітний момент лінійного струму*:

$$\vec{M} = \frac{I}{2} \int_L [\vec{r}, d\vec{l}]. \quad (10.23)$$

Це співвідношення засвідчує, що для контурного струму магнітний момент  $\vec{M}$  у всіх точках контуру є однаковим за умови виконання умови стаціонарності полів.

Для елементарного елемента зі струмом

$$d\vec{M} = \frac{1}{2} [\vec{r}, \vec{j}] dV, \quad (10.24)$$

але

$$\vec{j} = qn\vec{v}, \quad (10.25)$$

де  $q$ ,  $n$ ,  $\vec{v}$  – електричний заряд, концентрація та швидкість їх руху у провіднику зі струмом  $\vec{j}$  відповідно, тобто (10.24) набуде іншого вигляду

$$d\vec{M} = \frac{qn}{2} [\vec{r}, \vec{v}] dV, \quad (10.26)$$

де  $dN = ndV$  – загальне число зарядів в елементі  $\vec{j}dV$ .

Тоді магнітний момент одного рухомого зі швидкістю  $\vec{v}$  заряду  $q$  є

$$\vec{P}_m = \frac{d\vec{M}}{dN} = \frac{q}{2} [\vec{r}, \vec{v}], \quad (10.26)$$

отже, ми маємо формулу для розрахунку *магнітного моменту рухомого заряду*.

Для контурного струму ми мали співвідношення (10.23), в якому можна врахувати вектор площі

$$\vec{S} = \frac{1}{2} \int_L [\vec{r}, d\vec{l}] \quad (10.27)$$

конусної поверхні, вершина якої лежить в початку координат, а твірна спирається на контур вздовж якого тече струм. У тому випадку коли контур плоский (як у нашому випадку, коли він утворюється внаслідок руху електрона по орбіті), а початок координат перебуває в його центрі (ядро атома – силовий центр руху електрона по орбіті), тоді  $\vec{S}$  у формулі (10.27) є площею, що обмежена контуром  $L$ . Отже,

$$\vec{M} = I\vec{S}, \quad (10.28)$$

визначатиме *магнітний момент витка зі струмом*.

Магнітний момент  $\vec{P}_m$  елементарного струму електрона, який рухається

по орбіті радіусом  $\vec{r}$  з урахуванням (10.22) і (10.28) є

$$\vec{P}_m = -ev\vec{S}, \quad (10.29)$$

де  $\vec{S}$  – площа орбіти. Оскільки площа кола  $S = \pi r^2$ , а лінійна швидкість руху електрона по коловій орбіті  $\vec{v} = [\vec{\omega}, \vec{r}] = 2\pi\nu r \sin 90^\circ$ , тому

$$\vec{P}_m = \vec{M}_l = -ev \frac{r}{2} \quad (10.30)$$

є *орбітальний магнітний момент електрона*, обумовлений його рухом навколо ядра і позначений  $\vec{M}_l$  на рис. 10.1. Він спрямований перпендикулярно до площини орбіти у відповідності до правила свердлика, враховуючи напрямок руху електрона.

Орбітальний механічний момент імпульсу руху електрона  $\vec{p}_l$  визначається згідно його означення:

$$\vec{p}_l = [m\vec{v}, \vec{r}], \quad p_l = m_e v r, \quad (10.31)$$

де  $m_e$  – маса електрона. Механічний момент імпульсу  $\vec{p}_l$  направлений протилежно до орбітального магнітного моменту  $\vec{M}_l$ .

З рівнянь (10.30) і (10.31) знаходимо:

$$\vec{M}_l = -\frac{e}{2m_e} \vec{p}_l. \quad (10.32)$$

Відношення  $M_l$  до  $p_l$  називають *орбітальним магнітомеханічним відношенням для електрона*, а іноді *гіромагнітним відношенням*. Для вищезгаданої моделі атома

$$\Gamma = \frac{M_l}{p_l} = -\frac{e}{2m_e}. \quad (10.33)$$

За теорією Бора механічний момент імпульсу  $p_l$  атома квантується, тобто може мати тільки дискретний ряд значень:

$$p_l = n\hbar, \quad (10.34)$$

являє собою так зване *правило відбору стаціонарних орбіт* для електрона в атомі, де  $n$  – ціле число, яке може мати значення 1, 2, 3, ..., а  $\hbar = h/2\pi = 1,05 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – зведена стала Планка.

Магнітний момент електрона теж квантується:

$$M_l = -\frac{e}{2m_e} n\hbar. \quad (10.35)$$

Найменше значення магнітного моменту електрон може мати коли  $n = 1$ ,

$$M_0 = \mu_B = -\frac{e}{2m_e} \hbar. \quad (10.36)$$

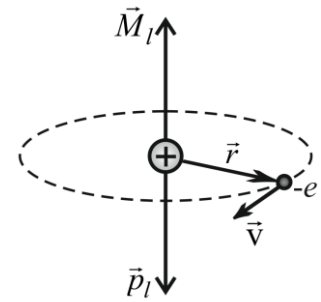


Рис. 10.1. Модель орбітального руху електрона навколо ядра атома.

Ця величина відіграє роль «атома» магнітного моменту електрона і називають її *магнетон Бора* ( $\mu_B = 0,927 \cdot 10^{-23} \text{ А} \cdot \text{м}^2$ ).

Для складних атомів, електронна оболонка яких складається із багатьох електронів, результуючий орбітальний магнітний момент визначається додаванням моментів окремих електронів із врахуванням правил просторового квантування. Для повністю заповнених електронних оболонок він рівний нулю. Тому відмінним від нуля орбітальним моментом можуть володіти лише атоми з частково заповненими оболонками. Але навіть у такому випадку, коли частково заповнена оболонка розташована близько до зовнішньої оболонки і взаємодія атомів у твердому стані велика, магнітні моменти незаповненої оболонки можуть «заморожуватись»: їхня орієнтація у магнітному полі настільки ускладнена, що вони практично не беруть участі у намагнічуванні тіла. Так поведуть себе, наприклад, орбітальні моменти електронів недобудованої оболонки 3d, у елементів групи заліза.

Разом з тим виявилось, що у тонкій структурі спектрів атомів лужних металів багато спостережуваних ліній спектру є дублетами (подвійними).

Ці результати можна пояснити, припускаючи, що електрон не лише має орбітальний механічний момент імпульсу  $\vec{p}_l$ , але й власний механічний момент імпульсу  $\vec{p}_s$ , що утворюється внаслідок його обертання навколо власної вісі. За аналогією із рухом Землі: орбітальний момент – механічний рух навколо Сонця (рік); власний механічний момент – обертання навколо власної вісі (доба).

Для валентного електрона (оптичного), що належить атому групи лужних металів, враховуючи експериментальні дані про подвійність їх валентних спектральних ліній, припускається, що проекція спіна електрона на напрямок виділеної у просторі вісі, наприклад Oz, набуває двох значень, які рівні  $\pm \hbar/2$ .

Дійсно, якщо електрон має спін, то внаслідок того, що він заряджена частинка, він повинен мати певний спіновий (власний) магнітний момент  $\vec{M}_s$ . Тоді, за аналогією з класичною електродинамікою, енергія взаємодії спінового і орбітального магнітних моментів електрона повинна бути рівною:

$$W_{sl} = -(\vec{M}_s \vec{B}_l), \quad (10.37)$$

де  $\vec{B}_l$  – поле, що утворюється орбітальним магнітним моментом електрона. Це енергія спін-орбітальної взаємодії електрона, або у проекції на напрямок поля  $\vec{B}_l$ :

$$W_{sl} = -M_{sl} B_l, \quad (10.38)$$

де  $M_{sl}$  – проекція спінового магнітного моменту електрона на напрямок поля  $\vec{B}_l$  (вздовж нього можна задати напрямок вісі Oz). Але найменший магнітний момент електрона дорівнює магнетону Бора, згідно (10.36), тобто  $M_{sl} = \pm \mu_B$ , тому  $W_{sl} = \pm \mu_B B_l$ , отже, має два значення. Тому кожний рівень для оптичного електрона атома лужного металу, для якого орбітальне квантове число  $l \neq 0$ , розщеплюється на два підрівні; перехід електрона з цього рівня на

нерозщеплений (з  $l = 0$ ) створює дві близько розташовані лінії – дублет, рис. 10.2. Таким чином, можна припустити, що електрон окрім орбітального має ще й власний механічний, або спіновий, момент імпульсу. Проекція спіна на заданий напрям може набувати лише двох значень:  $+\hbar/2$  або  $-\hbar/2$ . Спіну відповідає магнітний момент, величина якого дорівнює магнетону Бора. Отже, слід враховувати, що для довільного атома магнітні моменти являють собою векторну суму орбітальних і спінових магнітних моментів електронів. Разом з тим, як і для випадку орбітальних магнітних моментів  $\vec{M}_l$ , результуючий спіновий магнітний момент  $\vec{M}_s$  повністю заповнених оболонок атома дорівнює нулю.

Вперше поняття спіна постулювали Джордж Юджин Уленбек і Семюел Абрахам Гаудсміт (1925), але такому теоретичному узагальненню передувало достатньо довгий період експериментальних досліджень магнітомеханічних властивостей твердих тіл.

Наявність  $\vec{M}_s$  і  $\vec{p}_s$  у електрона було виявлено експериментально дослідями Ейнштейна-де Гааза, Штерна-Герлаха, які встановили, що гіромагнітне відношення для спінових моментів в два рази більше від орбітальних:

$$\Gamma = \frac{M_s}{p_s} = -\frac{e}{m_e}, \quad (10.39)$$

яке виявилось у два рази більше від орбітального, порівняймо з (10.33). У проекції на вісь  $Oz$  ці відношення матимуть наступний вигляд

$$\frac{M_{lz}}{p_{lz}} = -\frac{e}{2m_e}, \quad \frac{M_{sz}}{p_{sz}} = -\frac{e}{m_e}. \quad (10.40)$$

У експериментальній фізиці під час відшукування гіромагнітних відношень досліджують *магнітомеханічні явища (гіромагнітні)* – явища, в яких проявляється взаємозв'язок між магнітним і механічним моментами частинок речовини – носіїв магнетизму (електрон, протон, атомне ядро, молекула, йон). До одного з подібних явищ належить намагнічування ферромагнітного стрижня внаслідок його швидкого обертання навколо поздовжньої осі (*явище Барнетта*) та обернене йому явище – поворот вільно підвішеного ферромагнітного зразка під час його намагнічування у зовнішньому магнітному полі (*явище Ейнштейна-де Гааза*). Вказані магнітні явища дозволяють визначати гіромагнітне відношення атомів і на основі цього зробити висновок про природу магнетизму різних речовин, проте в сучасних дослідженнях для цього частіше використовують явища магнітного резонансу.

Пояснення *магнітомеханічного ефекту* полягає у наступному: у зовнішньому магнітному полі разом із переорієнтацією магнітних моментів

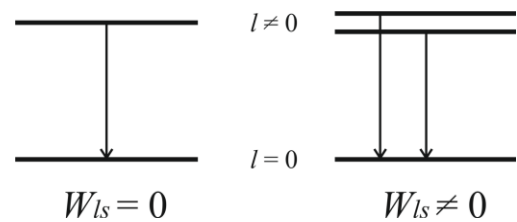


Рис. 10.2. Розщеплення валентного енергетичного рівня оптичного електрона атома лужного металу.



мікрочастинок відбувається певна переорієнтація і їхніх механічних моментів.

Оскільки гіромагнітні відношення (10.40) для орбітального і спінового рухів електронів різні, то в загальному випадку сумарний магнітний момент  $\vec{M}'$  структурної частинки речовини неколінеарний з відповідним сумарним механічним моментом  $\vec{p}_L$  цієї частинки, що складається з її орбітального механічного моменту імпульсу  $\vec{p}_l$  і спінового  $\vec{p}_s$ , тобто  $\vec{p}_L = \vec{p}_l + \vec{p}_s$ , рис. 10.3. Між  $\vec{M}'$  і  $\vec{p}_L$  існує певний кут  $\alpha$ . За законом збереження повний механічний момент імпульсу ізольованої системи не змінюється. Тому, наприклад, в ізольованому атомі напрям  $\vec{p}_L$  зберігає свою орієнтацію в просторі, а магнітний момент  $\vec{M}'$  виконує прецесійний рух з великою кутовою швидкістю навколо напрямку механічного моменту. У взаємодії магнітного моменту  $\vec{M}'$  із зовнішнім магнітним полем ефективну роль відіграє не  $\vec{M}'$ , а його складова  $\vec{M}$  у напрямі повного механічного моменту  $\vec{p}_L$ . Співвідношення між магнітним і механічним моментами довільних мікрочастинок речовини матиме вигляд

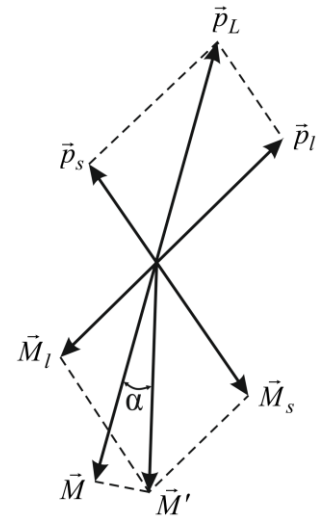


Рис. 10.3. Неколінеарність повного механічного і повного магнітного моментів структурної частинки речовини.

$$\vec{M} = g \frac{e}{2m_e} \vec{p}_L. \quad (10.41)$$

де  $g$  – множник Ланде, який дорівнює одиниці для орбітального і два для спінового рухів електрона, що узгоджує формули (10.40) і (10.41), а для атома  $1 \leq g \leq 2$ . Збільшення за рахунок зовнішніх впливів сумарного механічного моменту імпульсу мікрочастинок, які складають фізичне тіло, спричинює виникнення в ньому додаткового магнітного моменту, або, що те саме, додаткового намагнічення. І навпаки під час намагнічування зразка він набуває додаткового механічного моменту, що проявляється в його макроскопічній поведінці.

*Механомагнітний ефект* – збільшення магнітного моменту (намагнічення) у феромагнітних зразках за умови їх обертання та відсутності магнітного поля, вперше виявив у 1909 році американський фізик Семюел Барнетт. Він спостерігав намагнічування залізного стержня за швидкого його обертання. Це явище називають *ефектом Барнетта*, або *механомагнітним явищем*. Фізичний зміст цього явища наступний. Атоми магнетика являють собою маленькі гіроскопи («дзиги»), які мають властивість зберігати напрям своїх осей обертання в просторі. Механомагнітний ефект викликається прагненням електронів, своєрідних «дзиг», що володіють механічним моментом імпульсу, розташовуватись у напрямку вісі обертання стержня, рис. 10.4 б.

Тому й проекції магнітних моментів атомів на напрям механічних їхніх моментів також зберігаються незмінними. Отже, під час обертання магнетика як цілого магнітні моменти атомів здійснюватимуть прецесійний рух у кристалічних ґратах відносно вісі обертання з частотою обертання магнетика. Така впорядкована прецесія атомів відносно вісі обертання магнетика зумовлює його додаткове намагнічення. Зауважимо, що під час обертання магнетика в ньому виникає лише діамагнітна намагніченість, величина якої досить мала і потрібний точний експеримент для її виявлення. За допомогою ефекту Барнетта визначають *гіромагнітне відношення*

$$\Gamma = \frac{M}{p_L} = g \frac{e}{2m_e}, \text{ або } g = \Gamma \frac{2m_e}{e}. \quad (10.42)$$

Зворотній ефект, виникнення механічного моменту феромагнетика під час його намагнічування у зовнішньому магнітному полі називають *магнітомеханічним явищем*. Це явище в 1915 році дослідили експериментально і пояснили теоретично Альберт Ейнштейн і Вандер де Гааз. Суть *дослідів Ейнштейна-де Гааза* полягає у наступному, рис. 10.4 а. Невеликий залізний стержень 1 із пара- або феромагнітної речовини, підвішений на тонкій пружній нитці 2, розташовували всередині соленоїда 3. Під час намагнічування стержень повертається і закручує нитку. Під час зміни напрямку намагнічуючого поля змінювався й напрямок обертання стержня. Поворот відмічався за допомогою дзеркальця 4 (закріпленого на стержні), яке відбивало зайчик на шкалі 5. За дослідом визначали  $\vec{M}$  і  $\vec{p}_L$ , величину  $\vec{M}/\vec{p}_L$  та знаходили гіромагнітне відношення  $\Gamma$ .

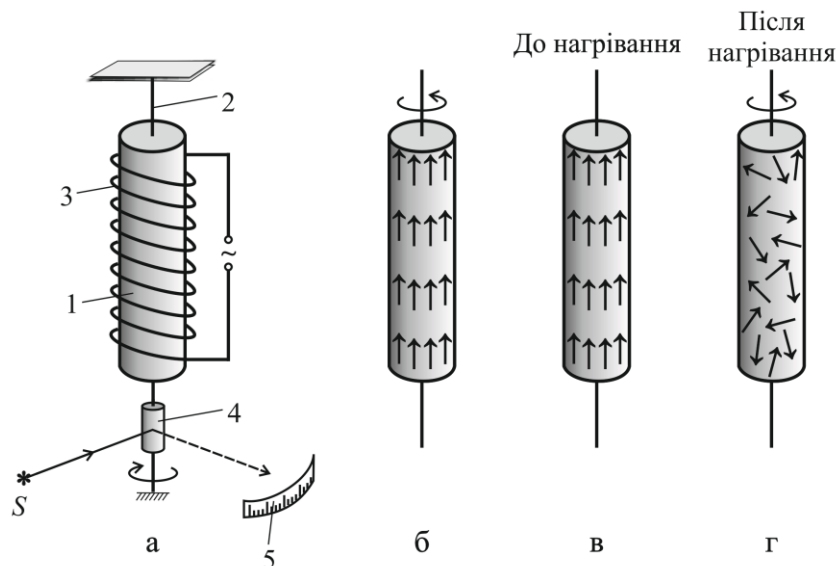


Рис. 10.4. Магнітомеханічні явища у феромагнетиках: а – схема досліду Ейнштейна-де Гааза; б – ефект Барнетта (намагнічування залізного стержня при швидкому його обертанні); в – ефект намагнічення (упорядкування магнітних моментів атомів); г – зникнення ефекту намагнічення (хаотична орієнтація магнітних моментів атомів).

Співвідношення (10.41) показує, що намагнічування феро- або

парамагнітного циліндричного тіла вздовж його вісі супроводжується не тільки тим, що магнітні моменти атомів орієнтуються в напрямі дії зовнішнього магнітного поля вздовж вісі, але й тим, що атоми, а разом з ними і тіло в цілому набувають відповідного механічного моменту. Механічний момент тіла складається з суми механічних моментів атомів і механічного моменту циліндра як цілого. До намагнічування повний механічний момент тіла дорівнював нулю. Для ізольованої системи повний механічний момент імпульсу зберігається. Під час намагнічування переорієнтація магнітних моментів атомів зумовлює виникнення у них додаткових механічних моментів. Звідси випливає, що кристалічні ґрати магнетика під час намагнічування мають набути механічного моменту, що визначається сумарним механічним моментом атомів, але протилежного напрямку. Отже, якщо до намагнічування тіло перебувало у стані спокою, то внаслідок намагнічування воно має повернутися на певний кут. Ефект повороту дуже малий. Для його підсилення Ейнштейн і де Гааз скористалися явищем резонансу. Вони помістили тіло у котушку зі змінним струмом, а на стержні закріпили дзеркальце, світловий промінь від якого спрямували на шкалу.

Частота струму змінювалась так, щоб амплітуда відхилень світлового променя була максимальною. За цієї умови частота струму  $\omega$  збігається з власною частотою крутильних коливань циліндричного тіла  $\omega_0$ . Для гіромагнітного відношення розрахунки магнітомеханічного явища дають таку формулу:

$$\Gamma = \frac{VJ_m\omega}{\theta^2 D}, \text{ або } g = -\frac{2m_e VJ_m\omega}{e\theta^2 D}, \quad (10.43)$$

де  $\vec{J}_m$  – вектор намагнічення тіла,  $V$  – його об'єм,  $\omega$  – циклічна частота коливань тіла,  $\theta$  – кут повороту,  $D$  – модуль кручення дротини,  $e$  і  $m_e$  – заряд і маса електрона. Як видно, у цій формулі всі параметри відомі або можуть бути визначені експериментально і, таким чином, розраховують  $g$ . Для феромагнетиків експериментально було отримано  $g = 2$ . Ця величина виявилась у два рази більшою, ніж у випадку, коли магнітні властивості феромагнетиків визначались орбітальним рухом електронів. Ці результати були одержані ще до відкриття спіну електрона і тому не могли бути пояснені. Після відкриття спіну стало зрозуміло, що феромагнетизм зумовлений наявністю спінових, а не орбітальних магнітних моментів електронів. Для інших магнетиків значення  $g$ -множника Ланде перебувало у межах від 1 до 2, тобто їхні магнітні властивості визначались як орбітальним, так і спіновим рухом електронів, внаслідок чого для різних матеріалів різний. Знак гіромагнітного відношення в усіх випадках свідчив про те, що магнітні властивості всіх магнетиків визначаються рухом електронів.

Дослід Штерна-Герлаха – це дослід, який підтвердив, що атом має магнітний момент, проекція якого на напрям зовнішнього магнітного поля набуває лише певних значень. Цей дослід запропонували (1920) радянські фізики Петро Леонідович Капіца і Микола Миколайович Семенов, його здійснили (1922) німецькі фізики Отто Штерн і Вальтер Герлах. Ними (рис. 10.5) вивчалось проходження вузького пучка атомів срібла у сильному неоднорідному магнітному полі. Виявилось, що пучок розщеплюється на два компоненти, які симетрично зміщені відносно напрямку його початкового поширення. Це свідчило, що проекція магнітного моменту атома набуває лише двох значень, які відрізняються знаком. Величина магнітного моменту, виміряна у дослідах Штерна-Герлаха, виявилась рівною магнетону Бора.

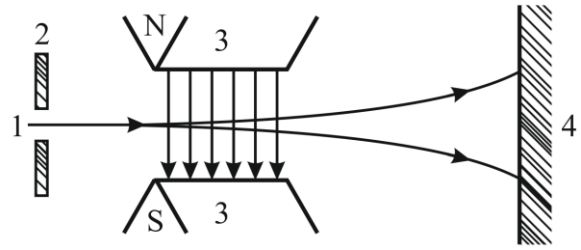


Рис. 10.5. Схема досліду Штерна-Герлаха:  
1 – пучок атомів; 2 – екран із щілиною;  
3 – магніт; 4 – екран.

За квантово-механічними розрахунками, узгодженими з експериментом щодо спостережуваних механічного і магнітного моментів у електрона в атомі формулюють *квантові правила відбору*, що подані у табл. 10.1

Таблиця 10.1

**Квантування механічних і магнітних моментів електрона в атомі**

Орбітальні моменти	Спінові моменти
$p_l = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ – механічний момент, $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ – орбітальні квантові числа та відповідні до них $s, p, d, f, g, \dots$ – квантові стани; $M_l = -\frac{e\hbar}{2m_e}\sqrt{l(l+1)}$ – орбітальні магнітні моменти; $\Gamma = \frac{M_l}{p_l} = \frac{M_{l_z}}{p_{l_z}} = -\frac{e}{2m_e}$ – гіромагнітне відношення для орбітальних моментів; $p_{l_z} = m_l\hbar$ – проекції механічного моменту, $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$ – магнітні квантові числа; $N_{m_l} = 2l + 1$ – загальна кількість квантових станів; $M_{l_z} = -\frac{e\hbar}{2m_e}m_l = \mu_B m_l$ – проекції магнітного моменту.	$p_s = \hbar\sqrt{s(s+1)}$ – спіновий (власний) механічний момент, $s = 1/2$ – спінове квантове число; $p_s = \hbar\sqrt{3/4}$ – величина спінового моменту; $M_s = -\frac{e\hbar}{m_e}\sqrt{s(s+1)}$ – спіновий магнітний момент; $\Gamma = \frac{M_s}{p_s} = \frac{M_{s_z}}{p_{s_z}} = -\frac{e}{m_e}$ – гіромагнітне відношення для спінових моментів; $p_{s_z} = m_s\hbar$ – проекції спінового механічного моменту, $m_s = \pm 1/2$ – магнітні спінові квантові числа; $N_{m_s} = 2s + 1 = 2$ – загальна кількість квантових станів $\Rightarrow s = 1/2$ ; $M_{s_z} = -\frac{e\hbar}{m_e}m_s = \pm \frac{e\hbar}{2m_e} = \pm \mu_B$ – проекції спінового магнітного моменту.

Для атомів, що мають велику кількість електронів,  $\vec{p}_s$  є результуючим вектором з урахуванням правил просторового квантування.

У табл. 10.2 наведені дані про конфігурацію спінів електронів оболонки 3d вільних атомів групи заліза.

Таблиця 10.2

Конфігурації спінів електрона

Елементи	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Результуючий спін	1	2	3	5	5	4	3	2
	↓	↓↓	↓↓↓	↓↓↓↓↓	↓↓↓↓↓	↑↓↓↓↓↓	↑↓↑↓↓↓	↑↓↑↓↑↓↓

Максимальна некомпенсованість спінів досягається у марганцю і хрому, яким відповідає і максимальний результуючий спіновий магнітний момент. Проте така орієнтація спінів порушується, як правило, під час утворення твердого стану, внаслідок чого результуючий спіновий магнітний момент атомів в твердому тілі виявляється іншим. Так у ґратах заліза середня кількість магнетонів Бора, віднесена до одного атома, дорівнює не 4, а всього лише 2,3; для хрому – 0,4; для марганцю – 0,5 і т.п.

Атомні ядра також володіють спіном і зв'язаним з ним магнітним моментом. За порядком величини спін ядра такий саме як і спін електрона. Але для твердих тіл маса ядра атому наближено в  $10^3$  разів більша маси електрона, тому у відповідності з (10.39) магнітний момент ядра наближено на три порядки менший магнітного моменту електрона. Тому у першому наближенні вплив магнітних моментів ядер на магнітні властивості тіл не впливають. Разом з тим слід враховувати, що для ряду фізичних явищ їх вплив буває суттєвим.

#### 10.4. Магнітний момент атома. Спектральна класифікація атома

Відшукаємо результуючий магнітний момент атома. Він визначається з урахуванням правил просторового квантування спектральної класифікації станів атома.

Для багато електронних атомів – ядро плюс  $N$  електронів, – виконуються закони збереження: енергії  $E$ ; повного механічного моменту імпульсу  $\vec{p}$ ; проекції механічного моменту імпульсу на довільну вісь  $p_z$ . Всі ці величини характеризуються відповідними квантовими числами  $n, l, m_l, m_s$ . На перший погляд здається, що ці числа характеризують атом в цілому, а для окремих електронів не зберігаються. Але наближені методи квантової механіки, зокрема метод самоузгодженого поля, дозволяє розглядати електрони майже як незалежні частинки, що перебувають у полі останніх електронів і ядра. Тому і окремий електрон характеризується квантовими числами  $n, l, m_l, m_s$ . Але це поле не є центральносиметричним, а тому  $E$  залежить як від  $n$  так і від  $l$ , але не залежить від  $m_l$ .

Отже, стан електрона в атомі потрібно знати, щоб знати стан самого

атому. Квантовий стан електрона в атомі позначається символом  $nl^k$ , що називається *електронною конфігурацією*. Де  $n = 1, 2, 3, \dots$  – головне квантове число, що задає номер енергетичного рівня в атомі  $E_n \sim -1/n^2$ ;  $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots, n-1$  станів,  $l$  – орбітальне квантове число що в свою чергу позначається відповідними символами  $l = s, p, d, f, g, h, \dots$  і визначає кількість максимально можливих значень орбітального механічного моменту імпульсу електрона  $p_l = \hbar\sqrt{l(l+1)}$  на даному енергетичному рівні, тобто  $N_l = 2l + 1$ . Коли у даному квантовому стані  $nl$  перебуває кілька електронів, то біля  $l$  ставиться відповідне число  $k$  у вигляді показника степеня  $nl^k$ . Повністю укомплектований електронами енергетичний рівень атома містить лише визначену їх кількість. Максимальна кількість електронів у даному квантовому стані  $nl$  визначається згідно зазначених правил відбору для  $l$  та враховує принцип Паулі про те, що у даному квантовому стані можуть перебувати лише два електрони із протилежно напрямленими спінами  $m_s = \pm 1/2$ , тобто  $N_{\max} = 2(2l + 1)$ . Отже, електронна конфігурація атома може бути подана схематично  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$  і т.п.

Для повної характеристики стану атома із порядковим номером  $Z$  ( $Z$  – заряд ядра атома, що визначає загальну кількість електронів в атомі) використовують величини повного орбітального  $\vec{L} = \sum_{i=1}^Z \vec{p}_{li}$ , повного спінового

$\vec{S} = \sum_{i=1}^Z \vec{p}_{si}$  і повного механічного  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  моментів імпульсу. Тоді квантовий

стан атома записують за допомогою спеціального позначення  ${}^{\chi}L$  – терма.

*Терм* – це сукупність енергетичних рівнів з фіксованим значенням  $L$  та  $S$ ,  $\chi$  – мультиплетність терма.

*Мультиплетність терма* – це кількість можливих станів – значень квантового числа  $J$  за заданого  $L$ , що дорівнює:  $\chi = 2S + 1$ . У табл. 10.3 представлені мультиплетності термів залежно від квантового числа  $S$ .

Оскільки  $s_i = 1/2$ , тоді із формули

$$S = \sum_{i=1}^Z s_i; \sum_{i=1}^Z s_i - 1; \sum_{i=1}^Z s_i - 2; \dots; \sum_{i=1}^Z s_i - 1; \sum_{i=1}^Z s_i - N \geq 0, \quad (10.44)$$

видно, що коли  $Z$  непарне  $S$  напівціле число, тобто мультиплетність парна (дублети, квартети тощо), а коли  $Z$  парне  $S$  ціле число, тобто мультиплетність непарна (син глети, триплети, квінтети тощо). Так для систем з одним електроном (атом гідрогену H, йон молекули водню  $H_2^+$ ,  $S = 1/2$ ) отримуються лише дублетні стани; з двома електронами (атом He) – синглетні стани ( $S = 0$ , спіни електронів антипаралельні) і триплетні стани ( $S = 1$ , спіни електронів паралельні). Отже, *мультиплетність* – число можливих орієнтацій в просторі

повного спіну атома або молекули.

Таблиця 10.3

Мультиплетність залежно від квантового числа  $S$

Мультиплетність	Синглет	Дублет	Триплет	Квартет	Квінтет
$S$	0	1/2	1	3/2	2
$2S + 1$	1	2	3	4	5

Також мультиплетність визначає кратність виродження рівнів атома або молекули. Кількість квантових станів  $\chi = 2S + 1$ , які відповідають рівню енергії із заданим  $S$ , відрізняються значеннями проекції повного спіна і характеризуються квантовим числом  $m_S = -S, -S + 1, \dots, +S$ , яке визначає величину цієї проекції. Внаслідок спин-орбітальної взаємодії рівень енергії може розщепитися на  $2S + 1$  підрівнів.

Окремий рівень, що входить до складу терма, позначають  $^{2S+1}L_J$ . Числа  $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$  позначаються відповідними символами  $L = S, P, D, F, G, H, \dots$ . Одночасно із символьним позначенням терма визначають і електронну конфігурацію. Наприклад, синглетний і триплетний рівні атома гелію записують так:  $1s^2 \ ^1S_0$ ;  $1s2p \ ^1P_0$ ,  $1s2s \ ^3S_1$ ,  $1s2p \ ^3P_{1,2,3}$ .

Рівень атома  $^{2S+1}L_J$  вироджений, кратність його виродження  $N_J = 2J + 1$ , бо йому відповідає  $2J + 1$  станів, що визначаються квантовими числами  $m_J = -J, -J + 1, \dots, +J$ .

Атом також характеризується певною парністю, що визначається електронною конфігурацією. Коли сума  $\sum_i^N l_i$  дає парне число, то це буде парний стан атома.

Розглянемо загальні закономірності розміщення рівнів енергії атома: коли електрон перебуває в стані з певними числами  $n$  і  $l$  (задана електронна конфігурація), тоді такому розподілу може відповідати кілька різних енергетичних рівнів, що різняться величиною як  $L$  так і  $S$ . Порядок розміщення рівнів за умови заданої електронної конфігурації встановлюється методом Хартрі-Фока (один із наближених теоретичних методів квантової механіки щодо визначення квантового стану атома, який має велику кількість електронів). Виявилось, що з усіх термів даної електронної конфігурації найменшу енергію має терм з найбільшим спіном  $S$  і заданому спінові  $S$  з найбільшим значенням орбітального моменту  $L$ .

Оболонка атома – сукупність всіх електронних станів із заданим значенням квантових чисел  $n$  і  $l$ . Кількість електронів у оболонці є  $N_{\max} = 2(2l + 1)$ . Для повністю заповненої оболонки:  $S = 0$ ;  $L = 0$ ;  $J = 0$ . Для заповненої оболонки терм має вигляд  $^1S_0$ .

Сукупність електронів (оболонки) з фіксованим головним квантовим числом  $n$  називають *групою* або *шаром*. Кількість електронів в шарі дорівнює

$$N_e = 2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2. \quad (10.45)$$

Кожний шар позначається символом, взятим із рентгенівської спектроскопії, відповідно:

Головне квантове число $n$ :	1	2	3	4	5
Символ шару:	K	L	M	N	O
Можлива кількість електронів $N_e$ :	2	8	18	32	50

На відміну від атома гідрогену в інших атомах енергія стану визначається не лише головним квантовим числом  $n$ , але й орбітальним  $l$ . Залежність  $E$  від  $n$  більш істотна ніж від  $l$ . Тому стани з заданим  $n$  лежать нижче, ніж стани з  $n+1$ . Тому послідовність енергостанів має вигляд  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ , але під час переходу до  $d$ , а особливо до  $f$  станів ситуація змінюється. Коли  $l$  більше 2 в оболонці  $M$  залежність  $E$  від  $l$  стає істотною. Більш точні квантово-механічні обчислення показують, що мінімум енергії  $d$ - і  $f$ - станів лежить ближче до ядра, у більш глибоких частинах оболонки, ніж  $s$ - і  $p$ - стани. Тому досить часто  $d$ - і  $f$ - електрони називають *проникними*; отже,  $3d$ - електрони рухаються в середньому ближче до ядра, ніж  $4s$ - електрони. Тому надалі порядок заповнення станів, що розміщенні за  $3p$ - станами наступний:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 [4s^2 3d^{10}] 4p^6 [5s^2 4d^{10}] 5p^6 [6s^2 4f^{14} 5d^{10}] 6p^6 [7s^2 5f^{14} 6d^{10}].$$

Прості правила заповнення електронами оболонок атомів можна подати у вигляді табл. 10.4.

Таблиця 10.4

Схема заповнення електронами оболонок атома

$n/l$		0	1	2	3	4	$N_e$
		s	p	d	f	g	
1	K	2					2
2	L	2	6				8
3	M	2	6	10			18
4	N	2	6	10	14		32
5	O	2	6	10	14	18	50

Точні значення енергії і точні хвильові функції електрона в атомі можна отримати, якщо розв'язати основне рівняння квантової механіки – рівняння Шредінгера  $\hat{H}\psi = E\psi$ , а також рівняння для власних функцій і власних значень операторів, що з оператором повної енергії  $\hat{H}$  утворюють повний набір спостережуваних величин, що одночасно точно можуть бути вимірними. Але



побудувати такий повний набір не вдалося, оскільки як виявилось лише для атома гідрогену рівняння Шредінгера має точні розв'язки. Вже для атома гелію точних розв'язків не існує. Отже, для більш важких атомів під час теоретичних розрахунків використовують різноманітні наближені методи квантової механіки, що уможливають відшукання поправок до базової задачі про атом гідрогену, розв'язки якої вважають нульовим наближенням  $\hat{H}^{(0)}\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(0)}$ . У теорії збурень поправки шукають, взявши за оператор збурення  $\hat{H} - \hat{H}^{(0)}$ , що включає в себе оператор кулонівської взаємодії між окремими електронами і оператор спін-орбітальної взаємодії між ними.

Найцікавіший випадок, коли кулонівська взаємодія між електронами атома значно перевищує спін-орбітальну, тоді останньою можна знехтувати і для опису стану атома вважається хорошим наближенням, коли його стан описується квантовими числами, яким відповідають: результуючий орбітальний момент атома  $L$ ; результуючий спін атома  $S$ . В такому випадку говорять, що в атомі між електронами існує *нормальний зв'язок*, що характерний для всіх атомів (крім важких).

Всі наведені вище міркування відносяться до атомів з нормальним (рассел-раундеровським) зв'язком. В такому разі приблизно зберігається магнітний момент  $\vec{M}_L$ , спричинений сукупним орбітальним рухом електронів і магнітний момент  $\vec{M}_S$ , спричинений сукупним спіновим рухом електронів, а отже, і  $\vec{M}_J = \vec{M}_L + \vec{M}_S$  – повний *магнітний момент атома*.

Тоді спочатку знаходять результуючий *орбітальний момент імпульсу*:

$$\vec{L} = \vec{p}_L = \sum_{i=1}^Z \vec{p}_{li}, \quad (10.46)$$

$\vec{p}_{li}$  – орбітальний момент імпульсу  $i$ -го електрона. Числове значення  $|\vec{L}| = p_L$  визначається квантовим числом  $L$ :

$$|\vec{L}| = p_L = \hbar\sqrt{L(L+1)}. \quad (10.47)$$

Число  $L$  може набувати всіх цілочисельних значень, з околу між максимальним і мінімальним значеннями алгебраїчної суми  $\sum_i l_i$  орбітальних квантових чисел  $l_i$  окремих електронів.

Далі знаходять результуючий *спіновий момент атома*:

$$\vec{S} = \vec{p}_S = \sum_{i=1}^Z \vec{p}_{si}, \quad (10.48)$$

$\vec{p}_{si}$  – спін  $i$ -го електрона. Чисельне значення  $|\vec{S}| = p_S$  визначається квантовим числом  $S$ :

$$|\vec{S}| = p_S = \hbar\sqrt{S(S+1)}. \quad (10.49)$$

Число  $S$  може набувати значень, які відрізняються одне від одного на 1 із околу

між мінімальним і максимальним значеннями алгебраїчної суми  $\sum_i s_i$  спінових квантових чисел окремих електронів, згідно (10.44).

Повний механічний момент атома  $\vec{J}$  знаходиться як векторна сума  $\vec{L}$  і  $\vec{S}$ , тобто  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . Кількісне значення  $|\vec{J}| = p_J$  визначається внутрішнім квантовим числом  $J$ :

$$|\vec{J}| = p_J = \hbar\sqrt{J(J+1)}, \quad (10.50)$$

де  $J$  – відповідне квантове число, що характеризує повний механічний момент імпульсу  $\vec{J}$  і може набувати ряду таких значень:

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, L - S, \text{ якщо } L > S,$$

$$J = S + L, S + L - 1, \dots, S - L, \text{ якщо } S > L.$$

Коли теоретично врахувати спін-орбітальну взаємодію між електронами, то рівень атома, що визначається квантовими числами  $L$  і  $S$ , розщеплюються на  $2S+1$  ( $L \geq S$ ) підрівнів тонкої структури спектра; коли  $L < S$  число підрівнів буде рівним  $2L+1$ . Коли  $L=0$ , або  $S=0$  то розщеплення відсутнє (воно відсутнє і тоді, коли  $L=S=0$ ).

Основний терм атома зі спін-орбітальним зв'язком шукають за *правилом Хунда*: найбільшою енергією володіє терм з найбільш можливим для заданої електронній конфігурації спіном  $S$  і найбільш можливим для цього спіну орбітальним моментом  $L$ , квантове число повного механічного моменту  $J = |L - S|$ , якщо під оболонка заповнена менше ніж на половину, або  $J = |L + S|$ , коли електронна оболонка заповнена більше ніж наполовину.

Відносно магнітного поля  $\vec{H}$  повний механічний момент імпульсу  $\vec{J}$  може орієнтуватись лише так, що його проекція на цей напрямок цілократна  $\hbar$ :

$$J_H = m_J \hbar, \quad (10.51)$$

$m_J$  – магнітне квантове число, яке набуває ряду таких значень:  $m_J = -J, -(J-1), \dots, 0, 1, 2, \dots, +J$ , всього  $2J+1$  значень.

Повному механічному моменту імпульсу атома  $\vec{J}$  відповідає магнітний момент атома  $\vec{M}_J = \vec{M}_L + \vec{M}_S$ , величина якого  $|\vec{M}_J| = M_J$  визначається як

$$M_J = -g\mu_B\sqrt{J(J+1)}, \quad (10.52)$$

де  $\mu_B$  – магнетон Бора;  $g$  – множник Ланде, який визначається як

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}. \quad (10.53)$$

Множник Ланде, або *фактор магнітного розщеплення* враховує відмінності гіромагнітних відношень орбітального і спінового моментів, що входять у повний магнітний момент атома. Для  $L=0$ , для чисто спінового магнетизму,  $g=2$ ; для  $S=0$ , для чисто орбітального магнетизму,  $g=1$ .

Відповідно, повний магнітний момент  $\vec{M}_J$  у проекції на напрямок магнітного поля  $\vec{H}$  дорівнює:

$$M_{JH} = -m_J g \mu_B. \quad (10.54)$$

Досить часто під магнітним моментом атома розуміють не  $M_J$ , а максимальне значення проекції  $M_{JH}$  на напрямок поля  $\vec{H}$ .

Наприклад, магнітний момент гідрогену в основному стані дорівнює магнетону Бора  $\mu_B$  оскільки для гідрогену:  $L=0$ ,  $S=1/2$ ,  $J=1/2$ ,  $g=2$ ,  $m_J = -1/2, +1/2$ , тому  $M_{JH} = \pm\mu_B$ . Для вільного атома заліза, у якого орбітальний магнітний момент заморожений  $J=S=2$ ,  $g=2$  і  $M_{JH} = \pm 4\mu_B$ . Для всіх атомів і йонів із заповненими оболонками  $S=0$ ,  $L=0$  і  $J=0$ , тому магнітні моменти таких атомів та йонів рівні нулю.

За принципом Паулі в кожному квантовому стані може перебувати не більше двох електронів з протилежно направленими спінами. Результируючий спіновий момент цих електронів дорівнює нулю. Такі електрони називають спареними. Якщо до атома чи йону входить непарна кількість електронів, то один з них виявиться неспареним, і атом в цілому буде володіти постійним магнітним моментом. За парної кількості електронів в атомі можливою є реалізація двох випадків: всі електрони спарені і результируючий спіновий момент дорівнює нулю; два чи декілька електронів не спарені і атом володіє постійним магнітним моментом.

Наприклад, H, K, Na, Ag мають непарну кількість електронів і один з них неспарений. Або Be, C, Ne, Mg мають парну кількість електронів, і всі вони спарені. Оксиген має також парну кількість електронів, але два з них неспарені.

Молекули вільних радикалів мають неспарену кількість електронів, що відіграє важливу роль у протіканні багатьох хімічних реакцій. В цьому причина того, що вони є магнітними.

### **10.5. Класифікація магнітних матеріалів. Парамагнетики і діамагнетики. Температурна залежність намагніченості парамагнетиків**

Магнітні матеріали або *магнетики* – це клас речовин, які можуть породжувати магнітне поле або видозмінювати зовнішнє магнітне поле. Усі речовини в природі відносять до слабوماгнітних або сильномагнітних магнетиків. Традиційна класифікація магнітних речовин ґрунтується на поділі їх за величиною та знаком магнітної сприйнятливості  $\chi_\mu$ . Ізотропні речовини, для яких  $\chi_\mu < 0$  (напрями зовнішнього магнітного поля  $\vec{H}$  та намагніченості магнетика  $\vec{J}_m$  є антипаралельними), називають *діамагнетиками*, магнітна сприйнятливість яких становить порядок  $10^{-7}$ . Для всіх інших речовин  $\chi_\mu > 0$

(напрями зовнішнього магнітного поля  $\vec{H}$  та намагніченості магнетика  $\vec{J}_m$  є паралельними), за таких умов магнітні матеріали, для яких сприйнятливість коливається в межах  $10^{-6} \div 10^{-4}$ , називають *парамагнетиками*. Якщо  $\chi_m \gg 0$ , то реалізується випадок *феромагнітних* матеріалів.

Слабомагнітними магнетиками є пара- і діамагнетики. Основною різницею між ними є те, що атоми парамагнетиків на відміну від діамагнетиків мають власні магнітні моменти, які орієнтуються вздовж силових ліній зовнішнього магнітного поля, тобто парамагнетик намагнічується. За відсутності цього поля магнітні моменти у зв'язку з коливальним рухом дезорієнтовані і вектор намагніченості  $\vec{J}_m = 0$ . Властивості намагнічування мають і діамагнетики, але особливість цього процесу в них полягає у тому, що під дією сили Лоренца виникає індукований, магнітний момент, який завжди спрямований проти зовнішнього магнітного поля (через це на діамагнетики діє виштовхувальна сила з боку зовнішнього магнітного поля). Оскільки у пара- і діамагнетиків відносно мала намагніченість через малу величину їх магнітної сприйнятливості, то їх віднесли до *слабомагнітних речовин*.

Магнетики у зовнішньому магнітному полі поведуть себе по різному через особливості механізму їх намагніченості. *Парамагнетизм* – властивість тіл, поміщених у зовнішнє магнітне поле, намагнічуватись у напрямі, співпадаючому з напрямом цього поля пояснюється тим, що усередині парамагнетика до дії зовнішнього поля додається дія магнітного поля, обумовленого наявністю у атомів або молекул парамагнетика постійного магнітного моменту  $\vec{M}$ , що сприяє його намагніченості  $\vec{J}_m$ . В цьому відношенні парамагнетизм протилежний *діамагнетизму*, за якого в тілі під дією зовнішнього магнітного поля  $\vec{H}$  виникає магнітний момент  $\vec{M}$  орієнтований назустріч напрямку напруженості цього поля. Тому парамагнітні тіла притягуються до полюсів магніта (звідки й походить назва «парамагнетизм»), а діамагнітні – відштовхуються. Характерною властивістю намагнічуватись у магнітному полі володіють також феромагнетики і антиферомагнетики. Проте за відсутності зовнішнього поля намагніченість парамагнетиків дорівнює нулю і вони не володіють магнітною структурою (взаємною впорядкованою орієнтацією магнітних моментів атомів), тоді як феро- і антиферомагнетики зберігають магнітну структуру.

Термін «парамагнетизм» ввів М. Фарадей (1845), який розділив всі речовини (окрім феромагнітних) на діа- і парамагнітні. *Парамагнетизм* характерний для речовин, структурні одиниці яких (атоми, молекули, іони, ядра атомів) *володіють постійним магнітним моментом* але за відсутності зовнішнього магнітного поля ці моменти орієнтовані хаотично, так що  $\vec{J}_m = 0$ . За наявності поля магнітні моменти атомів парамагнітних речовин орієнтуються переважно уздовж силових ліній поля, тому магнітна

сприйнятливості парамагнетиків  $\chi_{\mu} > 0$ .

На відміну від парамагнетизму *діамагнетизм* – властивість речовини намагнічуватися у зовнішньому магнітному полі у напрямку протилежному напрямку цього поля. Тобто, це явище виникнення у діамагнетика намагніченості, напрямленої назустріч зовнішньому (намагнічувальному) полю, тому магнітна сприйнятливості діамагнетиків  $\chi_{\mu} < 0$ . Природа діамагнетизму полягає в тому, що під час внесення діамагнетика в магнітне поле у його об'ємові індуються вихрові мікроструми, які згідно правила Ленца, створюють власне магнітне поле, спрямоване назустріч зовнішньому полю. Проявом діамагнетизму є послаблення магнітного поля за наявності в ньому діамагнітної речовини.

Діамагнетизм різною мірою притаманний всім речовинам. В ряді речовин він перекривається іншими, сильнішими ефектами (орієнтаційними, обмінними). Діамагнетиками є інертні гази, азот, водень, мідь, ртуть, вісмут, цинк, золото, срібло, вода тощо.

Поведінка магнітних речовин є неоднаковою у неоднорідному зовнішньому магнітному полі. Наслідком діамагнетизму є виштовхування діамагнітних тіл з областей сильного магнітного поля в області, де воно слабше. Цей ефект можна використати для левітації, тобто для зависання діамагнітного об'єкта на певній висоті під дією постійного в часі, але неоднорідного в просторі зовнішнього магнітного поля. Парамагнетик, навпаки буде втягуватися в область найбільшої напруженості магнітного поля  $\vec{H}$ .

Разом з тим істотна взаємодія між магнітними моментами структурних одиниць магнетиків, що відносить їх до класу *сильномагнітних речовин*, зумовлює наступні ефекти: *феромагнетизм*, який реалізується тоді, коли всі атомні магнітні моменти розміщуються паралельно; *антиферомагнетизм* спостерігається в кристалах, в яких атомні магнітні моменти розміщуються антипаралельно; *ферімагнетизм* реалізується тоді, коли значення магнітних моментів є антипаралельними але не рівні між собою, внаслідок чого відсутня їх компенсація між сусідніми атомами.

Наведена схема класифікації магнітних речовин не є універсальною, оскільки не враховує всі можливі взаємодії у матеріалах. Так, зокрема, існують речовини, які важко однозначно віднести до одного з перелічених типів магнетиків. Відомі монокристали, які є парамагнітними вздовж однієї осі та діамагнітними відносно іншої. Деякі кристали намагнічуються вздовж однієї осі як феромагнетика, а відносно іншої – як слабомагнітні речовини (парамагнетика, ферімагнетика). Крім того, ферімагнітні кристали за поведінкою в магнітному полі відносять до слабомагнітних речовин, тоді як за механізмом утворення є близькими до антиферомагнетиків.

Зупинимось більш детально на макроскопічних проявах слабомагнітних матеріалів у зовнішньому магнітному полі, зокрема на температурній

залежності намагніченості від величини поля  $\vec{H}$ .

У діамагнітних тіл магнітна сприйнятливість  $|\chi_\mu| < 1$ , від'ємна  $\chi_\mu < 0$ , і не залежить від напруженості зовнішнього магнітного поля  $\vec{H}$  і температури  $T$ . Вони намагнічуються у напрямку протилежному полю, внаслідок чого виштовхуються у неоднорідному магнітному полі з області найсильнішого поля.

У парамагнітних тіл також  $|\chi_\mu| < 1$ , але на відміну діамагнітних, вона додатня  $\chi_\mu > 0$ . Такі тіла намагнічуються у напрямку поля і втягуються в область з максимальною напруженістю поля  $\vec{H}$ .

На рис. 10.6 а показано залежність намагніченості  $\vec{J}_m$  магнетика від величини магнітного поля  $\vec{H}$ : для діамагнетиків – 1; для парамагнетиків – 2. В обох випадках  $J_m$  пропорційна  $H$ , що свідчить про незалежність  $\chi_\mu$  від  $H$ . Проте для парамагнетиків така залежність спостерігається лише у відносно слабких полях і високих температурах. У сильних полях за низьких температур крива  $J_m(H)$  асимптотично наближається до граничного значення  $J_S$ , що відповідає магнітному «насиченню» парамагнетика, рис. 10.6 б. Крім того,  $\chi_\mu$  деяких парамагнітних тіл залежить від температури, що описується законом Кюрі:

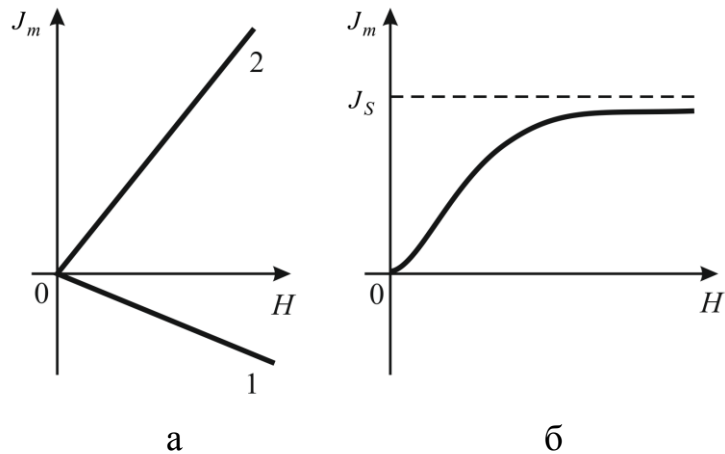


Рис. 10.6. Залежність намагніченості магнетика від величини зовнішнього магнітного поля: а) 1 – для діамагнетиків, 2 – для парамагнетиків у відносно слабких магнітних полях і високих температурах; б) для парамагнетиків у сильних магнітних полях та за низьких температур.

де  $C$  – стала Кюрі (стала речовини),  $T$  – абсолютна температура.

$$\chi_\mu(T) = \frac{C}{T}, \quad (10.55)$$

Закон Кюрі (1895) був експериментально встановлений французьким фізиком П'єром Кюрі. З 1890 по 1895 роки Кюрі займався вивченням магнітних властивостей речовин за різних температур. На підставі великої кількості експериментальних даних ним була встановлена залежність між температурою і намагніченістю, що згодом отримала назву закону Кюрі.

Закону Кюрі підкоряються гази (кисень  $O_2$ , окис азоту  $NO$ ), пара лужних металів, рідкі розчини парамагнітних солей рідкоземельних елементів та деякі

парамагнітні солі у кристалічному стані. У такої солі між йонами – носіями магнітного моменту  $\vec{M}$ , розташовані групи атомів (наприклад, молекули кристалізованої води, аміаку і ін.), магнітний момент яких дорівнює нулю, що перешкоджає взаємодії між цими йонами.

Класична теорія, обґрунтування закону Кюрі заснована на статистичному підході з дослідження властивостей системи «газу» слабо взаємодіючих атомів, молекул або йонів, які мають магнітний дипольний момент. За відсутності зовнішнього магнітного поля магнітні моменти  $\vec{M}$  молекул орієнтовані хаотично. У магнітному полі  $\vec{H}$  відбувається орієнтація моментів вздовж поля, якій перешкоджає тепловий рух частинок речовини. Статистичний розрахунок для намагніченості  $\vec{J}_m$  – магнітного моменту одиниці об'єму речовини, що перебуває під впливом слабого магнітного поля  $\vec{H}$  за температури  $T$  дає величину

$$J_m = \frac{NM^2H}{3kT}, \quad (10.56)$$

де  $N$  – кількість молекул;  $k$  – стала Больцмана. Отже, магнітна сприйнятливості речовини:

$$\chi_\mu = \frac{J_m}{H} = \frac{NM^2}{3kT}, \quad (10.57)$$

Тоді, з урахуванням (10.55), стала Кюрі визначатиметься як

$$C = \chi_\mu T = \frac{NM^2}{3k} = \text{const}. \quad (10.58)$$

У сильних магнітних полях і за низьких температур теплові рухи молекул не порушують орієнтацію їх магнітних моментів, і намагніченість  $J_m$  прагне до величини  $NM^2$ , тобто до насичення і закон Кюрі не виконується. Під час істотної взаємодії йонів – носіїв магнітного моменту між собою та за наявності між ними немагнітних йонів кристалічних ґрат парамагнетика його магнітна сприйнятливості підкоряється не закону Кюрі, а закону Кюрі-Вейса, що встановлює залежність магнітної сприйнятливості речовини поблизу точки Кюрі:

$$\chi_\mu(T) = \frac{C}{T - \theta}, \quad (10.59)$$

де  $C$  – стала Кюрі (стала речовини),  $T$  – абсолютна температура;  $\theta$  – температура Кюрі.

Закон Кюрі-Вейса був встановлений теоретично французьким фізиком П'єром Ернстом Вейсом у 1907 році і уточнює закон Кюрі. Отже, коли температура сягає деякого критичного значення  $T = \theta$ , яке називають температурою Кюрі, магнітна сприйнятливості речовини прагне до нескінченості.

Згодом було експериментально підтверджено, що для багатьох феро- і

антиферомагнетиків у парамагнітній області (за температур вищих точки Кюрі) залежність  $\chi_{\mu}(T)$  добре узгоджується із формулою (10.59). У феромагнетиків  $\theta > 0$ , а у антиферомагнетиків  $\theta < 0$ . У монокристалах  $\theta$  анізотропна, цей ефект істотно проявляє себе у рідкоземельних металах. Під час зниження температури до точки Кюрі і нижче експерименти вказують на виникнення спонтанної намагніченості речовини.

Для багатьох речовин закон Кюрі-Вейса не є застосовним в околі точки Кюрі, оскільки він заснований на наближенні середнього поля (молекулярного поля Вейса). У цих випадках критична поведінка описується формулою

$$\chi_{\mu}(T) \approx \frac{1}{(T - \theta)^{\gamma}}, \quad (10.60)$$

де  $\gamma$  є критичним індексом.

Отже, у слабких полях намагніченість парамагнетиків зростає із зростанням поля згідно із законом  $J_m = \chi_{\mu} H$ , де  $\chi_{\mu}$  – магнітна сприйнятливості, що для парамагнетиків завжди додатня і зазвичай рівна за порядком величини  $10^{-6} \div 10^{-4}$ . Якщо поле дуже велике, то всі магнітні моменти парамагнітних часток орієнтуються строго уздовж поля (досягається магнітне насичення). Із підвищенням температури  $T$  за незмінної напруженості поля  $\vec{H}$  зростає дезорієнтуюча дія теплового руху часток і магнітна сприйнятливості зменшується – у простому випадку за законом Кюрі. Відхилення від закону Кюрі (закон Кюрі-Вейса) в основному пов'язані із взаємодією часток (впливом кристалічного поля). Парамагнетизм властивий: багатьом чистим елементам в металевому стані (лужні метали, лужноземельні метали, деякі метали перехідних груп з незаповненим d - або f- шаром електронної оболонки – групи заліза, паладію, платини, рідкоземельних елементів, актиноїдів; а також сплави цих металів); солям групи заліза, групи рідкоземельних елементів від Ce до Yb і актиноїдів і їх водних розчинів; парам лужних металів і молекулам газів (наприклад,  $O_2$  і NO); невеликому числу органічних молекул («бірадикалам»); ряду комплексних з'єднань. Парамагнетиками стають феро- і антиферомагнітні речовини за температур, що перевищують, відповідно, температуру Кюрі або Нееля (температуру фазового переходу в парамагнітний стан).

## 10.6. Магнітні властивості електронного газу в металах (парамагнетизм Паулі, діамагнетизм Ландау)

Відомо, що класична теорія вільних електронів не може дати задовільного опису парамагнітної сприйнятливості електронів провідності в металі. Кожен електрон володіє магнітним моментом, рівним магнетону Бора  $\mu_B$ . Можна було б чекати, що електрони провідності дадуть парамагнітний внесок до намагніченості металу, описаним законом Кюрі. Проте спостереження показують, що сприйнятливості більшості нормальних



неферромагнітних металів не залежить від температури, а величина її може складати лише 1/100 від значення, передбаченого законом Кюрі для кімнатної температури. Ці експериментальні факти у 1927 році були обґрунтовані теоретично австрійсько-швейцарським фізиком Вольфгангом Ернстом Паулі, який показав, що це обумовлено парамагнетизмом вільних електронів, які утворюють електронний газ, *парамагнетизм Паулі*.

На рис. 10.7 а показано зону провідності металу, представлену умовно у вигляді двох напівзон, до яких належать електрони із протилежно зорієнтованими спіновими магнітними моментами  $\vec{M}_S = \vec{\mu}_B$ .

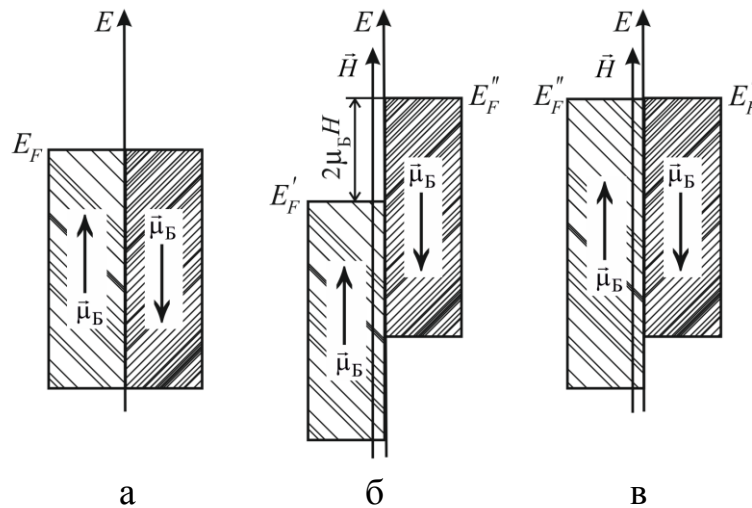


Рис. 10.7. Розташування рівнів Фермі у зонній моделі металу та умовним зображенням двох напівзон провідності, до яких належать електрони із протилежно зорієнтованими спіновими магнітними моментами: а – за відсутності зовнішнього магнітного поля; б – за накладання магнітного поля; в – у рівноважному стані та за наявності магнітного поля.

За відсутності зовнішнього магнітного поля  $\vec{H} = 0$  кількість електронів у цих напівзонах однакова і результуючий магнітний момент електронного газу дорівнює нулю. Під час накладання зовнішнього магнітного поля  $\vec{H}$  на поле  $\vec{\mu}_B$  кожного електрона, електрони лівої напівзони одержують додаткову енергію  $U'_m = -\mu_B H$ , а електрон правої напівзони – енергію  $U''_m = \mu_B H$ . Це зумовлює виникнення різниці між рівнями Фермі  $E''_F - E'_F = 2\mu_B H$ , рис. 10.7 б, яка вирівнюється за рахунок «перевертання» спінів у частки електронів правої напівзони і їх переходу до лівої напівзони, рис. 10.7 в.

Оскільки всі внутрішні рівні у напівзонах зайняті, то у перевертанні спінів можуть брати участь електрони, що розташовані в зоні розмивання кривої розподілу Фермі, де є вільні рівні. Кількість таких електронів визначається статистичним розподілом, згідно формул:

$$\Delta N \approx \frac{kT}{2E_F} \cdot N, \text{ або } \Delta n \approx \frac{kT}{E_F} \cdot n, \quad (10.61)$$

де  $N$  або  $n$  – кількість або концентрація електронного газу відповідно. Із цієї

кількості у частки  $\Delta n'$  електронів магнітні моменти  $\bar{\mu}_B$  будуть зорієнтовані вздовж поля  $\vec{H}$ :

$$\Delta n' = C e^{\frac{\mu_B H}{kT}}, \quad (10.62)$$

а у  $\Delta n''$  електронів – протилежно до  $\vec{H}$

$$\Delta n'' = C e^{-\frac{\mu_B H}{kT}}, \quad (10.63)$$

де  $C$  – стала нормування – найбільше із можливих значень відповідної концентрації.

Магнітний момент одиниці об'єму металу (модель електронного газу), обумовлений перевертанням спінів електронів і дорівнює:

$$J_{me} = (\Delta n' - \Delta n'') \mu_B = C \mu_B (e^\beta - e^{-\beta}), \quad (10.64)$$

де  $\beta = \mu_B H / kT$  – сталий параметр за умови, що поле  $\vec{H}$  і температура  $T$  електронного газу є незмінними.

Оскільки

$$\Delta n = \Delta n' + \Delta n'' = C (e^\beta + e^{-\beta}), \quad (10.65)$$

тоді нормувочний множник  $C$  визначатиметься як

$$C = \frac{\Delta n}{(e^\beta + e^{-\beta})}. \quad (10.66)$$

Підставляючи одержану формулу у (10.64) знайдемо:

$$J_{me} = \Delta n \mu_B \frac{e^\beta - e^{-\beta}}{e^\beta + e^{-\beta}} = \Delta n \mu_B \operatorname{th} \beta. \quad (10.67)$$

У граничному випадку у слабкому магнітному полі або високій температурі, коли  $\beta \ll 1$  ( $\mu_B H \ll kT$ ),  $\operatorname{th} \beta \approx \beta$ , тому

$$J_{me} \approx \frac{\Delta n \mu_B^2}{kT} H. \quad (10.68)$$

Якщо врахувати (10.61) тоді, одержимо:

$$J_{me} \approx \frac{\mu_B^2}{E_F} H n. \quad (10.69)$$

Тоді парамагнітна сприйнятливість електронного газу  $\chi_{me}$ , з урахуванням (10.11) та обраного наближення (10.69), буде визначатись як

$$\chi_{me} = \frac{J_{me}}{H} \approx \frac{\mu_B^2}{\mu_0 E_F} n. \quad (10.70)$$

Більш точніші розрахунки показують, що

$$\chi_{me} \approx \frac{3}{2} \frac{\mu_B^2}{\mu_0 E_F} n. \quad (10.71)$$

Таким чином *парамагнітна сприйнятливість електронного газу* не повинна залежати від температури, що і підтверджують експериментальні дослідження.

Теоретичне обґрунтування діамагнетизму твердих тіл було виконано у 1930 році радянським фізиком Львом Давидовичем Ландау. *Діамагнетизм Ландау* – це діамагнетизм вільних електронів у твердому тілі, який виникає під дією зовнішнього магнітного поля внаслідок квантування руху електронів у площині перпендикулярній магнітному полю.

Магнітні властивості електронного газу, вміщеного у магнітне поле з напруженістю поля  $\vec{H}$ , обумовлені наявністю у електронів власного спінового магнітного моменту  $\vec{M}_S = \mu_B$  і змінами характеру руху вільних електронів під впливом поля  $\vec{H}$ . Магнітне поле викривлює траєкторію руху електронів таким чином, що проекція їх руху на площину, перпендикулярну до  $\vec{H}$ , набуває вигляду замкнутої траєкторії. Такий рух (квазіперіодичний) електронів вздовж орбіти квантується і дає діамагнітний внесок  $\chi_{\text{Лд}}$  до магнітної сприйнятливості електронного газу:

$$\chi_{\text{Лд}} = -\frac{4m_e \mu_B^2}{h^2} \left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3} n^{1/3}, \quad (10.72)$$

де:  $n$  – густина електронного газу;  $m_e$  – маса електрону;  $\mu_B$  – магнетон Бора.

Крім того, розрізняють *діамагнетизм атомарних і багатоелектронних молекул*, які дещо відрізняються своєю природою. *Атомарний діамагнетизм* не залежить від температури. *Діамагнетизм багатоелектронних молекул* визначається двома факторами: один пов'язаний з прецесією електронних оболонок, другий – з поляризацією електронних хмарин під впливом зовнішнього магнітного поля, що призводить до виникнення невеликого орбітального магнітного моменту, орієнтованого паралельно напруженості магнітного поля.

Спіновий момент електронів обумовлює парамагнітну частину сприйнятливості, яка за абсолютною величиною перевищує діамагнетизм Ландау. За звичайних вимірювань магнітної сприйнятливості парамагнітних металів фактично визначають алгебраїчну суму діа- і парамагнітних сприйнятливостей як електронного газу, так і йонів кристалічних ґрат.

## 10.7. Магнітне упорядкування. Феромагнетики. Крива намагнічування. Спонтанне намагнічення доменів

У фізиці твердого тіла, яка використовує симетричні аспекти, застосовують також класифікацію магнітних матеріалів, в основу якої покладено наявність (або відсутність) *упорядкування елементарних магнітних моментів* магнетика. Згідно з цим критерієм усі кристали поділяють на дві групи: впорядковані магнетики (феромагнетики, антиферомагнетики, ферімагнетики) та неупорядковані магнетики (діамагнетики, парамагнетики).

Якщо взаємодія між елементарними магнітними моментами магнетика дорівнює нулю, або дуже мала, то тіло буде *парамагнітним* (у парамагнетиків носіями елементарних магнітних моментів є атоми), рис. 10.8 а. Коли сусідні магнітні моменти вишикувані *паралельно* один відносно одного, то тіло буде *феромагнетиком*, рис. 10.8 б. У випадку коли магнітні моменти розташовані *антипаралельно*, то маємо *антиферомагнітні* речовини, рис. 10.8 в. Коли маємо магнетик, магнітна структура якого уявляється як кристалічні ґрати, що складаються із двох або більшої кількості феромагнітних кристалічних підґрат, магнітні моменти яких *антипаралельні* один до одного і *величина їх неоднакова*, то маємо *ферімагнетик*, рис. 10.8 г.

Для опису впорядкованих магнітних структур, що зумовлюють феромагнетизм, антиферомагнетизм та ферімагнетизм, вводять поняття *магнітної елементарної комірки* – найменшої сукупності груп атомів кристалічної структури, трансляцією якої одержують усю магнітну структуру кристала. Магнітна елементарна комірка може збігатися з кристалічною, однак у більшості випадків її розмір є кратним розміру кристалічної. Останніми роками відкрито несумісні структури, в яких відношення параметрів магнітної та кристалічної ґрат є ірраціональним числом.

Усі кристали з магнітними елементарними комірками поділяють на дві групи: з результируючим магнітним моментом, що не дорівнює нулю та з таким, що дорівнює нулю. Відмінний від нуля результируючий макроскопічний момент одиниці об'єму магнетика називають *спонтанною намагніченістю*  $\vec{J}_s$ . Кристали, в яких  $\vec{J}_s \neq 0$ , називають феромагнетиками, а кристали з  $\vec{J}_s = 0$  називають антиферомагнетиками. У ферімагнітній структурі, сусідні атоми також мають антипаралельну орієнтацію, однак результируючий магнітний момент комірки не дорівнює нулю. Отже, така структура має спонтанну намагніченість  $\vec{J}_s \neq 0$ , оскільки магнітні моменти йонів різних підґрат є некомпенсованими. Неповна компенсація зумовлена тим, що елементарні магнітні підґрати містять неоднакове число атомів або мають різні величини магнітних моментів різнорідних атомів. В цьому розумінні ферімагнетизм називають некомпенсованим антиферомагнетизмом.

Розглянуті вище магнітні структури називають *колінеарними*. Крім них, є багато типів *неколінеарних* магнітних структур. Слабонеколінеарна магнітна структура властива слабким феромагнетикам і характеризується наявністю

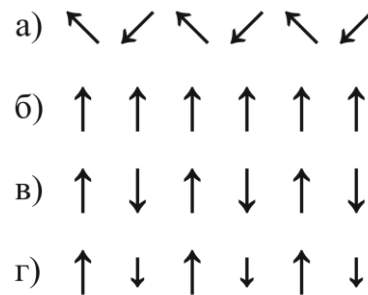


Рис. 10.8. Упорядкування елементарних магнітних моментів магнетика:

а – парамагнетик; б – феромагнетик;  
в – антиферомагнетик; г – ферімагнетик.

невеликого за величиною результуючого магнітного моменту, який зумовлений незначною неколінеарністю напрямів антиферомагнітного впорядкування магнітних моментів підґрат. Крім того, можливою є також слабонеколінеарна антиферомагнітна структура, яка не має результуючого моменту. Існують сильнеколінеарні структури, в яких магнітні моменти двох підґрат напрямлені під кутами один до одного, і під час їх накладання виникає результуючий момент, антипаралельний моменту третіх підґрат.

Особливу групу становлять кристали, в яких спостерігається гвинтове та гелікоїдальне магнітне впорядкування.

Відособлене від решти розглянутих нами магнетиків належить досить важлива для техніки група *феромагнітних матеріалів*. Свою назву вони запозичили від латинського найменування основного представника цих речовин – заліза (лат. *ferrum*). До феромагнітних матеріалів, окрім заліза відносять кобальт, нікель, гадоліній, деякі сплави і хімічні сполуки.

Феромагнітні матеріали сильно намагнічуються вже у порівняно слабкому зовнішньому магнітному полі  $\vec{H}$ . Як підтверджують досліди Е.Х. Ленца і Б.С. Якобі (1839), в таких полях  $\vec{H}$  внутрішнє магнітне поле феромагнетика  $\vec{H}'$  у кілька разів перевищує зовнішнє  $H' \gg H$ , але так само як і для парамагнетиків  $\vec{J}_m \sim \vec{H}$ . Виявилось, що коефіцієнт пропорційності між  $\vec{J}_m$  і  $\vec{H}$ ,  $\chi_\mu$  – магнітна сприйнятливість, для феромагнетиків має значення порядку величини,  $\chi_\mu \sim 10^4$ .

Бурхливий розвиток електротехніки у другій половині XIX ст. уможливив отримання великих струмів і створення сильних магнітних полів. Широке використання залізних осердь для концентрації магнітних полів спричинило детальне дослідження намагнічення заліза в залежності від величини зовнішнього магнітного поля. Ця задача була розв'язана російським фізиком Олександром Григоровичем Столетовим (1872).

Для вимірювання  $\vec{H}$  і  $\vec{B}$  він використовував залізне кільце прямокутного поперечного перерізу  $S$  із довжиною уздовж осьової лінії  $l$ . Первинна обмотка такого осердя містила  $N_1$  витків і була замкненою на батарею акумуляторів. Разом з цим, усередині осердя, на яке був намотаний цей соленоїд, виникало магнітне поле, напруженість якого визначалась за формулою:

$$\vec{H} = \mu_0 \frac{IN_1}{l}. \quad (10.73)$$

Під час увімкнення струму  $I$  у первинній обмотці осердя намагнічувалося, і магнітний потік, що пронизував осердя, зростав від нуля до

$$\Phi_{\max} = \vec{B}\vec{S}, \quad (10.74)$$

де  $\vec{B}$  – вектор магнітної індукції в осерді. Цей магнітний потік пронизував витки вторинної обмотки, що була надіта на осердя і з'єднана із гальванометром. Унаслідок зміни магнітного потоку у вторинній обмотці

індукувалася ЕРС:

$$\varepsilon^i = -N_2 \frac{\partial \Phi}{\partial t}, \quad (10.75)$$

де  $N_2$  – кількість витків вторинної обмотки, в якій утворювався змінний струм

$$I(t) = \frac{\varepsilon^i}{R} = -\frac{N_2}{R} \frac{\partial \Phi}{\partial t}, \quad (10.76)$$

де  $R$  – повний опір котушки (вторинної обмотки) і гальванометра. Цей струм за нескінченно малий проміжок часу  $dt$  переносив через гальванометр заряд

$$dq(t) = I(t)dt = -\frac{N_2}{R} d\Phi. \quad (10.77)$$

Повний заряд  $q$  (імпульс струму), що проходив через гальванометр,

$$q = \int_0^q dq = \int I(t)dt = -\frac{N_2}{R} \int_0^{\Phi_{\max}} d\Phi = -\frac{N_2}{R} \Phi_{\max} = -\frac{N_2}{R} BS \quad (10.78)$$

вимірювався за першим показанням гальванометру. У такий спосіб можна було розрахувати величину індукції магнітного поля  $B$ :

$$B = -\frac{qR}{N_2 S}. \quad (10.79)$$

Знаючи  $\vec{B}$  і  $\vec{H}$ , можна було згідно (10.15) відшукати величину намагніченості  $\vec{J}_m$ . Столетов виготовив вторинну обмотку, яка складалася із декількох секцій різної кількості витків, що уможливлювало комбінування їх з'єднань, це дозволяло пропускати через первинну обмотку різні струми  $I$  і знаходити  $J_m$  за різних значень  $H$ .

У результаті ретельних дослідів Столетов встановив, що залежність  $J_m(H)$  для заліза має вигляд, зображений на рис. 10.9. У слабких полях намагніченість  $J_m$  заліза досить швидко зростала зі збільшенням  $H$ , швидше ніж за лінійним законом. Подальше зростання  $J_m$  уповільнювалось і намагнічення прагнуло до деякого граничного значення  $J_{\max}$ , за якої вишиковуються вздовж поля всі елементарні магнітні моменти магнетика. Оскільки, згідно (10.15),  $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{J}_m)$ , тому залежність  $B(H)$  має вигляд, зображений на рис. 10.10. В слабких полях індукція магнітного поля  $B$  також круто зростає із ростом  $H$  внаслідок швидкого зростання  $J_m$ . У сильних полях другий доданок (10.15) залишається практично незмінним ( $J_m = J_{\max}$ ) і  $B$  збільшується тільки за рахунок безпосереднього збільшення  $H$ .

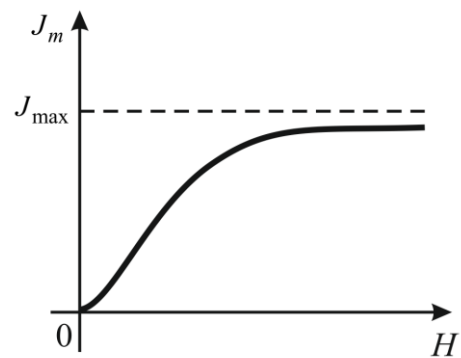


Рис. 10.9. Залежність намагніченості заліза у слабкому магнітному полі від його напруженості.

Якщо чисто формально застосувати формулу (10.15) для феромагнетиків і визначати магнітну проникність як відношення

$$\mu = \frac{B}{\mu_0 H}, \quad (10.80)$$

то  $\mu$  виявляється складною функцією  $H$ , приблизний характер якої зображено на рис. 10.11.

Магнітна проникність для феромагнетиків

$$\mu = \frac{B}{\mu_0 H} = 1 + \frac{J_m}{\mu_0 H} \quad (10.81)$$

у слабких полях є значною, оскільки  $J_m \gg H$ , і дещо зростає із ростом  $H$ . У сильних магнітних полях  $J_m = J_{\max} = \text{const}$  і із зростанням  $H$  відношення  $J_m/H \rightarrow 0$ , а  $\mu \rightarrow 1$ .

Функціональну криву залежності  $B(H)$ , що зображена на рис. 10.10, називають *основною кривою намагнічення*.

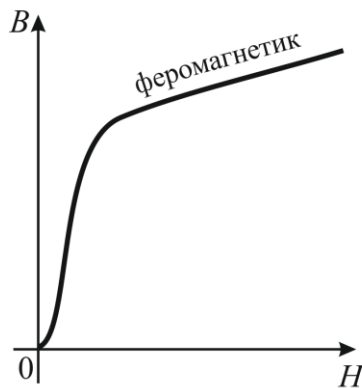


Рис. 10.10.

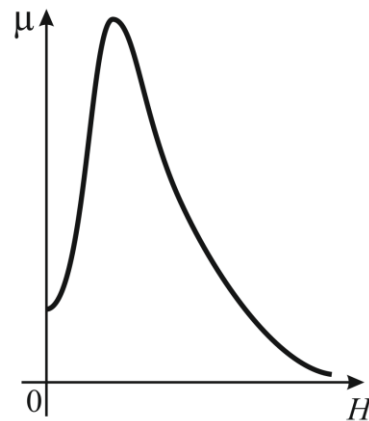


Рис. 10.11.

Якщо намагнітити феромагнетик до деякого стану, що відповідає точці А на рис. 10.12, а потім розпочати зменшувати напруженість магнітного поля  $H$ , то вишикувані уздовж поля елементарні магнітні моменти феромагнетика будуть дезорієнтуватися не відразу і зменшення  $B$  буде відбуватися повільніше, ніж збільшення цієї величини із ростом  $H$ .

Під час зменшення  $H$  до нуля частина елементарних магнітних моментів залишається орієнтованою уздовж початкового напрямку поля. Отже, під час припинення дії зовнішнього магнітного поля, феромагнетик залишається намагніченим і являтиме собою *постійний магніт* з деяким залишковим намагніченням  $J_{\text{зал}}$  із відповідною залишковою індукцією  $B_{\text{зал}}$ .

Для повного розмагнічування феромагнітного зразка, як видно з рис. 10.12, необхідно прикласти магнітне поле протилежного напрямку величиною  $H_k$ , яку називають *коерцитивною* (затримуючою) силою. Як наслідок під час попереминої зміни напрямку намагнічувального поля  $H$  залежність  $B(H)$  буде зображатися петлеподібною кривою, яку називають петлею *гістерезису*, але слід враховувати, що зміна  $B$  буде запізнюватись по відношенню до  $H$ .

Для виготовлення постійних магнітів використовують феромагнітні матеріали з великим залишковим намагніченням і великою коерцитивною силою («жорсткі» сталеві матеріали). Для виготовлення осердь застосовують «м'які» магнітні матеріали з малою коерцитивною силою і великою магнітною проникністю, тобто з досить крутим підняттям кривої залежності  $B(H)$ .

Внаслідок гістерезису поняття магнітної проникності можна застосовувати для феромагнетиків лише до основної кривої намагнічення. З рис. 10.12, наприклад, видно, що для постійного магніту під час вимкнення зовнішнього поля  $H \rightarrow 0$  має місце залишкове намагнічення  $B_{\text{зал}} \neq 0$ . І із (10.80) отримується, що

$$\mu \rightarrow \frac{B_{\text{зал}}}{0} \rightarrow \infty. \quad (10.82)$$

Детальне вивчення феромагнітних матеріалів показало, що в останніх окремі мікроскопічні області «домени» є носіями елементарних магнітних моментів феромагнетиків, виявляються намагніченими до насичення навіть за відсутності зовнішнього поля. Але напрям намагнічення у кожній такій області ( $\sim 10^{-6}$  м) є різним, і у середньому магнітний момент макроскопічного об'єму рівний нулеві. Посипаючи поверхню феромагнетика найдрібнішими залізними ошурками, радянський фізик, фахівець в області феромагнетизму Микола Сергійович Акулов (1934) незалежно від американського фізика Френсіса Біттера (1931) змогли показати, що ошурки скупчуються біля «полюсів» цих областей і уможлиблюють, у такий спосіб, видимість границь доменних областей, тобто запропонували метод магнітної металографії (порошкових фігур) та експериментально довели існування *областей спонтанного намагнічення феромагнетиків – доменів*.

Під час внесення феромагнетика у зовнішнє магнітне поле починають повертатися і орієнтуватися уздовж поля не магнітні моменти окремих атомів, як у парамагнетиків, а відразу цілі області так званого *спонтанного*

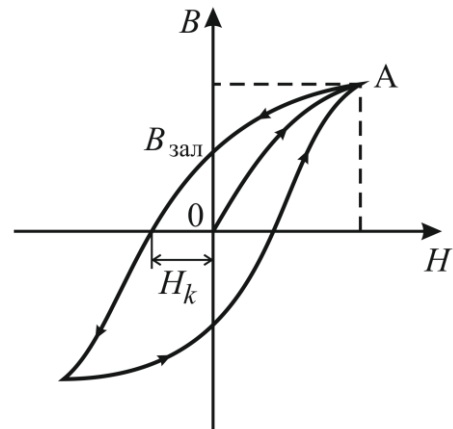


Рис. 10.12. Петля гістерезису намагнічувального поля феромагнетика.



(самовільного) намагнічення. Тому із зростанням поля  $\vec{H}$  магнітна індукція  $\vec{B}$  зростає дуже швидко, і відносна магнітна проникність  $\mu = B/\mu_0 H$  має дуже велику величину навіть у слабких полях. Оскільки домени орієнтуються уздовж поля стрибкоподібно, тому основна крива намагніченості  $B = f(H)$  у значному масштабуванні буде мати східцеподібне зображення.

У достатньо сильних магнітних полях усі домени орієнтуватимуться уздовж поля, і відбудеться магнітне насичення. Після вимкнення зовнішнього поля єдиним фактором, що впливатиме на орієнтацію доменів, залишатиметься тепловий рух, який буде дезорієнтувати домени. Але оскільки для повороту доменів потрібні значні витрати енергії, процес розмагнічування буде утрудненим; цим і спричинений гістерезис, зображений на рис. 10.12.

Магнітну структуру речовин нині визначають за допомогою багатьох методів. Прямий метод визначення атомної магнітної структури ґрунтується на явищі дифракції нейтронів. У деяких випадках певні дані про магнітну структуру можна дістати за допомогою ефекту Месбауера, методом ядерного магнітного резонансу.

Але на початку досліджень для відшукування природи носіїв феромагнетизму Ейнштейном і де Гаазом (1915) були виконані, розглянуті нами (у п. 10.3), досліди, в яких феромагнітний стержень, підвішений до кварцової нитки, був намагнічений до насичення. Разом з цим, усі елементарні магнітні моменти феромагнетика вишикувалися уздовж поля. Потім, змінювався напрямок струму у соленоїді, що охоплював стержень, останній швидко перемагнічували і усі елементарні магнітні моменти поверталися на  $180^\circ$ . Оскільки елементарний магнітний момент пов'язаний з його механічним моментом, тому вцілому і стержень починав обертатися (магнітомеханічний ефект). Для підсилення ефекту Ейнштейн і де Гааз перемагнічували стержень із частотою, що співпадала з частотою власних крутильних коливань стержня, тобто прагнули резонансу.

Вимірюючи повний магнітний і повний механічний моменти стержня, Ейнштейн і де Гааз виявили, що їх гіромагнітне відношення дорівнює  $\Gamma = M_{\text{магн}}/p_{\text{мех}} = -e/2m_e$ , як і очікувалось. Але цей результат потребував уточнення, і вдалося це виконати лише згодом, після теоретичного обґрунтування і експериментального виявлення спіна електрона щодо  $\Gamma = M_{SH}/p_{SH} = -e/m_e$ .

До висновку подібному дослідям Ейнштейна-де Гааза прийшли радянські фізики Абрам Федорович Йоффе і Петро Леонідович Капіца (1917). В їх дослідях намагнічений залізний стержень швидко нагрівався. Для кожного феромагнетика існує своя певна температура, за якої області спонтанного намагнічування руйнуються і феромагнетик перетворюється у звичайне парамагнітне тіло. Ця температура має назву точки Кюрі і для заліза дорівнює приблизно  $753^\circ\text{C}$ . Під час досягнення точки Кюрі стержень розмагнічувався, магнітні і механічні моменти окремих елементарних носіїв магнетизму «дзиг»

розташовувались хаотично у всіх напрямках, і за законом збереження механічного моменту імпульсу увесь стержень починав обертатися. Отже, виявилось, що до початку нагрівання стержня «дзиги» були упорядковані і орієнтовані вздовж поля  $\vec{H}$  і їх сумарний механічний момент імпульсу не дорівнював нулю, тоді як після такого нагрівання розташування «дзиги» виявилось хаотичним і сумарний механічний момент імпульсу ставав рівним нулеві. Під час розмагнічування стержень у загальному випадку набував оберտального моменту імпульсу, який можна було безпосередньо виміряти експериментально. Крім того, вимірявши магнітний момент намагніченого стержня, можна було визначити гіромагнітне відношення. Проведені досліди показали, що для феромагнітних речовин  $\Gamma = -e/m_e$ , тобто відповідає гіромагнітному відношенню для спінових магнітних і механічних моментів електрона. Це свідчить про те, що *феромагнетизм обумовлений не орбітальними, а спіновими магнітними моментами електронів.*

Упродовж багатьох років залишалося нез'ясованим питання про природу сил, що утримують паралельно один до одного спіни електронів всередині кожної області спонтанного намагнічення (домена). У 1928 році німецький фізик-теоретик Вернер Гейзенберг і радянський фізик Яків Ілліч Френкель показали, що ці сили носять квантовий характер і обумовлені хвильовими властивостями електронів. У ті ж самі роки М. С. Акуловим були закладені основи сучасної теорії технічної кривої намагнічення і встановлений тісний зв'язок вигляду цієї кривої із анізотропією магнітних властивостей феромагнітних кристалів, а також із вимірюванням їх розмірів під час намагнічування, так звана *магнітострикція.*

## 10.8. Молекулярне поле Вейса. Ефект Баркгаузена

Експериментальні дослідження макроскопічних властивостей феромагнітних матеріалів досить добре узгоджуються теоретично із електронною структурою атомів елементів, які володіють властивістю феромагнетизму. Оскільки магнітні моменти заповнених оболонок дорівнюють нулю, а зовнішні валентні електрони «узагальнюються» під час утворення металічного стану, то феромагнетизмом можуть володіти лише перехідні елементи, характерні наявністю недобудованих внутрішніх оболонок. Такими є перехідні метали групи заліза, що мають недобудовану 3d- оболонку, і рідкоземельні елементи з недобудованою 4f- оболонкою. Оскільки, з іншого боку, орбітальні магнітні моменти електронів оболонки 3d є «замороженими» і їхній внесок у магнітні властивості твердих тіл досить малий, тоді феромагнетизм елементів цих груп може бути обумовлений лише спіновими моментами атомів, внесок яких у процес намагнічування феромагнетика є значним.

Вперше ідею про існування всередині феромагнетика «особливого молекулярного поля» висловив російський вчений Борис Львович Розинг

(1892). Ця гіпотеза згодом набула подальшого розвитку у працях французького фізика П'єра-Ернста Вейса одного із основоположників теорії феромагнетизму, автора теорії молекулярного поля Вейса, першої кількісної теорії феромагнетизму і теорії магнітних доменів. Вейс припустив, що у феромагнетику діє деяке внутрішнє молекулярне поле  $\vec{H}_i$ . Це поле є пропорційним спонтанній намагніченості насичення  $\vec{J}_s$ :

$$\vec{H}_i = \lambda \vec{J}_s, \quad (10.83)$$

де  $\lambda$  – стала молекулярного поля Вейса. Це молекулярне поле і обумовлює спонтанну намагніченість феромагнетика.

Природа такого поля довго була незрозумілою. Було доведено, що магнітна взаємодія спінів не здатна була забезпечити їх паралельну орієнтацію, характерну для феромагнетиків за температури нижчої точки Кюрі. Отже, молекулярне поле, що зумовлює паралельну орієнтацію спінів електронів, повинно мати немагнітну природу. Пізніше це було доведено прямими дослідями радянського фізика Якова Григоровича Дорфмана (1927).

У 1928 році Я.І. Френкелем була висловлена думка, що сили, які утримують паралельно один до одного спіни електронів всередині кожної області спонтанного намагнічення (домена), мають електростатичну природу. Вони виникають у результаті обмінної взаємодії електронів внутрішніх недобудованих оболонок атомів. Наявність такої взаємодії спричинює зміну енергії системи. Це наочно можна показати за допомогою моделі простої системи – молекули водню  $H_2$ , що складається із двох атомів гідрогену, рис. 10.13. Цю задачу можна розв'язати за допомогою методів квантової механіки.

Для розв'язування задач квантової теорії твердого тіла, в теорії атомів та молекул розглядають системи частинок, що складаються з важких ядер та легких електронів. І під час такого моделювання найкраще обрати адіабатне наближення (метод Хартрі-Фока), за якого, внаслідок того, що маса ядер значно більша маси електронів, ядра вважають нерухомими, а рухаються лише електрони. Тоді в операторі Гамільтона (повної механічної енергії) для такої системи, оператором кінетичної енергії ядер можна знехтувати, але координати ядер входять в рівняння Шредінгера, і фігурують у ньому як параметри.

У розглядуваній нами моделі молекули водню будемо вважати, що вона утворюється з двох ядер  $a$  і  $b$ , рис. 10.13, та двох електронів 1 і 2 відповідних атомів гідрогену.

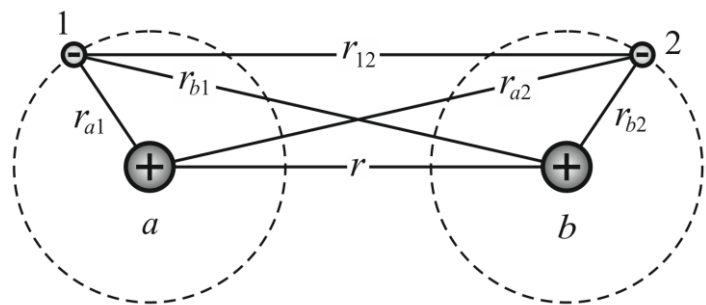


Рис. 10.13. Модель молекули водню.

Оператор Гамільтона для такої системи:

$$\hat{H} = \hat{H}_я + \hat{H}_e, \quad (10.84)$$

де  $\hat{H}_я$  і  $\hat{H}_e$  – оператори повної механічної енергії ядра і електронів відповідно. Згідно адіабатного наближення  $\hat{H}_я = 0$ . Тоді оператор Гамільтона без врахування спін-орбітальної взаємодії між електронами у нульовому наближенні матиме вигляд:

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a1}} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a2}} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b2}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r},$$

де  $\hat{H}_{a1} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a1}}$  – оператор Гамільтона електрона 1 у полі ядра  $a$ ;

$\hat{H}_{b2} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b2}}$  – оператор Гамільтона електрона 2 у полі ядра  $b$ ;

$\hat{U}_{12} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$  – оператор кулонівської взаємодії електронів 1 і 2 між собою;

$\hat{U}_{a2} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a2}}$  – оператор кулонівської взаємодії ядра  $a$  і електрона 2;

$\hat{U}_{b1} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}}$  – оператор кулонівської взаємодії ядра  $b$  і електрона 2;

$\hat{U}_{ab} = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  – оператор кулонівської взаємодії ядер  $a$  і  $b$ .

Отже, оператор повної механічної енергії молекули водню можна подати у двох записах, що відповідатиме принципу тотожності системи двох електронів.

Перш за все, потрібно розв'язати рівняння Шредінгера наступного типу:

$$\hat{H}^0 \psi_n = \epsilon_n \psi_n,$$

де  $\psi_n = \psi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r})$  – хвильові функції молекули водню, розглядуваної нами моделі;  $\epsilon_n$  – поправка до енергії у першому наближенні. Але і це рівняння не розв'язується точно, а тому використаємо елементи теорії збурень, що уможливлуватиме за допомогою цього наближеного методу відшукати  $\epsilon_n$ .

Спочатку вважатимемо, що атоми водню розташовані на великій віддалі  $\vec{r}$  один відносно одного, а тому електрони перебувають поблизу своїх ядер. Тому оператор

$$\hat{H}'_{12} = \hat{U}_{12} + \hat{U}_{ab} + \hat{U}_{a2} + \hat{U}_{b1}$$

буде малим і його можна прийняти за *мале збурення*. Якщо поміняти електрони місцями, тоді матимемо

$$\hat{H}'_{21} = \hat{U}_{12} + \hat{U}_{ab} + \hat{U}_{a1} + \hat{U}_{b2}$$

цей оператор також буде малим і його теж вважатимемо малим збуренням. Останні два оператори в обох випадках  $\hat{U}_{a2}$ ,  $\hat{U}_{b1}$ ,  $\hat{U}_{a1}$ ,  $\hat{U}_{b2}$  – це оператори кулонівської взаємодії двох ізольованих атомів.

Для нульового наближення

$$(\hat{H}_{a1} + \hat{H}_{b2})Y_1 = E^0 Y_1.$$

Якщо врахувати збурення  $\hat{H}'_{12}$ , тоді  $Y_1 = \psi_1(a_2) + \psi_1(b_1)$  – це основний стан водневоподібного атома. Коли ж збурення буде  $\hat{H}'_{21}$ , тоді  $Y_2 = \psi_1(a_1) + \psi_1(b_2)$  – це теж основний стан водневоподібного атома тих саме електронів, але які помінялись між собою місцями. Тобто ми маємо задачу, яка має враховувати взаємодію між двома тотожними частинками (електронами) і є подібної до задачі про атом гелію. Для атома гелію система двох тотожних електронів має хвильову функцію нульового наближення наступного вигляду

$$\psi = C_1 Y_1 + C_2 Y_2, \text{ де } C_1 = \pm C_2.$$

Отже, якщо врахувати принцип тотожності частинок, то хвильова функція системи може бути симетричною  $\psi_S$  або антисиметричною  $\psi_A$ , тобто

$$\psi_S = C_S (Y_1 + Y_2) \text{ або } \psi_A = C_A (Y_1 - Y_2).$$

Коефіцієнти  $C_S$  і  $C_A$  можна відшукати з умови нормування їх хвильових функцій:

$$\int_{V_1 V_2} \psi^* \psi dV_1 dV_2 = 1.$$

Відшукаємо нормувальний інтеграл:

$$\begin{aligned} \int_{V_1 V_2} \psi^* \psi dV_1 dV_2 &= \int_{V_1 V_2} C^* (Y_1^* \pm Y_2^*) C (Y_1 \pm Y_2) dV_1 dV_2 = \\ &= |C|^2 \int_{V_1 V_2} \left( |Y_1|^2 \pm Y_1^* Y_2 \pm Y_2^* Y_1 + |Y_2|^2 \right) dV_1 dV_2 = \\ &= |C|^2 \int_{V_1 V_2} \left( |Y_1|^2 + |Y_2|^2 \right) dV_1 dV_2 \pm |C|^2 \int_{V_1 V_2} (Y_1^* Y_2 + Y_2^* Y_1) dV_1 dV_2. \end{aligned}$$

Хвильові функції  $\psi_1(a_2)$  і  $\psi_1(b_1)$ , а також  $\psi_1(a_1)$  і  $\psi_1(b_2)$  – дійсні і нормовані, тому

$$\begin{aligned} \int_{V_1 V_2} \left( |Y_1|^2 + |Y_2|^2 \right) dV_1 dV_2 &= \int_{V_1 V_2} \psi_1^2(a_2) \psi_1^2(b_1) dV_1 dV_2 + \int_{V_1 V_2} \psi_1^2(a_1) \psi_1^2(b_2) dV_1 dV_2 = \\ &= \int_{V_1} \psi_1^2(b_1) dV_1 \int_{V_2} \psi_1^2(a_2) dV_2 + \int_{V_1} \psi_1^2(a_1) dV_1 \int_{V_2} \psi_1^2(b_2) dV_2 = 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 = 2; \\ \int_{V_1 V_2} (Y_1^* Y_2 + Y_2^* Y_1) dV_1 dV_2 &= 2 \int_{V_1 V_2} Y_1^* Y_2 dV_1 dV_2 = 2 \int_{V_1 V_2} Y_2^* Y_1 dV_1 dV_2 = \\ &= 2 \int_{V_1} \psi_1^*(a_1) \psi_1(b_1) dV_1 \int_{V_2} \psi_1^*(a_2) \psi_1(b_2) dV_2, \end{aligned}$$

в основному квантовому стані  $n_1 = n_2 = 1$  квантові функції дійсні. Позначимо як

$$S(r) = \int_{V_1} \psi_1^*(a_1) \psi_1(b_1) dV_1 = \int_{V_2} \psi_1^*(a_2) \psi_1(b_2) dV_2.$$

Тому, умова нормування набуде остаточного вигляду:

$$|C|^2 (2 \pm 2S^2) = 1 \Rightarrow C = \pm \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S^2)}}.$$

Величину  $S(r)$  називають *інтегралом перекриття хвильових функцій* електронів або *інтегралом неортогональності*, за величиною його значення лежить в межах  $0 \leq S \leq 1$ . Коли  $r \rightarrow \infty$ ;  $S(r) \rightarrow 0$ , а коли  $r \rightarrow 0$ ;  $S(r) \rightarrow 1$ .

Отже, хвильова функція нульового наближення визначена, а тому можна скористатись теорією збурень для відшукування поправки до енергії у першому наближенні:

$$\varepsilon_n(r) = \int_{V_1 V_2} \psi^* \hat{H}'_{12} \psi dV_1 dV_2 = \int_{V_1 V_2} C^* (Y_1^* \pm Y_2^*) \hat{H}'_{12} C (Y_1 \pm Y_2) dV_1 dV_2 = |C|^2 K(r) \pm |C|^2 A(r),$$

де  $K(r)$  – *кулонівський інтеграл*, що відповідає за всі додаткові кулонівські взаємодії і входить до формули розрахунку поправки до енергії у першому наближенні із знаком «+», і дорівнює

$$K(r) = \int_{V_1 V_2} \hat{U}_{21} \psi_1^2(a_2) \psi_1^2(b_1) dV_1 dV_2 + \int_{V_1 V_2} \hat{U}_{12} \psi_1^2(a_1) \psi_1^2(b_2) dV_1 dV_2$$

$A(r)$  – *обмінний інтеграл*, що відповідає за перекриття електронних оболонок молекули водню і входить до формули розрахунку поправки до енергії у першому наближенні із двома можливими знаками – як «+» так і «-», і дорівнює

$$A(r) = \int_{V_1 V_2} \hat{H}'_{21} \psi_1^*(a_2) \psi_1(b_1) \psi_1^*(a_1) \psi_1(b_2) dV_1 dV_2 + \int_{V_1 V_2} \hat{H}'_{12} \psi_1^*(a_1) \psi_1(b_2) \psi_1^*(a_2) \psi_1(b_1) dV_1 dV_2.$$

Таким чином, у першому наближенні поправка до енергії розглядуваної нами моделі молекули водню дорівнює

$$\varepsilon_n(r) = |C|^2 2(K(r) \pm A(r)) \text{ або } \varepsilon_n(r) = \frac{K \pm A}{1 \pm S^2}, \quad (10.85)$$

В отриманій формулі верхні знаки відносяться до випадку коли спіни електронів паралельні, а нижні – до антипаралельної орієнтації спінів.

Повна енергія молекули водню:

$$E_n = 2E_n^0 + \frac{Z^2 e^2}{4\pi \varepsilon_0 r} + \varepsilon_n(r) = 2E_1^0 + \frac{Z^2 e^2}{4\pi \varepsilon_0 r} + \frac{K \pm A}{1 \pm S^2}, \quad (10.86)$$

де  $E_1^0$  – енергія основного стану водневоподібного атому, що є нульовим наближенням розглядуваної моделі молекули водню – одного її атому, і дорівнює:

$$E_n^0 = -\frac{m_e Z^2 e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2 n^2}, \quad (10.87)$$

$n$  – головне квантове число, що може набувати значень  $n = 1, 2, 3, \dots$

Якщо енергією кулонівського відштовхування ядер  $\hat{U}_{ab}$  знехтувати, оскільки вона незначна, тоді

$$E_n \approx 2E_1^0 + \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{K \pm A}{1 \pm S^2}. \quad (10.88)$$

Таким чином, розглядувана нами система в залежності від напрямку спінів її електронів в атомах може володіти двома значеннями енергії:

$$E_S = 2E_1^0 + \frac{K + A}{1 + S^2} \quad (10.89)$$

за паралельних напрямках спінів електронів реалізується симетричний стан системи;

$$E_A = 2E_1^0 + \frac{K - A}{1 - S^2} \quad (10.90)$$

за антипаралельних напрямках спінів електронів реалізується антисиметричний стан системи.

Проаналізуємо величини  $K$  і  $A$ .

$$K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \int_{V_1 V_2} \left( \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{Ze^2}{r_{a2}} - \frac{Ze^2}{r_{b1}} \right) \psi_1^2(a_1) \psi_1^2(b_2) dV_1 dV_2, \quad (10.91)$$

$K$  – середнє значення енергії кулонівської взаємодії електронів між собою та «чужим» ядром без врахування обміну (принципу тотожності);

$$A = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \int_{V_1 V_2} \left( \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{Ze^2}{r_{a2}} - \frac{Ze^2}{r_{b1}} \right) \psi_1^*(a_1) \psi_1(b_1) \psi_1^*(a_2) \psi_1(b_2) dV_1 dV_2, \quad (10.92)$$

$A$  – середнє значення обмінної енергії електронів, що обумовлена принципом тотожності і різна для різних орієнтацій спінів електронів.

Очевидно, що за паралельного розташування спінів електронів атоми не утворюють зв'язаного стану (*ортостан*). За антипаралельного – такий стан можливий, отже, в молекулі водню спіни електронів антипаралельні (*парастан*).

Якщо побудувати графік залежності енергії взаємодії між атомами під час їх зближення, то одержимо дві різні криві (рис. 10.14): одна  $\epsilon_A(r)$  – для антипаралельної орієнтації спінів (спінова хвильова функція симетрична, а координатна хвильова функція антисиметрична); інша  $\epsilon_S(r)$  – для паралельної їх орієнтації (спінова хвильова

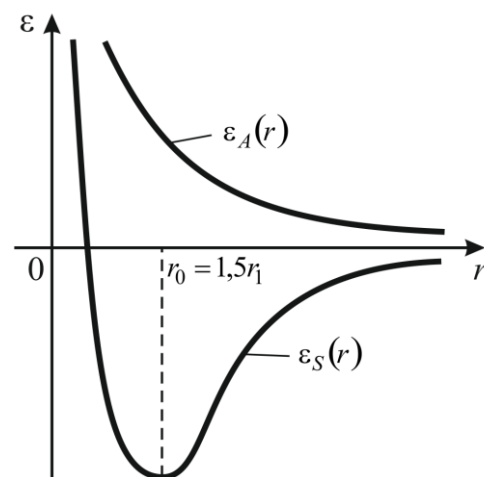


Рис. 10.14. Залежність енергії взаємодії між атомами під час їх зближення.

функція антисиметрична, а координатна хвильова функція антисиметрична); мінімум функції  $\varepsilon_s(r)$  відповідає віддалі  $r_0 = 1,5r_1$ , де  $r_1$  – радіус електрона на першій борівській орбіті, якій відповідає енергія квантового стану з  $n=1$ . Очевидно, що за паралельного розташування спінів електронів сусідніх атомів вони не можуть утворювати зв'язаного стану, бо між ними під час зближення виникають сили відштовхування, що зростають зі зменшенням  $r$ . За антипаралельної орієнтації спінів електронів сусідніх атомів енергія їх взаємодії спочатку зменшується, а потім збільшується (під час переходу через мінімум), а тому між атомами виникають сили притягання, які за подальшого зменшення  $r$  переходять у сили відштовхування. Отже, сили притягання між нейтральними атомами зумовлені реалізацією принципу тотожності електронів з антипаралельною орієнтацією спінів. У такий спосіб квантова механіка пояснює природу ковалентних сил, валентність атомів, а також їх направлений характер.

Разом з тим і паралельне розташування спінів сусідніх атомів є енергетично вигідним (10.89), симетричний квантовий стан є необхідною умовою для утворення феромагнетизму, оскільки паралельне розташування спінів і відповідно спінових магнітних моментів зумовлює самовільне (спонтанне) намагнічування, характерне для феромагнетиків, рис. 10.15.

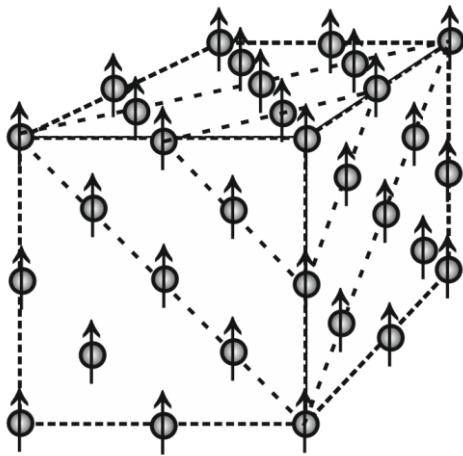


Рис. 10.15. Модель спонтанного намагнічування феромагнетика.

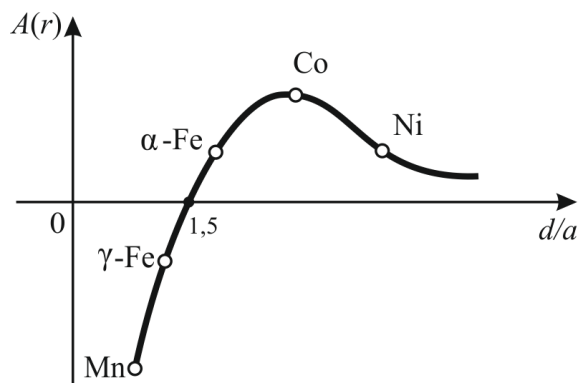


Рис. 10.16. Залежність обмінного інтегралу  $A(r)$  від відношення сталої кристалічних ґрат  $a$  до діаметру  $d$  оболонки  $3d$  для перехідних металів групи заліза.

На рис. 10.16 показана залежність обмінного інтегралу  $A(r)$  від відношення сталої кристалічних ґрат  $a$  до діаметру  $d$  оболонки  $3d$  для перехідних металів групи заліза. Видно, що коли  $a/d > 1,5$  обмінний інтеграл є додатнім; коли  $a/d < 1,5$  він стає від'ємним і тим більшим за абсолютною величиною, чим менше  $a/d$ . Звідси випливає, що із перехідних металів групи заліза феромагнетизмом повинні володіти лише залізо, кобальт, нікель, що і відповідає дійсності. Разом з тим марганець і інші елементи цієї групи, для яких відношення  $a/d < 1,5$ , не є феромагнетиками. Проте, якщо сталу кристалічних ґрат марганцю дещо збільшити так, щоб відношення  $a/d$  виявилось порядку 1,5,



то можна очікувати, що марганець стане феромагнетиком. Дослід це також підтверджує. Так, введення у марганець невеликої кількості азоту, що зумовлює збільшення параметрів його ґрат, спричинює виникнення феромагнетизму. Феромагнетиками є також сплави  $MnCuAl$  (сплави Гейслера) і сполуки  $MnSb$ ,  $MnBi$  та ін., в яких атоми марганцю перебувають на відстанях більших, ніж у ґратах кристалу чистого марганцю. Таким чином, наявність в атомі внутрішніх недобудованих електронних оболонок і додатній знак обмінного інтегралу, який обумовлює паралельну орієнтацію спінів електронів, є тими необхідними і достатніми умовами, за яких виникає феромагнетизм.

Проаналізуємо більш детально доменну структуру феромагнітних матеріалів. Для цього виділимо всередині феромагнітного кристалу область А, рис. 10.17 а. Нехай під впливом обмінних сил спіни усіх електронів недобудованих оболонок атомів цієї області вишикувались паралельно один до одного, як на рис. 10.15. Область А буде намагнічена до насичення.

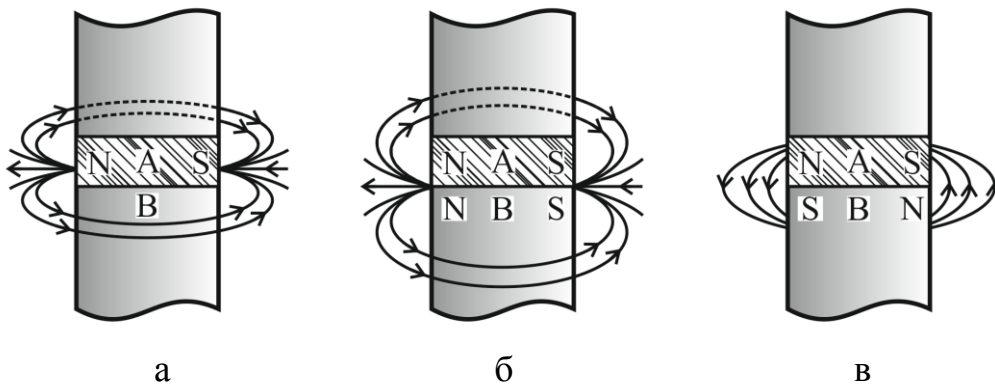


Рис. 10.17. Моделювання поєднання граничних доменних областей феромагнетика.

Розглянемо, якою буде рівноважна орієнтація спінів у сусідній області В, що лежить нижче А. Якби у області В спіни електронів розташувались як і у області А, то у такому сусідстві виявились би два магніти, що дотикаються однойменними полюсами, рис. 10.17 б. Це не стійкий стан, якому відповідає максимум енергії магнітної взаємодії. Стійкому стану відповідатимуть намагнічення областей протилежні одна до одної, рис. 10.17 в. За розрахунками, до тих пір доки ширина області А не перевищуватиме кількох атомних відстаней, основне значення має перший фактор – орієнтуюча дія обмінних сил, внаслідок чого шари області В, що дотикаються до А, намагнічуються так само як і область А. У міру розширення області А другий фактор зростання енергії магнітної взаємодії починає відігравати все більшу роль і врешті стає вирішальним. Область А досягає критичної ширини, а сусідня область В намагнічуватиметься протилежно. Критична ширина області спонтанного намагнічування залежить від багатьох факторів, і зазвичай не перевищує кількох мікрометрів. Таким чином, за відсутності зовнішнього поля, кристал феромагнетика повинен складатись з великої кількості окремих, відносно маленьких областей, намагнічених до насичення. Ці області названі

областями спонтанного намагнічування або доменами.

Один від одного домени відділені шарами, в яких відбувається перехід спінів від орієнтації, суттєвої одному домену, до орієнтації, суттєвої сусідньому домену, рис. 10.18. Такі перехідні шари між доменами одержали назву «стілки Блоха». В залізі їх товщина рівна близько 300 сталих ґрат (біля  $1000 \cdot 10^{-10}$  м).

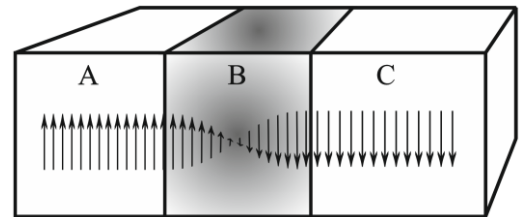


Рис. 10.18. Стінка Блоха В між доменами А і С повернутими на 180°.

Спонтанне намагнічування здійснюється у напрямках найлегшого намагнічування, рис. 10.19.

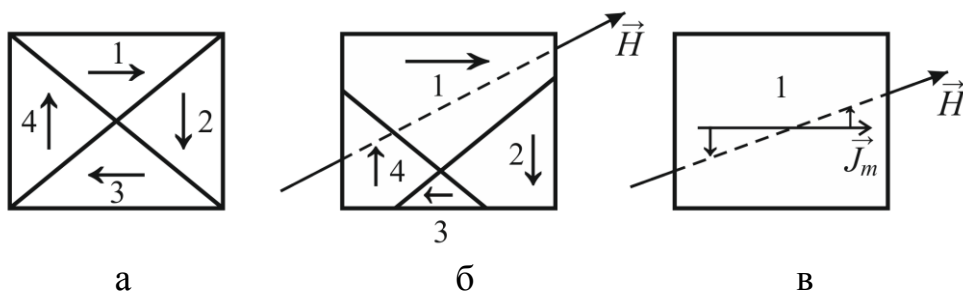


Рис. 10.19. Орієнтація магнітних моментів доменних областей феромагнетика: а – їх компенсація за відсутності зовнішнього магнітного поля; б – їх переорієнтація у зовнішньому магнітному полі; в – їх впорядкування за наявності зовнішнього магнітного поля.

За відсутності зовнішнього поля домени орієнтуються один відносно одного так, що сумарний магнітний момент феромагнетика в цілому дорівнює нулю, оскільки це відповідає мінімуму вільної енергії системи, рис. 10.19 а. Під час накладання зовнішнього магнітного поля  $\vec{H}$  і магнітних моментів доменів  $\vec{M}_i$  феромагнетик намагнічується, набуваючи відмінний від нуля магнітного моменту  $\vec{J}_m$ . За характером фізичних явищ, що протікають у феромагнетику, процес намагнічування можна розділити на три стадії:

1. *Процес зміщення границь феромагнітних доменів.* За наявності зовнішнього магнітного поля  $\vec{H}$  у феромагнітному кристалі орієнтація вектора намагніченості  $\vec{J}_m$  різних доменів по відношенню до  $\vec{H}$  не однакова: найменший кут з  $\vec{H}$  утворює  $\vec{J}_m$  першого домена, найбільший – третього, рис. 10.19 б. Під час підсилення  $\vec{H}$  енергетично вигідним буде зростання області найзручніше орієнтованого домена 1 за рахунок доменів 2, 3 і 4. Це зростання відбувається за рахунок зміщення границь домена 1. Тому перша стадія намагнічування одержала назву процесу зміщення. Зміщення границь здійснюватиметься до тих пір, доки перший домен не пошириться на весь кристал, рис. 10.19 в.

На функціональній кривій намагнічування монокристалу, рис. 10.20,

процес зміщення зображено ділянкою ОА. У слабких магнітних полях  $\vec{H}$  намагнічування здійснюється плавно і є зворотнім, у сильних полях – стрибкоподібно і є незворотнім, зумовлюючи ефект Баркгаузена.

*Ефект Баркгаузена* – це стрибкоподібна зміна намагніченості феромагнетиків під час неперервної зміни зовнішніх умов, зокрема магнітного поля. Вперше цей ефект спостерігався німецьким фізиком Генріхом Георгом Баркгаузеном (1919) і тому названий на його честь: під час повільного намагнічування феромагнітного зразка у вимірювальній котушці, що була надіта на зразок, він виявив у колі котушки імпульси струму, обумовлені стрибкоподібною зміною намагніченості  $\vec{J}_m$  зразка. Особливо яскраво ефект Баркгаузена проявляє себе у магніто-м'яких матеріалах на крутих ділянках кривої намагнічування і петлі гістерезису, де доменна структура змінюється саме як наслідок процесів зміщення границь феромагнітних доменів. Різноманітного роду неоднорідності у феромагнітному матеріалі (чужорідні вкраплення, дислокації, остаточні механічні напруги і т.п.) протидіють перебудові доменної структури. Коли границя домена, зміщуючись під час зростання магнітного поля  $\vec{H}$  стикається із перешкодою, наприклад, чужорідне вкраплення, вона зупиняється і залишається нерухомою під час подальшого зростання поля. За деякої збільшеної величини поля границя домену долає перешкоду і стрибком переміщується далі, до наступної перешкоди, вже без зростання поля. Через подібні затримки крива намагнічування феромагнетика має стрибкоподібний характер, рис. 10.21.

Стрибкоподібна зміна намагніченості може бути зумовленою не лише полем, але й іншим зовнішнім впливом, наприклад, плавною зміною пружних напруг або температури, за яких відбувається зміна доменної структури феромагнітного матеріалу. Ефект Баркгаузена – одне із безпосередніх підтверджень доменної структури феромагнетиків, він дозволяє визначити об'єм окремого домена. Для більшості феромагнетиків цей об'єм дорівнює  $10^{-12} \div 10^{-9} \text{ м}^3$ . Вивчення ефекту Баркгаузена дозволило краще зрозуміти динаміку доменної структури і встановити

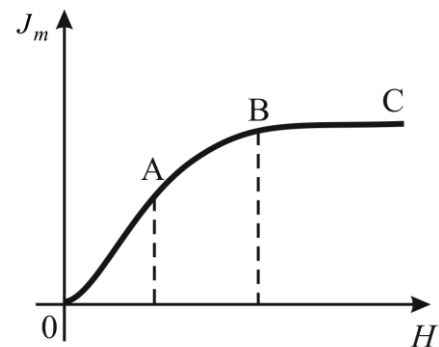


Рис. 10.20. Намагнічування феромагнітного монокристалу від величини зовнішнього магнітного поля.

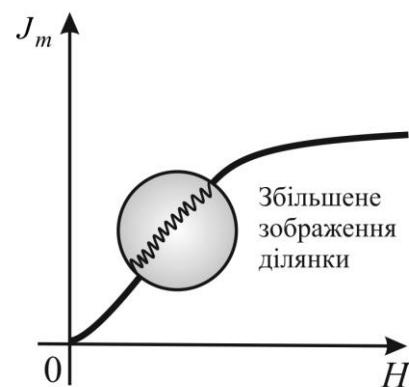


Рис. 10.21. Унаочнення ефекту Баркгаузена на збільшеному зображенні кривої намагнічування феромагнетика.

зв'язок між кількістю стрибків і основними характеристиками петлі гістерезису (коерцитивної сили і ін.).

За аналогією до ефекту Баркгаузена у феромагнетиках стрибки переполяризації в сегнетоелектрика також називають стрибками Баркгаузена.

2. *Процес обертання.* Під час подальшого збільшення поля  $\vec{H}$  розпочинається поворот спонтанної намагніченості  $\vec{J}_m$  у напрямку поля, рис. 10.20, ділянка АВ. Тепер процес намагнічування протікає значно повільніше, ніж в першій стадії, і завершується тоді, коли вектор  $\vec{J}_m$  розташовується вздовж поля  $\vec{H}$ . Намагніченість за таких умов сягає технічного насичення.

3. *Парапроцес.* За досягнення технічної насиченості, рис. 10.20, ділянка ВС зростання намагніченості зі збільшенням  $\vec{H}$  хоч і різко зменшується, проте не припиняється. Пояснюється це тим, що за температури, відмінної від абсолютного нуля, не всі спіни спонтанно намагнічених областей зорієнтовані паралельно один одному. Внаслідок теплового руху атомів частина спінів має антипаралельну орієнтацію. Накладання сильного магнітного поля може викликати переорієнтацію і цих спінів. Намагнічення, що відповідає парапроцесу, якраз і полягає у такій переорієнтації спінів.

*Затитання для самоперевірки:*

1. Які фізичні властивості проявляють постійні природні магніти?
2. Хто і коли вперше сформулював кількісний закон взаємодії магнітних полюсів?
3. Що називають індукцією магнітного поля? Які методи введення цієї силової характеристики магнітного поля Вам відомі?
4. Які речовини називають магнетиками?
5. Який фізичний процес називають намагнічуванням?
6. Які фізичні явища називають термоелектричними? Назвіть їх основні види.
7. З якою метою Ампером була висунута гіпотеза про існування молекулярних струмів у речовині?
8. Який фізичний зміст кожного з рівнянь Максвелла для електромагнітного поля у речовині?
9. Що називають матеріальними рівняннями зв'язку електромагнітного поля у вакуумі з електромагнітним полем у речовині?
10. Що характеризують вектори намагніченості магнітного поля і вектор поляризації електричного поля?
11. Яким чином речовини із різними проявами своїх магнітних властивостей поділяють на парамагнетики, діамагнетики та феромагнетики? Що ця класифікація означає?
12. Що називають магнітною сприйнятливістю речовини?
13. Що визначають магнітний момент речовини і магнітний момент однієї молекули? Як ці величини пов'язані із намагніченістю магнетика?
14. Запишіть рівняння зв'язку між намагніченістю магнетика і величиною напруженості зовнішнього магнітного поля?
15. Що називають відносною магнітною проникністю магнетика? Який існує зв'язок між магнітною сприйнятливістю і відносною магнітною проникністю магнетика? З

- якою метою у теорії магнітного стану речовини введені ці дві різні характеристики?
16. Який фізичний зміст магнітної сталої?
  17. Що є елементарними носіями магнетизму в атомах і молекулах речовини?
  18. Як визначаються: магнітний момент об'ємного струму, магнітний момент лінійного струму, магнітний момент елемента струму, магнітний момент рухомого заряду, магнітний момент витка зі струмом?
  19. Чому дорівнює гіромагнітне відношення для електрона в атомі?
  20. Яку фізичну величину називають магнетоном Бора?
  21. Що називають спіном електрона? Хто вперше висунув гіпотезу про існування спіна у електрона? Які фундаментальні фізичні експерименти обґрунтовують його існування?
  22. Що називають магнітомеханічним ефектом? В яких фундаментальних фізичних експериментах він вперше був виявлений?
  23. Який фізичний зміст множника Ланде у гіромагнітному відношенні для довільних мікрочастинок?
  24. Яке фізичне явище називають механомагнітним ефектом? В яких фундаментальних фізичних експериментах він вперше був виявлений?
  25. Що підтверджували фундаментальні досліди Штерна-Герлаха (1920)?
  26. Сформулюйте квантові правила відбору для механічних і магнітних моментів електрона в атомі?
  27. Чи впливають магнітні моменти ядер атомів на магнітні властивості речовини і якщо так, то за яких умов?
  28. Що називають спектральною класифікацією атома?
  29. Що називають електронною конфігурацією, що вона визначає?
  30. Що називають термом і його мультиплетністю?
  31. Яким є спектральне позначення окремого рівня терма, як визначається кратність його виродження?
  32. Що називають оболонкою атома?
  33. Що в електронній спектроскопії називають групою або шаром? За яким правилом визначають кількість електронів у шарі?
  34. Сформулюйте основні правила заповнення електронами квантових станів в атомі? У яких випадках ці правила починають порушуватись?
  35. Які електрони в атомі називають проникними?
  36. Які теоретичні міркування дають можливість сформулювати правила заповнення електронами квантових станів в атомі?
  37. У чому полягає зміст правила Хунда для термів атома зі спін-орбітальним зв'язком?
  38. Як розрахувати фактор магнітного розщеплення Ланде за відповідними квантовими числами?
  39. Яке значення має квантовий принцип Паулі в електронній спектроскопії?
  40. Якою є традиційна класифікація магнітних матеріалів?
  41. Чим різняться між собою фізичні явища – парамагнетизм і діамагнетизм?
  42. Як поведуть себе діамагнетики і парамагнетики у неоднорідному магнітному полі і як ці прояви можуть бути використані на практиці?
  43. Чим різняться між собою фізичні явища – феромагнетизм і антиферомагнетизм?
  44. У чому полягає фізичний зміст закону Кюрі для магнетиків? Наведіть приклади речовин, що йому підкоряються.
  45. Сформулюйте основні ідеї класичної теорії Вейса, що обґрунтовує і уточнює закон Кюрі для магнетиків.
  46. Що являють собою парамагнетизмом Паулі і діамагнетизм Ландау?

47. Що називають магнітним упорядкуванням?
48. Що являє собою модель магнітної елементарної комірки у класифікації магнітних матеріалів?
49. Яке фізичне явище називають спонтанною намагніченістю? Що називають доменами у феромагнетиках?
50. Які орбітальні чи спінові магнітні моменти атомів магнетика зумовлюють його феромагнетизм?
51. Що підтверджували фундаментальні досліди Ленца-Якобі (1839) з дослідження магнітних властивостей феромагнетиків?
52. Що пояснюють фундаментальні експерименти Столетова (1872) з дослідження намагнічення заліза?
53. Що являє собою основна крива намагнічення феромагнетика?
54. Яку силу називають коерцитивною у процесі розмагнічування феромагнетика?
55. Що називають гістерезисом у експериментальних дослідженнях властивостей феромагнетиків?
56. Що підтверджували фундаментальні експерименти Ейнштейна і де Гааза (1915) з дослідження властивостей феромагнетиків?
57. Що пояснює модель молекулярного поля Вейса у теорії феромагнетизму?
58. Що пояснює квантово-механічна задача про молекулу водню? Яким чином її теоретичні наслідки можна використати для пояснення природи феромагнетизму?
59. Що називають стінкою Блоха в теорії феромагнетизму?
60. Як класифікують фізичні явища, що протікають у феромагнетику за характером його намагнічування?
61. У чому полягає фізичний зміст ефекту Баркгаузена?

## 11. НАДПРОВІДНІСТЬ

*11.1 Відкриття надпровідності. Критичні параметри надпровідного стану речовини. Ефект Мейснера.*

*11.2. Квантування магнітного потоку. Рівняння Лондонів. Куперівські пари. Довжина когерентності.*

*11.3. Магнітні властивості надпровідних матеріалів. Перспективи практичного використання надпровідності.*

### **11.1. Відкриття надпровідності. Критичні параметри надпровідного стану речовини. Ефект Мейснера**

У 1911 році голландський фізик Хейке Камерлінг-Оннес виконував досліди з очищеною ртуттю, намагаючись з'ясувати вплив домішок у формування залишкового опору зразка за гранично наднизьких температур. Результати дослідів показали, що за умови досягнення деякого критичного значення температури  $T_{кр} = 4,2$  К питомий електричний опір  $\rho$  ртуті спадає до нуля, рис. 11.1. Це явище одержало назву *надпровідності*. Температура  $T_{кр}$ , за якої відбувається перехід провідника у надпровідний стан називають *критичною температурою переходу*. Експериментально було виявлено, що для

талію, олова і свинцю вона дорівнює 2,35 К, 3,73 К і 7,19 К відповідно.

Згідно закону Ома питомий опір  $\rho$  провідника зі струмом визначається як:

$$\vec{j} = \frac{1}{\rho} \vec{E} \Rightarrow \rho = \frac{\vec{E}}{\vec{j}}, \quad (11.1)$$

де  $\vec{j}$  – густина струму провідності у провіднику,  $\vec{E}$  – напруженість електричного поля, що зумовлює впорядкований рух носіїв заряду провідника у напрямку струму  $\vec{j}$ . Як видно з (11.1) вимога щодо  $\rho = 0$  за кінцевого значення густини струму  $\vec{j} \neq 0$  означає, що напруженість електричного поля  $\vec{E}$  в будь-якій точці надпровідника має дорівнювати нулю.

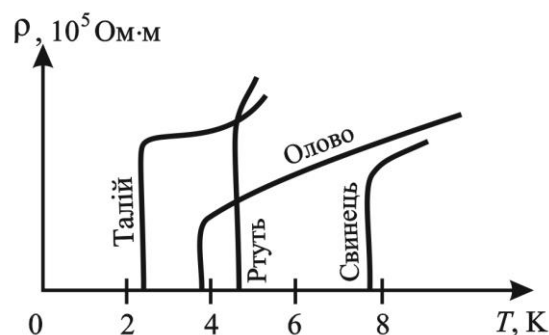


Рис. 11.1. Залежність питомого опору деяких речовин від температури біля точок їх переходу до надпровідного стану.

Нині надпровідність виявлена більш ніж у 25 чистих хімічних елементів і декількох сотень сплавів і хімічних сполук. Температура переходу для них коливається від  $\sim 0,01$  до  $\sim 100$  К.

У 1933 році німецькими фізиками Вальтер Фріц Мейснер і Роберт Оксенфельд виявили вражаючий ефект, який полягає у тому, що надпровідник виготовлений у формі кільця, охолоджений нижче критичної температури  $T_{кр}$  у не дуже сильному зовнішньому магнітному полі, самостійно, без будь-яких втручань переходить у стан «надпровідності». Але це суперечить законам електродинаміки, згідно яких у замкненому контурі струм провідності з'являється лише у тому випадку, якщо діюче на провідник магнітне поле є нестационарним, тобто змінним у часі. У дослідах В. Мейснера і Р. Оксенфельда магнітне поле було постійним у часі, і тому воно не мало б спричинювати у замкненому провіднику ні звичайної, ні надпровідної провідності електричного струму. Відомо, що згідно законів класичної електродинаміки  $\partial \vec{B} / \partial t = -\text{rot} \vec{E}$  лише змінне у часі магнітне поле  $\vec{B}(t)$  індукує у провіднику змінне у просторі електричне поле  $\vec{E}(\vec{r})$ , що спричинює рух електронів, якому перешкоджає речовина, з якої виготовлений провідник (теплові коливання йонів кристалічних ґрат провідника, на яких розсіюється потік електронів). Очевидно, що матеріал будь-якого провідника навіть за наднизьких температур має чинити опір упорядкованому руху у ньому електронів. Однак усупереч усьому Мейснером і Оксенфельдом був виявлений факт виникнення у металах навіть під впливом *невеликого і постійного магнітного поля* «незвичайної надпровідності» електронів з рівним нулеві електричним опором провідника і не виявленим експериментально рухом у ньому електронів. Але такого не мало

було бути. Оскільки спостережувана надпровідність супроводжувалась виявленням залишкової намагніченості надпровідного кільця, тому дослідники припустили, що виявлений ним ефект Мейснера-Оксенфельда спричинений утворенням у провіднику метастабільної магнітної структури матеріалу, тобто намагнічуванням. Тому В. Мейснер і Р. Оксенфельд у подальшому досліджували розподіл магнітного поля навколо надпровідників і виявили, що напруженість магнітного поля  $\vec{H}$  поблизу надпровідника є більшою за величиною ніж прикладене до нього зовнішнє магнітне поле. Цей факт В. Мейснер пояснив, припускаючи, що зовнішнє магнітне поле, накладене на провідник до його переходу у надпровідний стан, поширюється у ньому так само, як і поза ним, а під час переходу провідника у надпровідний стан магнітне поле виштовхується з нього, підсилюючи зовнішнє поле поблизу поверхні надпровідника. Це суперечливе припущення згодом набуло широкого розголосу у супереч тому, що логічніше було б пояснити збільшення напруженості магнітного поля збільшенням намагніченості провідника в умовах температур нижчих за критичну  $T_{кр}$ . Отже, за явищем надпровідності криється дещо більше, ніж ідеальна провідність, рівність нулеві питомого опору. Магнітне поле виштовхується із надпровідника незалежно від того, чим це поле створено – зовнішнім джерелом чи струмом, який протікає у надпровіднику або надпровідник є ідеальним діамагнетиком з магнітною сприйнятливістю  $\chi_{\mu} < 0$  і  $|\chi_{\mu}| \ll 1$ .

Виконання дослідів В. Мейснера і Р. Оксенфельда: замість цільної проволоки із білого олова вони виготовили олов'яну трубку, розмістивши у її внутрішній порожнині маленьку котушку для вимірювання магнітного поля у цій порожнині шляхом повороту вісі котушки. Було виявлено, що під час охолодження трубки нижче  $T_{кр}$  магнітне поле у порожнині не зникало, і, більш того, це залишкове поле зберігалось у порожнині трубки після повного вимкнення зовнішнього поля. Це, на думку дослідників, свідчило про «заморожування» магнітного поля у середині трубки. Але, знову ж таки, це простіше пояснити намагнічуванням провідника за температур нижчих  $T_{кр}$ .

Подібне «заморожування» магнітного поля у порожнині надпровідного олов'яного шару було виявлено англійськими дослідниками К. Мендельсоном і І. Баббітом (1935), а також незалежно від них французькими фізиками В.О. де Гаазом і О.А. Гіно. В обох випадках спостерігалось збільшення напруженості результуючого магнітного поля у зовнішній частині простору поблизу поверхні надпровідника. Так, наприклад, у екваторіальній області кулі під час переходу останньої у надпровідний стан напруженість магнітного поля збільшувалась у 1,5 рази.

Подальші дослідження показали, що насправді під час переходу провідника у надпровідний стан біля його поверхні виникає невеличкий шар



товщиною  $10^{-8} \div 10^{-7}$  м, в якому циркулюють струми, що повністю екранують внутрішні області зразка від зовнішнього поля. Товщину цього слою називають глибиною проникнення.

Отже, багаточисельні експериментальні дослідження властивостей зразків, що переходять до надпровідного стану вказують на те, що

1) за температур нижче критичної  $T_{кр}$  і унаслідок дії на зразок електричного, електромагнітного або магнітного поля у ньому утворюється магнітне поле істотно більше, ніж за звичайних, наприклад, кімнатних температур;

2) утворена намагніченість «заморожується», тобто зберігається після припинення зовнішньої дії енергетичними полями: електричним (постійним струмом), змінним електромагнітним (індукція струму) і постійним магнітним (безпосереднє намагнічування).

Таким чином, *надпровідність* являє собою сукупність двох одночасно існуючих явищ – *ідеальної провідності і ідеального діамagnetизму*.

Подальші дослідження надпровідників дозволили виявити в них багато інших цікавих властивостей. Наприклад, експерименти з дослідження властивостей сучасних надпровідних матеріалів, зокрема надпровідної кераміки  $YBa_2Cu_3O_7$  уможливають спостереження просторової левітації твердих тіл. Сутність досліду наступна: якщо на паралон покласти два циліндра з надпровідної кераміки діаметром 145 мм, товщиною 6 мм і залили їх рідким гелієм, який кипить за температури 77 К, тоді за температури нижчої за 93 К невеликий сильний постійний магніт здатен зависати над циліндрами, а якщо йому надати форму циліндричного маленького колеса, то він буде обертається до тих пір доки температура циліндрів не підвищиться вище критичної  $T_{кр} = 93$  К.

Досліди, які були виконані у Массачусетському технологічному інституті (США), показали, що струм в декілька сотень ампер, наведений у надпровідному кільці, зберігався незмінним протягом року.

Надпровідний стан можна зруйнувати магнітним полем. Напруженість, яка необхідна для цього, називається критичною  $\vec{H}_{кр}$ . Коли температура зразка досягає критичних значень  $T = T_{кр}$  напруженість критичного поля дорівнює нулю  $\vec{H}_{кр} = 0$ . Зі зниженням температури  $\vec{H}_{кр}$  зростає і досягає максимального значення за абсолютного нуля температури.

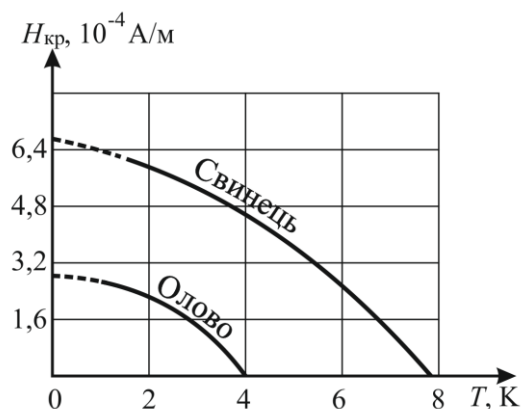


Рис. 11.2. Функціональні залежності  $H_{кр}$  від абсолютної температури  $T$  для свинцю і олова.

Залежність  $H_{кр}(T)$  для свинцю і олова зображена на рис. 11.2. Також виявилось, що надпровідність зникає у тому випадку, коли уздовж зразка пропускають достатньо великий струм.

Не дивлячись на те, що відкриття надпровідності належить початку ХХ століття (1911) мікроскопічна теорія цього явища була створена лише 46 років потому. Її побудували у 1957 році американські фізики Джон Бардін, Леон Купер та Джон Роберт Шріффер, за що отримали Нобелівську премію з фізики за 1972 рік. Скорочено її називають *теорією Бардіна-Купера-Шриффера* (БКШ). Ця теорія вперше дала принаймні якісне пояснення відсутності опору надпровідників за низьких температур, виходячи з квантових властивостей руху електронів провідності у кристалічних ґратах. Детальний виклад теорії громіздкий і незалежно від Бардіна, Купера і Шеффера радянським фізиком Боголюбовим був запропонований свій підхід до її обґрунтування. Мікроскопічна теорія надпровідності зв'язала воедино дослідні факти про властивості надпровідників.

## 10.2. Квантування магнітного потоку. Рівняння Лондонів. Куперівські пари. Довжина когерентності

Вперше *ефект квантування магнітного потоку* у надпровідному кільці зі струмом був передбачений у 1948 році німецьким фізиком-емігрантом Фріцом Лондоном, який на той час працював у США. Згодом, у 1953 році, ідею квантування магнітного потоку підтримав норвезький фізико-хімік Ларс Онсагер на міжнародній конференції з теоретичної фізики в Кіото (Японія).

Зміст ефекту полягає у наступному. Замкнений неоднороз'язний провідник (наприклад, кільце) розміщується у магнітному полі, що індукуює у провіднику струм. За низьких температур (провідник занурюють у рідкий гелій), нижче критичної  $T_{кр}$ , кільце переходить у надпровідний стан і «захоплює» частину зовнішнього магнітного поля, що відповідає дискретним значенням магнітного потоку:

$$\Phi = \frac{h}{2e} n = \Phi_0 n \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots), \quad (11.2)$$

де  $h$ ,  $e$  – фундаментальні фізичні константи: стала Планка і елементарний заряд. Цей надпровідний струм і магнітний потік зберігаються нескінченно довго і під час вимкнення зовнішнього поля; утворюється структура, що нагадує магніт. Величину  $\Phi_0 = h/2e = 2,067833636(81) \cdot 10^{-15}$  Вб називають *квантом магнітного потоку*. Величину, обернену до кванту магнітного потоку  $K_J = 1/\Phi_0 = 483597,9 \cdot 10^9$  Гц  $\cdot$  В<sup>-1</sup> називають *сталю Джозефсона*.

*Надпровідний струм* – це колективне явище, що зумовлене частинками (пара електронів із протилежно напрямленими спінами), які перебувають в одному стані (фазова когерентність). Макроскопічна дискретність пов'язана з

тим, що електрони під час зміни зовнішніх умов переходять до іншого квантового стану не кожен окремо, а усі одразу.

Спершу Лондон вважав, що величина кванта магнітного потоку була  $\Phi_0 = h/e$  (1948), оскільки спочатку він виходив з припущення про те, що надпровідний струм утворюється електронами. Необхідність коректування формули розрахунку кванта магнітного потоку шляхом заміни  $e$  на  $2e$ , а саме, думка про те, що квантом магнітного потоку може бути величина  $\Phi_0 = h/|2e|$ , а не  $\Phi_0 = h/e$  була висловлена у 1959 році Л. Онсагером на конференції з надпровідності у Кембриджі (Англія) і згодом, після експериментального її підтвердження (1961) стала загальноприйнятною.

Також подібне припущення у математичній моделі надпровідного струму, що утворюється спареними електронами з протилежними спінами, таких, що мають заряд  $2e$  було покладено в основу мікроскопічної теорії надпровідності БКШ (1957). Після її створення стало зрозумілим, що у формулах макроскопічної теорії надпровідності Лондонів (1935) під зарядом носіїв струму, що ототожнювався із зарядом електрона  $e$ , необхідно розуміти заряд куперівської пари  $|2e|$ .

У червні 1961 року дві групи експериментаторів – Б.С. Дівер і У.М. Фербенк (Стенфордський університет, Каліфорнія, США), Р. Долл і М. Небауер (Баварська академія наук, Германія) оголосили про відкриття квантового магнітного потоку. Експерименти мали виключно ювелірний характер. Сам квант магнітного поля був дуже малим і щоб дійсно уможливити його реєстрацію необхідно було працювати зі слабкими магнітними полями і провідними кільцями якнайменшої площі. Щоб створити такі провідники Долл і Небауер напилювали на кварцову нитку тонкий шар металу (свинцю), рис. 11.3. Як наслідок отримувалася провідник циліндричної форми діаметром 10 мікрон. Цей провідник підвішувався перпендикулярно на іншу кварцову нитку і за її закручуванням під час надання додаткового магнітного поля можна було судити про захоплені магнітний потік.

Дівером і Фербенком був виготовлений подібний олов'яний порожнистий циліндр діаметром приблизно 2 мікрон, який приводився у коливальний рух, що індуктував в оточуючій реєстраційній системі струми, величина яких залежала від величини захопленого кільцем магнітного потоку. Експерименти виявили, що поле, яке було меншим за певну величину взагалі не захоплюється, під час його збільшення захоплювався 1 квант потоку, що відповідав величині  $h/|2e|$ ; під час

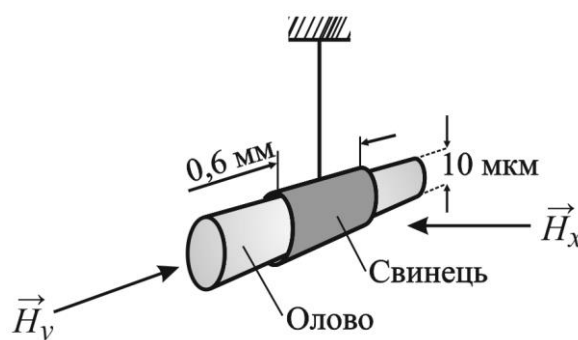


Рис. 11.3. Схема установки Долла і Небауера.

перевищення наступної критичної величини захоплювалися два кванти потоку і т.п., тобто повністю підтверджувалось теоретичне передбачення Ф. Лондона 1948 року із коректувальним множником  $1/2$  для кванта магнітного потоку. Одночасно це стало першим експериментальним підтвердженням теорії БКШ.

Це відкриття безсумнівно заслуговувало найвищої наукової нагороди, але на відміну від подальших відкриттів інших макроскопічних квантових ефектів – Джозефсона і квантового ефекту Холла, Нобелівською премією ефект квантування магнітного потоку не був відзначений. Це відбулося, напевне, через формальні причини: сам Ф. Лондон, що передбачив ефект, до того часу вже помер, а кількість решти претендентів виявилась занадто великою (за положенням про присудження Нобелівських премій вона не надається посмертно і не більше ніж трьом вченим одночасно).

Перша спроба побудувати *макроскопічну теорію надпровідників*, точніше їх електродинаміку була здійснена у 1935 році братами, німецькими фізиками Фріцем та Гайнцом Лондонами і тому названа на їх честь. Лондони прагнули, не вдаючись до мікроскопічних причин надпровідності, нез'ясовані на той час, узагальнити у математичній формі основні експериментальні факти: відсутність опору і ефект Мейснера.

Вони припустили, що носіями струму у надпровіднику, так само як і у металі, є електрони провідності. Рівність нулеві опору ( $\rho = 0$ ) надпровідника означає, що електрони під час свого руху не зазнають зіткнень, тобто вільно прискорюються під впливом електричного поля  $\vec{E}$ :

$$m_e \frac{d\vec{v}}{dt} = e\vec{E}, \quad (11.3)$$

де  $m_e$  і  $e$  – маса і заряд електрона відповідно. Це рівняння стосується усіх електронів. Тому його можна подати через густину струму

$$\vec{j}_s = n_s e \vec{v}, \quad (11.4)$$

у вигляді:

$$\frac{\partial \vec{j}_s}{\partial t} = \frac{n_s e^2}{m_e} \vec{E} = \frac{1}{\Lambda} \vec{E}, \quad (11.5)$$

де  $\vec{j}_s$  – густина надпровідного струму;  $n_s$  – густина надпровідних електронів;  $\Lambda = m_e / n_s e^2$  – стала величина. Рівняння (11.5) – це звичайний другий закон Ньютона для надпровідних електронів. З цього рівняння випливає, що у стаціонарному стані, коли  $\partial \vec{j}_s / \partial t = 0$ , електричне поле у надпровіднику відсутнє. Тут ми, правда, не врахували можливість просторової зміни хімічного потенціалу надпровідних електронів. Цей ефект має місце, наприклад, у надпровіднику поблизу його межі із нормальним металом, у тому випадку, коли через цю межу тече струм.

Використаємо одне з рівнянь Максвелла, фізичний зміст якого пов'язаний з явищем електромагнітної індукції:

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}. \quad (11.6)$$

Узявши ротор від обох частин рівняння (11.5), і, враховуючи (11.6), отримаємо

$$\frac{\partial}{\partial t} \operatorname{rot} \vec{j}_s = \frac{1}{\Lambda} \operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{1}{\Lambda} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (11.7)$$

або

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \operatorname{rot} \vec{j}_s + \frac{\vec{B}}{\Lambda} \right) = 0. \quad (11.8)$$

Звідки випливає, що величина у круглих дужках (11.8) зберігається:

$$\operatorname{rot} \vec{j}_s + \frac{\vec{B}}{\Lambda} = \text{const}. \quad (11.9)$$

Але оскільки у товщині масивного надпровідника завжди  $\vec{j}_s = 0$  і  $\vec{B} = 0$ , тому  $\operatorname{rot} \vec{j}_s + \vec{B}/\Lambda$  не просто зберігається, а завжди дорівнює нулю,

$$\operatorname{rot} \vec{j}_s + \frac{\vec{B}}{\Lambda} = 0. \quad (11.10)$$

Враховуючи матеріальне рівняння зв'язку між індукцією магнітного поля  $\vec{B}$  і його напруженістю  $\vec{H}$ ,  $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ , (11.10) можна записати й інакше:

$$\operatorname{rot} \vec{j}_s + \frac{\mu_0}{\Lambda} \vec{H} = 0. \quad (11.11)$$

Отже, *макроскопічна теорія надпровідності* – це найпростіша теоретична спроба описати нульову провідність і ефект Мейснера у надпровіднику, що представлена системою *феноменологічних рівнянь Лондонів* (11.5) і (11.10):

$$\begin{cases} \frac{\partial \vec{j}_s}{\partial t} = \frac{\vec{E}}{\Lambda}; \\ \operatorname{rot} \vec{j}_s = -\frac{\vec{B}}{\Lambda}. \end{cases} \quad (11.12)$$

Ці рівняння встановлюють зв'язок між електричним струмом  $\vec{j}_s$  та величиною електричного  $\vec{E}$  і магнітного поля  $\vec{B}$  у надпровіднику.

Розглянемо задачу про *проникнення магнітного поля у масивний надпровідник*. Згідно рівняння Максвелла, фізичний зміст якого пов'язаний із законом Ерстеда:

$$\operatorname{rot} \vec{B} = \mu_0 \vec{j}_s. \quad (11.13)$$

Візьмемо ротор від обох частин цього рівняння

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \vec{B} = \mu_0 \operatorname{rot} \vec{j}_s \quad (11.14)$$

і врахуємо друге рівняння Лондонів системи (11.12),

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \vec{B} = -\frac{\mu_0}{\Lambda} \vec{B}. \quad (11.15)$$

Використовуючи відоме із математичної теорії поля співвідношення для диференціальних операцій другого порядку

$$\text{rot rot } \vec{B} = \text{grad div } \vec{B} - \Delta \vec{B}, \quad (11.16)$$

а також той фізичний факт, що магнітних зарядів не існує, що відображений рівнянням Максвелла

$$\text{div } \vec{B} = 0, \quad (11.17)$$

отримаємо диференціальне рівняння для магнітного поля  $\vec{B}$  у надпровіднику:

$$\Delta \vec{B} - \frac{\mu_0}{\Lambda} \vec{B} = 0, \text{ або } \Delta \vec{B} - \frac{\mu_0 n_s e^2}{m_e} \vec{B} = 0, \text{ або } \Delta \vec{B} - \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B} = 0. \quad (11.18)$$

Це диференціальне рівняння другого порядку гіперболічного типу (хвильове рівняння) є подібним до рівнянь для вільного від джерел електромагнітного поля  $\Delta \vec{E} - 1/c^2 \ddot{\vec{E}} = 0$  і  $\Delta \vec{B} - 1/c^2 \ddot{\vec{B}} = 0$ , але у ньому замість величини  $c^2$  – квадрата швидкості поширення електромагнітної хвилі у вакуумі фігурує інший параметр

$$\lambda_L^2 = \frac{m_e}{\mu_0 n_s e^2}, \quad (11.19)$$

або

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m_e}{\mu_0 n_s e^2}}, \quad (11.20)$$

який називають *лондонівською глибиною проникнення*.

Систему рівнянь Лондонів (11.12) можна переписати й інакше, у так званому *зведеному вигляді*, за рахунок використання векторного потенціалу  $\vec{A}$ . Зв'язок між векторним потенціалом  $\vec{A}$  і векторами індукції магнітного поля  $\vec{B}$  та напруженості електричного поля  $\vec{E}$  встановлюється у класичній електродинаміці і має наступний вигляд:

$$\vec{B} = \text{rot } \vec{A}; \quad \vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}. \quad (11.21)$$

Тоді обидва рівняння Лондонів системи (11.12) можуть бути записані як одне рівняння

$$\vec{j}_s = -\frac{n_s e^2}{m_e} \vec{A}, \text{ або } \vec{j}_s = -\frac{\vec{A}}{\Lambda}. \quad (11.22)$$

Здається, на перший погляд, що існує лише одне рівняння Лондонів, а інше є його наслідком, але це не так. Якщо узяти дивергенцію від обох частин рівняння (11.13), і враховуючи тотожність  $\text{rot div } \vec{B} = [\vec{\nabla}, \vec{\nabla} \vec{B}] = [\vec{\nabla}, \vec{\nabla}] \vec{B} \equiv 0$ , отримаємо

$$\text{div } \vec{j}_s = 0, \quad (11.23)$$

а як наслідок, враховуючи пропорційний зв'язок між  $\vec{j}_s$  і  $\vec{A}$

$$\operatorname{div} \vec{A} = 0. \quad (11.24)$$

Таким чином, маємо знову систему двох рівнянь Лондонів

$$\begin{cases} \vec{j}_s = -\frac{\vec{A}}{\Lambda}; \\ \operatorname{div} \vec{A} = 0. \end{cases} \quad (11.25)$$

Для оцінки глибини проникнення магнітного поля у надпровідник розглянемо спрощений випадок. Нехай надпровідник займає півпростір  $z > 0$ , а компонента магнітного поля  $\vec{B}_x$  зовні надпровідника буде дорівнювати  $\vec{B}_0$ , рис. 11.4. Тоді, згідно (11.18), для компоненти індукції магнітного поля  $\vec{B}_x$  у глиб надпровідника  $0 < z < \infty$  матимемо

$$\frac{\partial^2 \vec{B}_x}{\partial z^2} - \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B}_x = 0, \quad (11.26)$$

його розв'язок відомий із загальної теорії диференціальних рівнянь:

$$\vec{B}_x = \vec{B}_0 e^{-z/\lambda_L}, \quad (11.27)$$

отже, магнітне поле у «е» разів спадає углиб надпровідника на лондонівську довжину проникнення  $\lambda_L$ .

Виконаємо оцінку глибини проникнення магнітного поля у надпровідник. Згідно (11.20),

$$\lambda_L = \sqrt{m_e / \mu_0 n_s e^2} = \sqrt{9,1 \cdot 10^{-31} / 1,25663706 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{28} \cdot (1,6 \cdot 10^{-19})^2} \approx 532 \text{ \AA}.$$

Отже, магнітне поле у надпровідник все ж таки проникає, але на незначну глибину, порядку  $400 \div 1000 \text{ \AA}$ .

Глибина проникнення  $\lambda_L$  не є сталою величиною і змінюється зі зміною температури, рис. 11.5. Ця залежність має вигляд:

$$\lambda_L(T) = \frac{\lambda_L(0)}{\sqrt{1 - (T/T_{\text{кр}})^4}}. \quad (11.28)$$

У точці  $T_{\text{кр}}$  надпровідного переходу  $\lambda_L$  перетворюється у нескінченність. У табл. 11.1 наведені деякі значення глибини проникнення за абсолютного нуля температур.

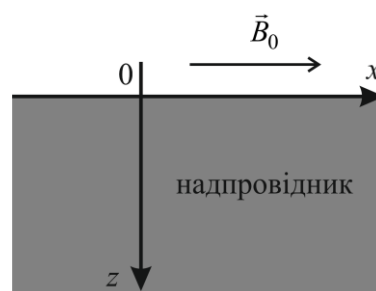


Рис. 11.4. Півпростір зайнятий надпровідником у магнітному полі.

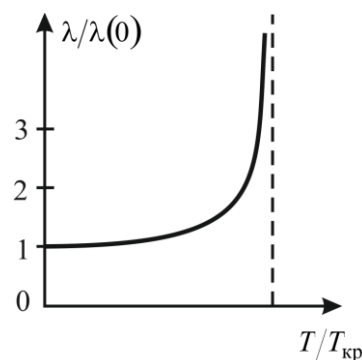


Рис. 11.5. Залежність глибини проникнення магнітного поля у надпровідник від температури.

Таблиця 11.1

Глибина проникнення деяких надпровідників за 0 К

Елемент	In	Al	Pb
$\lambda, 10^{-10} \text{ м}$	640	500	390

Надпровідність – явище за своїм фізичним змістом квантове, а тому спроби пояснити усі його експериментальні прояви за допомогою класичних законів на вдається.

У надпровіднику, подібно до металу, у перенесенні електричного струму беруть участь електрони провідності. Проте суттєві відмінності між ними все ж таки є. У металі електрони рухаються нескорельовано під впливом зовнішнього електричного поля (кожен сам по собі), у надпровіднику ж виникає *кореляція* руху електронів. Частину простору, у межах якої електрони надпровідника «відчувають» один одного називають *довжиною когерентності*  $\xi$ .

З фізичної точки зору, причина виникнення кореляції у русі електронів полягає у том, що у надпровіднику між ними існує *ефективне притягання*. Це притягання поєднує електрони з протилежно напрямленими спінами у пари, які називають *куперівськими парами*, рис. 11.6.

Характерним розміром такої пари і є довжина когерентності  $\xi$ . У чистих металах величина

$\xi \approx 10^{-6} \text{ м} = 10^4 \text{ \AA}$ . Не зрозумілим залишається

питання: як такі пари мажуть переміщуватись у металі не заважаючи одна одній? Із оцінок лондонівської глибини проникнення випливає, що концентрація електронів у металі, які беруть участь у надпровідному струмі, порядку  $10^{28} \div 10^{29} \text{ м}^{-3}$ . Це означає, що пари

«проникають» одна крізь одну і одночасно, подібно частинкам електронного газу, є вільними і не взаємодіють одна з одною. Таке припущення є можливим лише з квантово-механічної точки зору щодо пояснення плинну «газу куперівських пар» (подібно до електронного газу) крізь кристалічні грати металу без розсіювання.

З'ясуємо причину притягання між електронами у надпровіднику. Електрони є негативно зарядженими частинками і за законом Кулона, на перший погляд, мають відштовхуватись. Але кулонівське відштовхування має місце лише у вакуумі, а у надпровіднику (металі) електрони рухаються не у вакуумі, а у міжвузлах кристалічних грат. Зрозуміло, що під час свого руху вони деформують грати. Деформація грат дозволяє їм знизити потенціальну енергію і електрони будуть притягатися до місця деформації.

Розглянемо простий приклад, який можна унаочнити графічно, рис. 11.7.

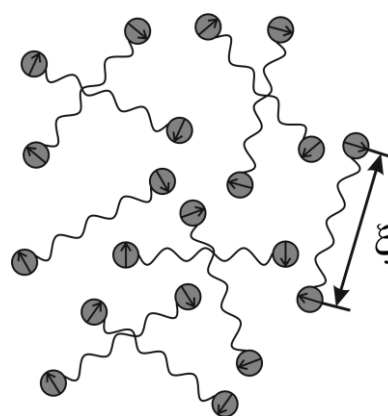


Рис. 11.6. Модель куперівських пар у надпровіднику.

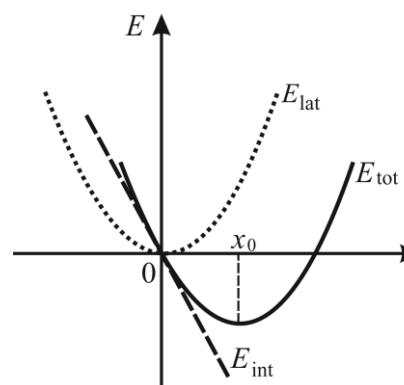


Рис. 11.7. Зменшення енергії електрона за рахунок деформації грат.



Нехай заряд електрона  $e$ , а деформація кристалу безпосередній близькості від нього  $x$ . Тоді енергія взаємодії електрона із деформацією ґрат у загальному випадку є лінійною функцією деформації

$$E_{\text{int}} = Cex, \quad (11.29)$$

де  $C$  – коефіцієнт пропорційності, що є сталою взаємодії. Деформація кристалічних ґрат зумовлює зменшення енергії електрона. Оскільки  $C > 0$ , тому енергетично вигідною є виникнення деформації стиску із  $x < 0$ , а коли  $C < 0$  – деформації розтягу,  $x > 0$ . Повна енергія системи «електрон-ґрати»  $E_{\text{tot}}$  складається з енергії електронної взаємодії  $E_{\text{int}}$ , що зменшується зі збільшенням деформації, і енергії кристалічних ґрат  $E_{\text{lat}}$ , яку можна змоделювати як енергію розтягу або стиску пружини:

$$E_{\text{lat}} = \frac{kx^2}{2}, \quad (11.30)$$

де  $k$  – коефіцієнт жорсткості пружини. Отже, повна енергія системи «електрон-ґрати»

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{int}} + E_{\text{lat}} = Cex + \frac{kx^2}{2}. \quad (11.31)$$

Результуюча деформація визначається з умови мінімуму повної енергії:

$$\left. \frac{dE_{\text{tot}}}{dx} \right|_{x=x_0} = 0 \Rightarrow (Ce + kx) \Big|_{x=x_0} = 0 \Rightarrow x_0 = -\frac{Ce}{k}. \quad (11.32)$$

Тоді енергія системи «електрон-ґрати» у точці мінімуму

$$E_{\text{tot}}(x_0) = -\frac{C^2 e^2}{2k}. \quad (11.33)$$

Як видно, ця мінімальна енергія пропорційна квадрату сталої взаємодії  $C$ , отже, отриманий результат від знака  $C$  не залежить. Але, разом з тим, важливим є інше: *зменшення енергії системи за рахунок взаємодії є пропорційним квадрату заряду частинки  $e^2$* . Саме тому коли ми розглядаємо два електрона, їм енергетично вигідно взаємодіяти з однією й тією ж деформацією, а не з різними.

Дійсно, якщо кожен електрон буде спричинювати свою деформацію, незалежно один від одного, тоді результуюче зниження енергії системи «два електрони-ґрати» буде у двічі більшим, тобто  $2E_{\text{tot}}(x_0)$ . Якщо ж два електрони «об'єднаються» і будуть поводити себе як одна частинка із зарядом  $2e$ , тоді вигравш в енергії складатиме  $4E_{\text{tot}}(x_0)$ , тобто у двічі більше ніж коли електрони діяли незалежно один від одного. Різниця між цими двома енергіями  $\Delta E = 2E_{\text{tot}}(x_0)$  і є енергією притягання між електронами. Якщо вона перевищить енергію відштовхування то утвориться куперівська пара.

Пропоновані нами міркування досить схематичні. Ми не враховували того, що електрони у ґратах рухаються (із достатньо великою швидкістю).

Вузли кристалічних ґрат коливаються і т.п. Але більш коректний розгляд матиме подібний висновок: *електрон-ґраткова взаємодія завжди зумовлює ефективне притягання між електронами*. В одних металах ефективне притягання між електронами може переважати над їх кулонівським відштовхування, це і спричинює надпровідність. В інших навпаки – переважає відштовхування, і тому такі метали не є надпровідниками.

Подібний механізм надпровідності називають *фононим*, рис. 11.8. Фононний механізм був запропонований у мікроскопічній теорії надпровідності Бардіна, Купера і Шриффера (1957) і незалежно Боголюбовим (1958). Фононим цей механізм назвали тому, що два електрони, пролітаючи один повз одного, *обмінюються віртуальними фононами* (квантом коливань кристалічних ґрат) з енергією  $\varepsilon_{\Phi} = \hbar\omega$  ( $\omega$  – частота фонона) і імпульсом  $\vec{p}_{\Phi} = \hbar\vec{k}$  ( $\vec{k}$  – хвильовий вектор).

Отже, утворення куперівських пар у надпровіднику енергетично вигідно. Особливо важливим є те, що під час парування електронів у куперівську пару, їх спіни є протилежно напрямленими, а тому сумарний спін системи буде дорівнює нулеві. Частинки з цілим або з нулевим спіном називають *бозонами*, їх поведінка підкоряється статистиці Бозе-Ейнштейна. У системі бозонів має місце бозе-конденсація і, як наслідок, прояв явища надплинності, подібне до надплинності рідкого гелію  $\text{He}^4$ , яке було виявлено експериментально Капіцою (1938) і теоретично обґрунтоване Ландау (1942). Головним під час його пояснення є те, що рідкий гелій за наднизьких температур поводить себе як квантова рідина, квантові властивості якої здатні проявляти себе на макроскопічному рівні.

Найважливішою рисою квантових властивостей є те, що у відповідності із поняттям «квант» ряд фізичних величин, що характеризують квантову систему, такі як: енергія, момент імпульсу, проекції моменту імпульсу на довільну вісь і ряд інших можуть змінюватись лише дискретно. Наприклад, під час руху тіла у звичайній в'язкій рідині, сила тертя, що обумовлена дисипацією енергії, виникає за будь-якої швидкості тіла (навіть нескінченно малої). У квантовій рідині усе відбувається інакше. Дисипація енергії (а, отже, і сила тертя) утворюється стрибкоподібно за умови досягнення тілом деякої критичної швидкості. У подальшому сповільненні тіла сила тертя за деякого порогового її значення зникає взагалі. Отже, *надпровідність – це надплинність в ансамблі куперівських пар – бозе-частинок*, подібно до надплинності рідкого гелію  $\text{He}^4$ ,

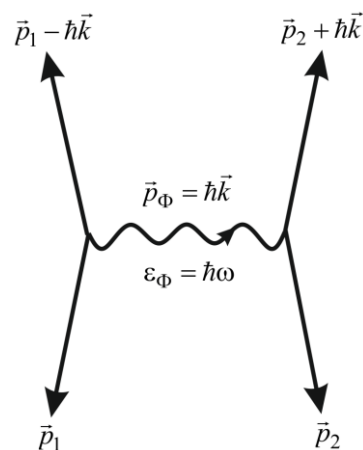


Рис. 11.8. Взаємодія двох електронів із віртуальним фононом.

атоми якого є теж бозонами.

Оскільки утворення куперівських пар є енергетично вигідним процесом, з фізичної точки зору, тому, щоб зруйнувати таку пару потрібно витратити енергію  $\Delta\varepsilon_s$ . Очевидно, що коли теплова енергія  $kT$  зрівняється з  $\Delta\varepsilon_s$ , куперівська пара зруйнується і надпровідність зникне. Тому,

$$\Delta\varepsilon_s \approx kT_{\text{кр}}. \quad (11.34)$$

Якщо тепер зауважити і на існуванні швидкості електронів в металі –  $v_F$  (швидкість електронів, що володіють енергією Фермі), тоді довжину когерентності можна визначити наступним чином:

$$\xi \approx \frac{\hbar v_F}{\Delta\varepsilon_s}. \quad (11.35)$$

Швидкість Фермі для електронів провідності типових металів складає декілька одиниць на  $10^5$  м/с. Враховуючи, що для  $\Delta\varepsilon_s$ , критичну температуру переходу металу у надпровідний стан можна обрати такою як для ртуті у фундаментальному досліді з виявлення її надпровідності (1911),  $T_{\text{кр}} = 4$  К, отримаємо, що довжина когерентності

$$\xi \approx 10^4 \text{ \AA}, \quad (11.36)$$

тобто подібне тому значенню, яке ми вище отримували вище.

Мікроскопічна теорія надпровідності БКШ є досить складною у її математичному представленні, але, разом з тим, її основні ідеї є досить корисними, щоб обґрунтувати деякі макроскопічні прояви явища надпровідності, зокрема, явище *квантування магнітного потоку*. З цією метою розглянемо особливості моделювання електромагнітного поля з точки зору квантової електродинаміки.

Електромагнітне поле з квантових уявлень є прикладом бозонного поля. Напруженість його електричної складової  $\vec{E}(\vec{r})$  можна якісно розглядати як амплітуду поля. Густина енергії електромагнітного поля – це потік фотонів, тому у квазікласичному наближенні:

$$\varepsilon_{\text{ем}} = \varepsilon_0 |\vec{E}(\vec{r})|^2 = \varepsilon_0 \vec{E}^*(\vec{r})\vec{E}(\vec{r}) \approx n(\vec{r})\hbar\omega, \quad (11.37)$$

де  $n(\vec{r})$  – кількість фотонів з частотою  $\omega$ , що припадають на одиницю об'єму;  $\varepsilon_0$  – електрична стала;  $\vec{E}(\vec{r})$  – амплітуда електричного поля,  $\vec{E}^*(\vec{r})$  – його спряжене значення. Або, через індукцію його магнітної складової  $\vec{B}(\vec{r})$ :

$$\varepsilon_{\text{ем}} = \frac{|\vec{B}(\vec{r})|^2}{\mu_0} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B}^*(\vec{r})\vec{B}(\vec{r}) \approx n(\vec{r})\hbar\omega, \quad (11.38)$$

де  $\mu_0$  – магнітна стала;  $\vec{B}(\vec{r})$  – амплітуда магнітного поля,  $\vec{B}^*(\vec{r})$  – його спряжене значення. Із класичної електродинаміки відомо, що для густина

енергії електромагнітного поля без урахування його джерел

$$\varepsilon_{\text{ем}} = \varepsilon_0 |\vec{E}(\vec{r})|^2, \text{ або } \varepsilon_{\text{ем}} = \frac{|\vec{B}(\vec{r})|^2}{\mu_0} \quad (11.39)$$

тому під час її розрахунку можна обрати одну з складових електромагнітного поля –  $\vec{E}(\vec{r})$  або  $\vec{B}(\vec{r})$ . Оберемо електричну складову  $\vec{E}(\vec{r})$ .

Припустимо, що повна кількість фотонів в об'ємі є значно більшою за одиницю. Тоді для амплітуд поля можна записати:

$$\vec{E}(\vec{r}) \approx \left( \frac{\hbar\omega}{\varepsilon_0} \right)^{1/2} n^{1/2}(\vec{r}) e^{i\theta(\vec{r})}; \quad \vec{E}^*(\vec{r}) \approx \left( \frac{\hbar\omega}{\varepsilon_0} \right)^{1/2} n^{1/2}(\vec{r}) e^{-i\theta(\vec{r})}, \quad (11.40)$$

де  $\theta(\vec{r})$  – фаза поля.

Необхідно враховувати, що з квантової точки зору, під час математичного моделювання електромагнітного поля як потоку бозонів, амплітуди такого поля є амплітудами ймовірностей. Зауважимо, що квантами такого поля будуть не фотони, а *куперівські пари*. За таких припущень повної аналогії з фотонами вже немає, але ця аналогія виявилась корисною.

Основний стан надпровідника побудований із слабо зв'язаних куперівських пар. Електронна пара буде поводити себе як бозон, хоча кожен окремий електрон у парі є ферміоном. Температура конденсації бозонів, яка була обрхована для концентрацій електронів, типових носіїв струму у металах, рівна порядку температури Фермі, тобто  $10^4 \div 10^5$  К. Температура переходу із надпровідного стану у нормальний стан є на багато порядків меншою,  $0,1 \div 10^2$  К. Тому вважають, що за досягнення температури переходу  $T_{\text{кр}}$  кожна електронна пара розпадається на два ферміони. Модель надпровідника як систему не взаємодіючих бозонів – не слід розглядати надто буквально, оскільки об'єм, що припадає на одну куперівську пару, вміщує велику кількість електронів порядку  $10^6$  елементарних частинок. Отже, наведені міркування можна застосувати до бозонного газу із дуже великою кількістю бозонів в одному й тому ж квантовому стані. Тоді амплітуди ймовірності для бозонів можна трактувати як класичні величини, подібно потоку фотонів щодо опису електромагнітного поля. Проте такий підхід не є застосовним для металу у нормальному стані, оскільки у такому стані електрони є вільними і неспареними, і кожен електрон поводить себе як ферміон.

Покажемо, що для зарядженого бозонного газу справджується зведене рівняння Лондонів (11.22), що є ядром феноменологічної макроскопічної теорії надпровідності. Припустимо, що хвильова функція  $\psi(\vec{r})$  – це амплітуда ймовірності для бозонів. Нехай концентрація таких частинок є сталою, тобто

$$n_s = \psi(\vec{r})^* \psi(\vec{r}) = \text{const}. \quad (11.41)$$

За абсолютного нуля температури концентрація бозонів  $n_s$  буде у два

рази меншою за концентрацію електронів у зоні провідності, оскільки розглядувані нами бозони – це куперівські пари електронів. Тоді для амплітуд ймовірностей можна записати:

$$\psi(\vec{r}) = n_s^{1/2} e^{i\theta(\vec{r})}, \quad \psi^*(\vec{r}) = n_s^{1/2} e^{-i\theta(\vec{r})}. \quad (11.42)$$

Зауважимо, що фаза  $\theta(\vec{r})$  хвильової функції  $\psi(\vec{r})$  є досить важливою величиною і у нашому випадку. Порівнюючи (11.40) і (11.42), достатньо непоганим наближенням буде трактування  $\psi$ -функцій як класичних амплітуд, а не як квантових операторів поля.

Швидкість руху частинок подамо у її квантово-механічному координатному зображенні

$$\hat{v} = \frac{1}{m_e} \left( \hat{p} - q\hat{A}(\vec{r}) \right) = \frac{1}{m_e} \left( -i\hbar\vec{\nabla} - q\vec{A}(\vec{r}) \right), \quad (11.43)$$

де  $q = |2e|$  – заряд куперівської пари. Тоді, згідно класичної формули для густини електричного струму у надпровідному кільці (яке є багатозв'язною областю), вона може бути записаною не лише як  $\vec{j}_s = n_s \vec{v} q$ , але й у квантово-механічному представленні, враховуючи (11.41); (11.42) і (11.43),

$$\vec{j}_s = q\psi^* \hat{v}\psi = n_s^{1/2} e^{-i\theta(\vec{r})} \frac{q}{m_e} \left( -i\hbar\vec{\nabla} - q\vec{A}(\vec{r}) \right) n_s^{1/2} e^{i\theta(\vec{r})},$$

а отже, матимемо

$$\vec{j}_s = \frac{qn_s}{m_e} \left( \hbar\vec{\nabla}\theta(\vec{r}) - q\vec{A}(\vec{r}) \right). \quad (11.44)$$

Взявши ротор від обох частин цього рівняння, одержимо:

$$\text{rot } \vec{j}_s = -\frac{n_s q^2}{m_e} \text{rot } \vec{A} \quad \text{або} \quad \vec{j}_s = -\frac{n_s q^2}{m_e} \vec{A},$$

рівняння Лондонів, що і потрібно було довести. Слід зауважити, що під час отримання остаточного результату було враховане тотожне перетворення типу:  $\text{rot } \vec{\nabla} = [\vec{\nabla}, \vec{\nabla}] \equiv 0$ .

Квантування магнітного потоку у надпровідному кільці є прямим наслідком співвідношення (11.44). Розглянемо замкнений контур  $L$ , що перебуває всередині надпровідника, рис. 11.9. Нехай контур  $L$  розташований у глибині надпровідного кільця подалі від його поверхні (щоб не враховувати ефекту проникнення магнітного поля у надпровідник на величину лондонівської глибини проникнення  $\lambda_L$ ). Згідно ефекту Мейснера всередині кільця магнітне поле  $\vec{B}$  і густина струму  $\vec{j}_s$  дорівнюють нулю, тому права частина співвідношення (11.44) є рівною нулеві:

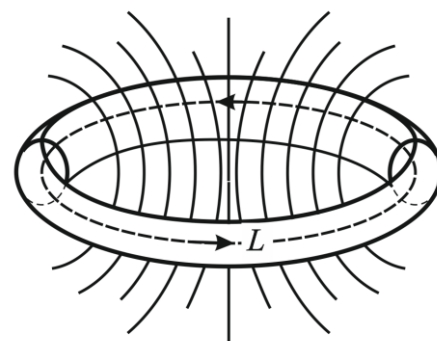


Рис. 11.9. Розташування контуру інтегрування  $L$  у надпровідному кільці зі струмом.

$$0 = \frac{n_s q}{m_e} (\hbar \vec{\nabla} \theta(\vec{r}) - q \vec{A}(\vec{r})). \quad (11.45)$$

Інтегральна форма цієї умови матиме наступний вигляд:

$$\oint_L \vec{\nabla} \theta(\vec{r}) d\vec{l} = \frac{q}{\hbar} \oint_L \vec{A}(\vec{r}) d\vec{l}. \quad (11.46)$$

За теоремою Стокса праву частину рівняння можна переписати

$$\oint_L \vec{\nabla} \theta(\vec{r}) d\vec{l} = \frac{q}{\hbar} \int_S \text{rot } \vec{A}(\vec{r}) d\vec{S}. \quad (11.47)$$

Оскільки  $\vec{B} = \text{rot } \vec{A}(\vec{r})$ , тому

$$\oint_L \vec{\nabla} \theta(\vec{r}) d\vec{l} = \frac{q}{\hbar} \int_S \vec{B}(\vec{r}) d\vec{S}. \quad (11.48)$$

Відшукаємо циркуляцію векторного поля  $\vec{\nabla} \theta(\vec{r})$  вздовж замкненого контуру  $L$  у напрямку його обходу  $d\vec{l}$ :

$$\oint_L \vec{\nabla} \theta d\vec{l} = \oint_L \frac{\partial}{\partial l} \theta d\vec{l} = \int_{\theta_1}^{\theta_2} d\theta = \theta_2 - \theta_1 \quad (11.49)$$

– це зміна фази хвильової функції частинки після її однократного проходження контуру  $L$ . Амплітуда ймовірностей для бозону у квазікласичному наближенні є величиною вимірюваною, тому і однозначно визначеною, отже,

$$\theta_2 - \theta_1 = 2\pi n, \quad (11.50)$$

де  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$  – ціле число.

Права частина умови (11.49) є потоком  $\Phi$  векторного поля  $\vec{B}(\vec{r})$  через поверхню  $\vec{S}$ , що спирається на контур  $\vec{L}$ , з урахуванням його обходу (правило свердлика, або правої руки) та сталого множника  $q/\hbar$ . Тому остаточно

$$2\pi n = \frac{q}{\hbar} \Phi, \text{ або } \Phi = \frac{2\pi\hbar}{q} n, \quad (11.51)$$

де  $q = |2e|$  – заряд куперівської пари;  $\hbar = h/2\pi$  – зведена стала Планка. Отриманий результат узгоджується з (11.2), тобто з ефектом квантування магнітного потоку у надпровідному кільці.

У загальному випадку повний магнітний потік через кільце є сумою двох потоків:  $\Phi_{\text{ext}}$  – від зовнішніх джерел і  $\Phi_s$  – від надпровідного струму, що протікає у кільці:  $\Phi = \Phi_{\text{ext}} + \Phi_s$ . Потік  $\Phi$  квантується вцілому; проте на потік від зовнішніх джерел  $\Phi_{\text{ext}}$  не накладаються ніякі умови квантування, в той час як потік  $\Phi_s$  повинен «самопідганятися» так, щоб повний потік  $\Phi$  мав лише квантові значення.

### 11.3. Магнітні властивості надпровідних матеріалів. Перспективи практичного використання надпровідності

Розглянемо більш детально поведінку напівпровідника у магнітному полі. Нехай, надпровідний зразок циліндричної форми перебуває під впливом зовнішнього однорідного магнітного поля  $\vec{H}_{\text{зовн}}$ . Це поле індукуює у зразку вихрове електричне поле  $\vec{E}(\vec{r})$ , яке в свою чергу породжує вихровий електричний струм  $\vec{j}_{\text{інд}}$ , рис. 11.10 а. Цей струм, у свою чергу, збуджує індуковане магнітне поле  $\vec{H}_{\text{інд}}$ , рис. 11.10 б, що має напрямок протилежний зовнішньому  $\vec{H}_{\text{зовн}}$  і компенсує його. Проте слід враховувати, що поле  $\vec{H}_{\text{інд}}$  створює струм  $\vec{j}'_{\text{інд}}$ , що компенсує струм  $\vec{j}_{\text{інд}}$ , рис. 11.10 в. Як наслідок, всередині зразка відбувається компенсація поля  $\vec{H}_{\text{зовн}}$  полем  $\vec{H}_{\text{інд}}$ ; струму  $\vec{j}_{\text{інд}}$  струмом  $\vec{j}'_{\text{інд}}$ , рис. 11.10 г. Весь наведений струм і магнітне поле струму будуть локалізуватися у тонкому приповерхневому шарі  $\lambda_L$  величини лондонівської глибини проникнення. По завершенню нерівноважних процесів у зразку встановлюється стаціонарний стан подібний до звичайного під'єднання зразка до джерела ЕРС з  $\varepsilon_{\text{внутр}} = 0$ ,  $I = \text{const}$ ,  $\vec{H}_{\text{внутр}} = 0$ . Безперечно, такий стан може утворитися лише у тому випадку, коли струм  $\vec{j}_{\text{інд}}$ , що наводиться в період ввімкнення магнітного поля, може зберігатися після того, як завгодно довго, тобто якщо зразок перебуватиме у надпровідному стані.

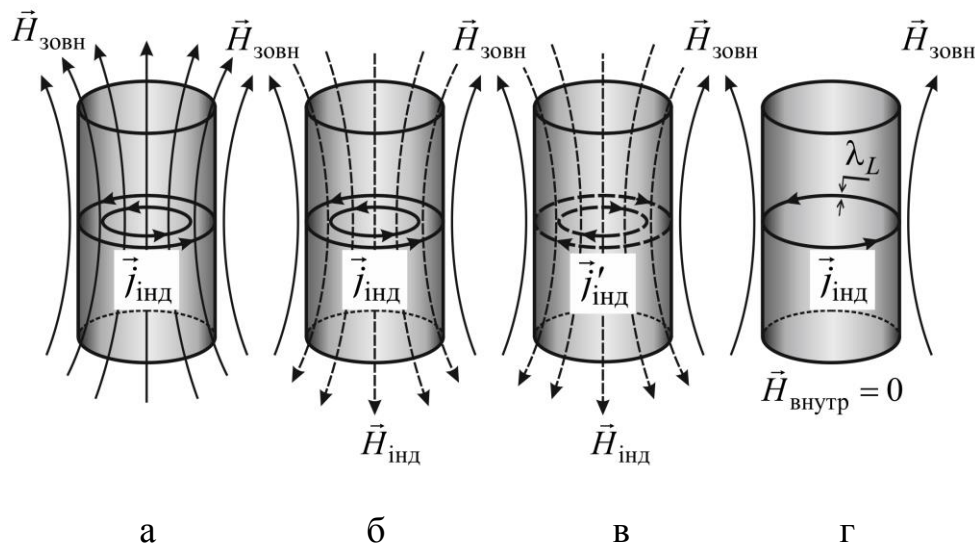


Рис. 11.10. Циліндричний зразок у магнітному полі.

Розглянемо два роди надпровідників, магнітні властивості яких, зокрема проникнення магнітного поля у надпровідник (ефект Мейснера), суттєво відрізняються. Походження цих відмінностей пов'язано із величиною відношення двох характерних довжин  $\lambda_L$  і  $\xi$ . Магнітна довжина  $\lambda_L$

характеризує глибину проникнення магнітного поля у надпровідник. Довжина когерентності  $\xi$  задає просторовий масштаб віддалей, за яких електрони надпровідника «відчувають» один одного і як наслідок рухаються когерентно. Матеріали з  $\xi > \lambda_L$  називають *надпровідниками I роду*, а у випадку  $\xi < \lambda_L$  мова йде про *надпровідники II роду*.

Розрахунки показують, що навіть за усієї складності підтримання наднизьких температур щодо забезпечення існування матеріалу у надпровідному стані, передача високих електричних потужностей за допомогою надпровідників на десятки тисяч кілометрів є економічно вигідним, що відкрило широкі можливості для практичного застосування надпровідності. Але на шляху практичної реалізації надпровідності тривалий час існувала непереборна перешкода – дуже низька температура переходу у надпровідний стан. З усіх відомих матеріалів у 70-х роках минулого століття найвищою температурою переходу у надпровідний стан володів сплав  $(\text{Nb}_3\text{Al})_4 + \text{Nb}_3\text{Ge}$ ; для нього  $T_{\text{кр}} \sim 20$  К. Для одержання такої температури необхідне було застосування рідкого гелію.

Теорія БКШ показує, що  $T_{\text{кр}}$  безпосередньо зв'язана з інтенсивністю сили притягання, що виникає між електронами і визначається наступним наближеним співвідношенням:

$$T_{\text{кр}} = \theta_D e^{-\frac{1}{g}}, \quad (11.52)$$

де  $\theta_D$  – температура Дебая,  $g$  – константа, що залежить від сили притягання між електронами і за порядком величини не перевищує  $1/2$  і практично завжди є меншою за  $1/2$ . Коли  $g = 1/3$  максимальна критична температура, яку можна одержати для матеріалу з  $\theta_D = 500$  К, складає:  $T_{\text{кр}} = \theta_D e^{-3} = 0,05 \theta_D \approx 25$  К. Звичайно, така оцінка є досить грубою, але вона достатня для того, щоб зрозуміти, що на згадуваному механізмі спарювання електронів досягти високотемпературної надпровідності з  $T_{\text{кр}} > (70 \div 100)$  К неможливо. Слід підкреслити, що навіть досягнення  $T_{\text{кр}} \approx 25$  К було б виключно важливим з практичної точки зору, оскільки дозволило б перейти від рідкого гелію до значно дешевшого рідкого водню.

Тому досить важливим виявилось питання *високотемпературної надпровідності*, що з практичної точки зору значно підвищує потенціальні можливості використання явища надпровідності.

Нині *високотемпературні надпровідники* (високі  $T_{\text{кр}}$ ) – це сімейство матеріалів (надпровідних керамік) із загальною структурною особливістю, відносно добре розділеними мідно-кисневими площинами. Їх також називають надпровідниками на основі *купритів*. Температура надпровідного переходу, яку можна досягнути у деяких сполуках цього сімейства, є самою високою серед



усіх відомих надпровідників. Нормальний (і надпровідний) стани вказують на спільність особливостей різноманітних сполук купритів; багато з цих особливостей не можна пояснити у межах теорії БКШ. Послідовної теорії надпровідності купритів на сьогодні не існує; проте, проблема зумовила низку експериментальних і теоретичних досліджень і неабиякий інтерес до цієї області. За експериментальне відкриття першого високотемпературного надпровідника німецькому фізику Георгу Беднорцу і швейцарському фізику Карлу Мюллеру, співробітникам філіалу корпорації ІВМ в Швейцарії, які у 1986 році виявили надпровідність у створеному ними баріє-лантано-мідному оксиді  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  за температури 35 К, була негайно у 1987 році присуджена Нобелівська премія «За важливий прорив у фізиці, відображений у відкритті надпровідності у керамічних матеріалах».

Важливою рисою відкриття високотемпературної надпровідності є те, що надпровідність була виявлена не у традиційних інтерметалідів, органічних або полімерних структур, а саме у оксидної кераміки, що зазвичай проявляла діелектричні або напівпровідникові властивості. Це зруйнувало стереотипність підходу до вибору надпровідникових матеріалів і дозволило за досить короткий проміжок часу створити нове, більш сучасне покоління металооксидних надпровідників одночасно у багатьох країнах світу – в США, Японії, Китаї і Росії: у лютому 1987 року – Чу і ін. синтезували, використовуючи ідею «хімічного стиску» для модифікування структури, надпровідну кераміку із оксидів барію, ітрію і міді  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  з критичною температурою 93 К, тобто вищою за точку кипіння азоту; у січні 1988 року – Маеда і ін. синтезували серію сполук складу  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{x-1}\text{Cu}_x\text{O}_{2x+4}$ , серед яких фаза з  $x=3$  мала  $T_{\text{кр}}=108$  К; місяць потому Шенг і Херман отримали надпровідник  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  з  $T_{\text{кр}}=125$  К; у 1993 році Антіпов, Путілін і ін. відкрили ряд надпровідних сполук із вмістом ртуті  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{x-1}\text{Cu}_x\text{O}_{2x+2+d}$  з  $x=1 \div 6$ . Нині фаза  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$  (Hg – 1223) найбільш відому величину критичної температури (135 К), разом з тим, із зовнішнім тиском 350 тисяч атмосфер температура переходу зростає до 164 К, що лише на 19 К поступається мінімальній температурі, зареєстрованої у природних умовах на поверхні Землі. Отже, надпровідники «хімічно еволюціонували», пройшовши шлях від металічної ртуті (4,2 К) до високонадпровідних сполук із вмістом ртуті (164 К).

Наприкінці ХХ століття (на 1999 рік) було відомо 50 було відомо оригінальних слоїстих високотемпературних купритів. Час від часу у засобах масової інформації з'являються сенсаційні повідомлення про створення нових надпровідників без вмісту міді із критичною температурою вищою за кімнатні. Проте надпровідникові матеріали без вмісту міді відомі досить давно, але з їх допомогою не вдавалося отримати достатньо високої температури переходу до надпровідного стану (рекордну величину  $T_{\text{кр}}$  для безмідних надпровідників було отримано у  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  у фази впровадження на основі фуллерену  $\text{Cs}_3\text{C}_{60}$ .

Окремо слід відзначити також напрямок, пов'язаний із спробами синтезу «екологічно безпечних» високотемпературних надпровідників, що не містять важких металів (Hg, Pb, Ba), наприклад отримуваних під високим тиском оксидування фаз кальцію.

В лабораторіях всього світу проводяться пошуки інших механізмів взаємодії електронів, спрямованих на приведення до ефективнішого їх притягання, і, відповідно, до одержання надпровідних матеріалів із значно вищою температурою переходу. Якщо у цьому напрямку будуть досягнуті значні успіхи, то це буде порівняльним за значущістю зі створенням керованого термоядерного синтезу.

Застосування надпровідності з кожним роком розширюється. На його основі виготовляють надпровідні магніти. Останні являють собою соленоїди, або електромагніти з феромагнітним осердям, обмотка якого виготовлена із надпровідника. Розрахунки показують, що для створення магнітного поля напруженістю  $8 \cdot 10^6$  Тл в соленоїді діаметром до 1 м надпровідні магніти потребують в  $10^4$  разів меншу потужність, за звичайні електромагніти. Нині на основі  $Nb_3Sn$  виготовлені надпровідні магніти, що дозволяють одержувати поля до  $6 \cdot 10^6$  Тл.

Нині явище надпровідності використовується: у модуляторах, що перетворюють слабкі постійні струми у змінний струм звукової частоти; у випрямлячах, призначених для детектування високочастотних модульованих коливань, дія яких ґрунтується на нелінійності опору надпровідника в перехідній області; у комутаторах – безконтактних перемикачах; кріотронах – надпровідниках чотириполосників, в яких магнітне поле, що створюється струмом у вхідному полі, керує опором у вихідному колі; персистолах і персистолах – надпровідних елементів у запам'ятовуючих пристроях тощо.

Зокрема у 1988 році Альбер Ферта і Петер Грюнберг експериментально відкрили «гігантський магнетоопір», а у 2007 році за це відкриття були удостоєні Нобелівської премії. Суть ефекту полягає у наступному. Вчені досліджували електричний опір структур, що включали феромагнітні і неферомагнітні матеріали. На об'ємноцентровані кубічні грати GaAs у високому вакуумі наносили шари заліза товщиною  $30 \cdot 10^{-10}$  м та хрому товщиною між  $9 \div 30 \cdot 10^{-10}$  м за температури  $20^\circ\text{C}$ . Було показано залежність до 50% опору зразка від величини зовнішнього магнітного поля за температури 4,2 К. Цей ефект А. Ферта назвав гігантським магнетоопором. Отже, *гігантський магнетоопір* – це квантово-механічний ефект, що спостерігається у металевих плівках, які складаються з феромагнітних і провідних немагнітних шарів. Ефект полягає у значній зміні електричного опору таких структур під час зміни взаємного напрямку намагніченості сусідніх магнітних шарів. Напрямоком намагніченості можна керувати, наприклад, шляхом застосування зовнішнього магнітного поля. В основі ефекту покладено розсіяння електронів, що залежить від напрямку спіну.

Основними сферами застосування ефекту є датчики магнітного поля, що використовуються в жорстких дисках, біосенсорах, приладах мікроелектромеханічних систем та інших. Структури з гігантським магнетоопором застосовувались у магніторезистивній оперативній пам'яті у якості логічних комірок для зберігання одного біту інформації.

*Запитання для самоперевірки:*

1. Яке фізичне явище називають надпровідністю? В яких фундаментальних фізичних експериментах воно було вперше виявлено?
2. Які параметри характеризують перехід речовини до надпровідного стану? За яких умов надпровідний стан може бути зруйнованим?
3. Які фізичні властивості виявляють речовини у надпровідному стані?
4. У чому полягає фізичний зміст ефекту Мейснера-Оксенфельда?
5. Що називають квантом магнітного потоку?
6. Що називають сталою Джозефсона?
7. Ким і коли була розроблена макроскопічна теорія надпровідності? Які вона мала недоліки?
8. Які фундаментальні фізичні експерименти підтвердили факт квантування магнітного потоку у надпровіднику?
9. Обґрунтуйте теоретично ефект квантування магнітного потоку у надпровіднику.
10. Що називають фазовою когерентністю електронів надпровідника? Чому дорівнює довжина когерентності?
11. У чому полягає зміст математичного моделювання надпровідного струму у роботах Онсагера і теорії БКШ?
12. Ким і коли була розроблена мікроскопічна теорія надпровідності? Якими є її основні ідеї?
13. У чому полягає фізичний зміст рівнянь Лондонів для надпровідників?
14. За яких умов і наскільки зовнішнє магнітне поле здатне проникнути у надпровідник?
15. Що називають лондонівською глибиною проникнення у надпровідник?
16. Які частинки надпровідника називають куперівськими парами?
17. Який тип взаємодії зумовлює ефективне притягання електронів надпровідника?
18. Яким є механізм фононної взаємодії між електронами надпровідника у теорії БКШ, що він пояснює?
19. Який тип статистики описує колективний рух носіїв провідності надпровідника?
20. Що являє собою надпровідність з точки зору статистичної фізики?
21. Обґрунтуйте явище квантування магнітного потоку у надпровіднику з точки зору уявлень квантової електродинаміки.
22. Які магнітні властивості виявляють речовини у надпровідному стані, якими є перспективи їх практичного використання?
23. Чим різняться між собою надпровідники першого і другого роду?
24. Що розуміють під високотемпературною надпровідністю?
25. Які речовини називають купритами?
26. Який квантово-механічний ефект називають гігантським магнетоопором? Яке його практичне використання?

## 12. ОПТИЧНІ КВАНТОВІ ГЕНЕРАТОРИ

*12.1. Спонтанне та індуковане випромінювання. стан системи з інверсною заселеністю. «Від'ємні» абсолютні температури.*

*12.2. Трирівнева схема оптичного квантового генератора. Накачування. Квантовий підсилювач.*

*12.3. Гелій-неоновий лазер. Твердотілий оптичний квантовий генератор на рубіні.*

*12.4. Застосування оптичних квантових генераторів.*

### **12.1. Спонтанне та індуковане випромінювання. Стан системи з інверсною заселеністю. «Від'ємні» абсолютні температури**

*Квантова радіоелектроніка – одне з найбільших технічних відкриттів ХХ ст., що ґрунтується на ідеях висловлених радянським фізиком Валентином Олександровичем Фабрикантом, який у 1938 році запропонував метод прямого експериментального доведення існування вимушеного випромінювання і разом з цим був першим, хто звернув увагу на принципову можливість створення середовища, яке не послаблює, а підсилює випромінювання (від'ємна абсорбція). Свої дослідження з від'ємної адсорбції В.О. Фабрікант продовжував разом із Михайлом Мартиновичем Вудинським і Фатімою Асланбеківною Бутаєвою, які у 1951 році подали заявку на винахід про способи підсилення електромагнітного випромінювання (ультрафіолетового, видимого, інфрачервоного і радіодіапазону хвиль), заснованих на використанні явища індукованого випромінювання. Авторське свідоцтво за цією заявкою було видано з великим запізненням – лише у 1959 році, а у 1964 році – відповідний диплом про відкриття з пріоритетом від 1951 року. У 1958 році радянські фізики Олександр Михайлович Прохоров і Микола Геннадійович Басов показали можливість практичного використання випромінювання індукованого типу у розроблених ними генераторах когерентного оптичного випромінювання – *лазерах*. Слід відзначити, що слово «лазер» – це абревіатура від англійського словосполучення «Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation», що перекладається як підсилення світлового потоку у наслідок вимушеного випромінювання, а гіпотезу про існування індукованого (вимушеного) випромінювання висловлював ще А. Ейнштейн (1917). О.М. Прохорову і М.Г. Басову за розробку новітнього принципу підсилення і генерування електромагнітних коливань і створення принципу надвисокочастотних генераторів присудили Ленінську премію (1959), а спільно із американським фізиком Чарльзом Хардом Таунсом у 1964 році, за дослідження у сфері квантової електроніки, – Нобелівську премію.*

Розглянемо найпростішу квантову систему, що має всього два енергетичні рівні, рис. 12.1. Зовнішнє випромінювання зумовлює у квантовій системі мікрочастинок енергетичні переходи не лише з нижніх рівнів на верхні, що супроводжуються поглинанням енергії, але й переходи з верхніх рівнів на нижні із відповідним випромінюванням енергії. Таке випромінювання називають *індукованим*. Різниця  $\Delta$  між кількістю переходів мікрочастинок з нижніх рівнів  $E_1$  на верхні  $E_2$  і навпаки (з верхніх на нижні) під впливом зовнішнього випромінювання залежить від загальної кількості квантів  $N$  такого випромінювання, різниці заселеності рівнів частинками  $(n_2 - n_1)$  та ймовірності таких переходів  $W$ , тобто,

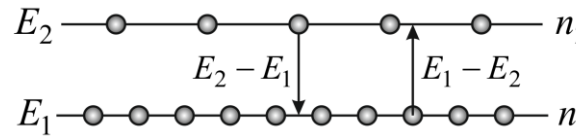


Рис. 12.1. Дворівнева модель квантової системи.

$$\Delta = WN(n_2 - n_1), \quad (12.1)$$

разом з цим, ймовірність квантових переходів є однаковою для обох процесів.

В найпростішому випадку для системи не взаємодіючих частинок, в умовах теплової рівноваги ( $kT = \text{const}$ ), розподіл частинок за енергетичними станами  $E_1$  і  $E_2$  описується законом Больцмана:

$$n_1 = C_1 e^{-\frac{E_1}{kT}}; \quad n_2 = C_2 e^{-\frac{E_2}{kT}}; \quad \frac{n_2}{n_1} = \frac{C_2}{C_1} e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}}, \quad (12.2)$$

де  $C_1$  і  $C_2$  – нормувальні множники у відповідних функціях статистичного розподілу. Ці множники визначають максимально можливу кількість частинок у кожному такому стані. Припустимо, що  $C_1 = C_2$ , тоді

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}}, \quad (12.3)$$

Оскільки  $E_2 > E_1$ , тому  $n_2 < n_1$ . Отже, у розглядуваній нами моделі квантової системи, резонансне поглинання переважає над індукованим випромінюванням і така система, поглинаючи зовнішню електромагнітну енергію, перетворюватиме її, в решті решт, у теплоту.

Для того, щоб індуковане випромінювання переважало над резонансним, необхідно порушити рівновагу системи, заселивши верхні рівні більш щільно ніж нижні, тобто досягти виконання умови  $n_2 > n_1$ . Таке заселення називають інверсним. Квантові стани з інверсним заселенням рівнів зручно описувати за допомогою абстрактної математичної моделі, яку називають «*від'ємною*» абсолютною температурою. Із рівняння (12.3) маємо її величину:

$$T = -\frac{E_2 - E_1}{k \ln\left(\frac{n_2}{n_1}\right)}. \quad (12.4)$$

Отже, для рівноважного стану  $n_2 < n_1$ ,  $E_2 - E_1 > 0$  і  $T > 0$ . За інверсного заселення рівнів  $n_2 > n_1$ ,  $E_2 - E_1 > 0$ , внаслідок чого  $T < 0$ .

На рис. 12.2 показано заселення рівнів для різної абсолютної температури. Якщо  $T = 0$  тоді усі без виключення  $n$  частинок перебувають на найнижчому енергетичному рівні  $E_1$  і енергія системи мінімальна,  $E_1 = E_{\min} = nE_0$ . З підвищенням температури  $T > 0$  деякі частинки переходять на верхній рівень  $E_2$  і енергія системи збільшується. У граничному випадку  $T = \infty$  заселеність рівнів  $E_1$  і  $E_2$  частинками урівноважується і енергія системи набуває максимально можливого свого значення,  $E_{\max} = n(E_1 + E_2)/2$ . Якщо ж припустити, що  $T < 0$ , то це формально означає, що верхній рівень заселений щільніше за нижній, внаслідок чого енергія системи виявляється більшою за  $E_{\max}$ . Таким чином, енергетична область «від'ємних» абсолютних температур не є нижчою абсолютного нуля, як може уявитися на перший погляд, а є вищою максимально можливої температури системи у рівноважному стані. Якщо таку систему привести у контакт з тілом, яке має додатню температуру, то теплота буде переходити від системи до тіла, доки не встановиться рівновага.

Варто відзначити, що «від'ємна» абсолютна температура є чисто квантовим поняттям і може бути застосовною лише до квантових систем, які володіють обмеженим набором енергетичних станів.

На практиці інверсійне заселення енергетичних рівнів можна здійснити, наприклад, шляхом швидкої зміни напрямку постійного магнітного поля на його протилежний напрямок за час значно менший часу релаксації системи (часу переходу системи до рівноважного стану). Якщо у виділеному напрямку магнітного поля  $\vec{H}_0$  на нижньому енергетичному рівні  $E_1$  перебуває більша кількість частинок, ніж на верхньому  $E_2$ , тобто  $n_2 < n_1$ , тоді, якщо за час  $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$  дуже швидко, за час значно менший часу  $\tau$  релаксації системи  $\Delta\tau < \tau$ , змінити початковий напрямок поля  $\vec{H}_0(\tau_1)$  на протилежний

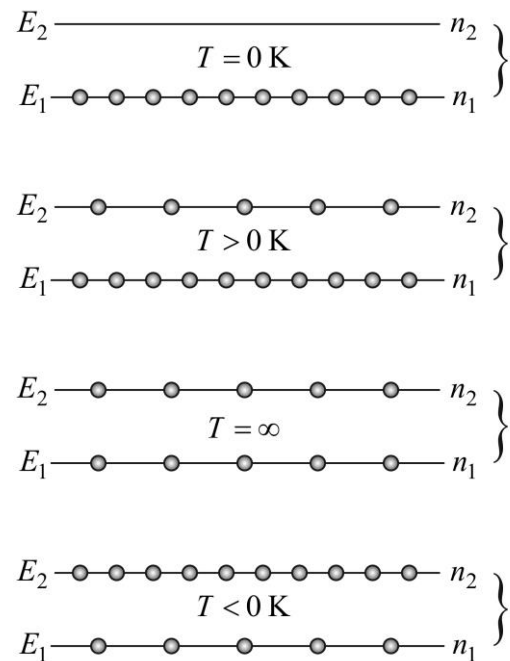


Рис. 12.2. Заселеність електронами енергетичних рівнів для різної абсолютної температури.

$\vec{H}_0(\tau_1) \uparrow \downarrow \vec{H}_0(\tau_2)$ , разом збережеться й початкова заселеність рівнів частинками, але по відношенню до нового напрямку поля  $\vec{H}_0(\tau_2)$  вона буде інверсною.

## 12.2. Трирівнева схема оптичного квантового генератора. Накачування. Квантовий підсилювач

Нехай крізь дворівневу систему з інверсним заселенням квантових станів, рис. 12.3 йде зовнішній сигнал з резонансною частотою  $\omega$ , що несе із собою квант енергії  $\hbar\omega = E_2 - E_1$ . Цей сигнал буде зумовлювати як індуковане випромінювання енергії системи  $E_2 - E_1$  так і резонансне її поглинання  $E_1 - E_2$ . Оскільки за інверсного заселення рівнів на верхньому рівні перебуває більша кількість частинок ніж на нижньому, а імовірність переходів  $W_{12}$  і  $W_{21}$  є однаковою, тоді індуковане випромінювання, відповідно до переходів  $E_2 \rightarrow E_1$ , буде переважати над резонансним поглинанням  $E_1 \rightarrow E_2$ . За рахунок такого випромінювання зовнішній сигнал підсилюється. Отже, система буде працювати як підсилювач електромагнітних хвиль. Такий підсилювач називають *парамагнітним квантовим підсилювачем*.

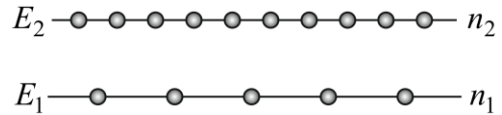


Рис. 12.3 Дворівнева система з інверсним заселенням квантових енергетичних станів.

На практиці парамагнітні підсилювачі виконуються не на дворівневих, а на трирівневих квантових системах. В якості робочої речовини в них використовуються діамагнітно розбавлені кристали парамагнітних солей; широкого застосування одержали кристали рубіна  $Al_2O_3$  з домішками йонів хрому і германія. На рис. 12.4 а показано квантову систему з трьома рівнями:  $E_1, E_2, E_3$ . Пунктирною лінією представлена залежність кількості частинок  $n$  від енергії  $E$  під час теплової рівноваги системи. Така система має перебувати під впливом магнітного поля  $\vec{H}_0$  і опромінюватись високочастотною електромагнітною енергією з частотою

$$\omega_{13} = \frac{(E_3 - E_1)}{\hbar}. \quad (12.5)$$

Цей процес називають *накачуванням* системи. За великої величини інтенсивності поля накачування, рис. 12.4 б, досягається ефект насичення, за якого кількість частинок на рівнях  $E_1$  і  $E_3$  є однаковою ( $n_3 = n_1$ ) і меншою, ніж на рівні  $E_2$  ( $n_2 > n_1, n_2 > n_3$ ). Якщо через таку систему пропускати сигнал з частотою

$$\omega_{21} = \frac{(E_2 - E_1)}{\hbar}, \quad (12.6)$$

то він буде підсилюватись за рахунок індукованих переходів частинок з рівня  $E_2$  на рівень  $E_1$ . Система буде працювати як підсилювач.

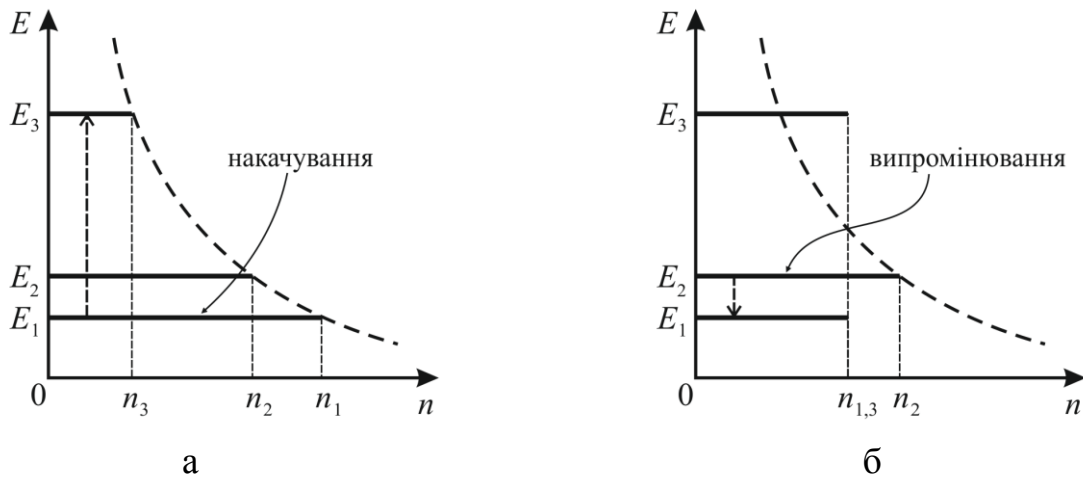


Рис. 12.4. Трирівнева квантова система, що зображує процес накачування (а) та випромінювання (б).

Для забезпечення досить високого коефіцієнту підсилення необхідно досягнути максимально можливої різниці заселеності рівнів. Цей процес, як правило, уможлиблюється охолодженням системи до гелієвих температур. Проте, концентрація атомів, що мають власний магнітний момент, має бути невисокою, щоб виключити взаємодію цих магнітних моментів між собою, оскільки така взаємодія спричинює розширення лінії поглинання і зменшує коефіцієнт підсилення. З цією метою застосовують діамагнітно розбавлені кристали парамагнітних солей, прикладом яких є кристал рубіна з домішками іонів германію і хрому.

Основною перевагою парамагнітних підсилювачів радіодіапазону є низький рівень власних шумів, що дозволяє приймати сигнали, ті, що не вловлюються звичайною електронною апаратурою. Перестройка підсилювача з однієї частоти на іншу здійснюється зміною напруженості магнітного поля  $\vec{H}_0$ , яке змінює резонансну частоту поглинання.

### 12.3. Гелій-неоновий лазер. Твердотілий оптичний квантовий генератор на рубіні.

Основним елементом газового лазера є газорозрядна трубка, заповнена газом, рис. 12.5. Скляна або кварцова трубка-кювета 2, діаметром 3-5 мм і більше, довжиною від 20-30 см до кількох метрів піддається досить складній технологічній обробці. Торці трубки закривають плоскопаралельні кварцові пластинки 1, що утворюють з віссю резонатора лазера кут Брюстера. Це пов'язано з тим, що коефіцієнт відбивання падаючого променя від кварцової пластинки залежить від кута падіння променя і від напрямку площини поляризації. Тому варто, щоб тангенс кута між нормаллю до пластинки і віссю кювети дорівнював показнику заломлення пластинки. У трубці розмішено електроди 3 для утворення розряду в газовому середовищі, яким заповнюють



трубку.

Газовий розряд в активному елементі характеризується густиною струму в каналі розряду, напруженістю електричного поля у міжелектродному просторі, тиском газу в розрядній трубці, діаметром розряду в каналі. Електрони і йони в плазмі газового розряду підтримують розряд в результаті газової іонізації і під час зіткнень збуджують обертово-коливальні рівні молекул, створюючи інверсну заселеність.

Гелій-неоновий лазер створено на суміші гелію і неону, взятих у співвідношенні близько 10:1. Загальний тиск у розрядній трубці – близько 133,3 Па. Індуковане випромінювання здійснюють атоми неону, а атоми гелію використовуються для передавання енергії від джерела до атомів неону. Енергетична діаграма гелію і неону подано на рис. 12.6.

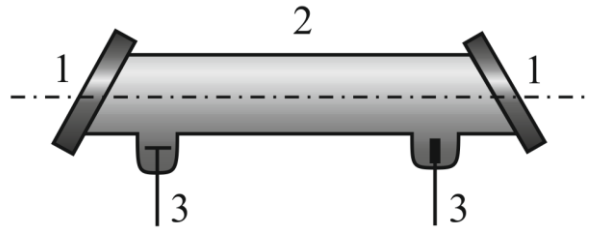


Рис. 12.5. Схема гелій-неонового лазера.

Накачування проводять високочастотним генератором ( $\nu \approx 30$  МГц) або джерелом постійного струму, які спричиняють тліючий заряд у гелій-неоновій суміші. Частина атомів гелію іонізується, утворюється плазма, що містить електрони та йони. Електрони прискорюються електричним полем і в процесі зіткнень з атомами гелію спричиняють у них різні збуджені стани, вони здатні збудити атоми гелію, переводячи їх з основного стану  $1^0S$  на довгоживучі метастабільні рівні  $2^3S$  і  $2^1S$ , на яких їх час життя становить  $10^{-4}$  і  $5 \cdot 10^{-6}$  с відповідно.

Оскільки енергетичні рівні гелію близькі до рівнів 2S і 3S неону, то дуже ймовірно, що під час зіткнень енергія передаватиметься від збуджених атомів гелію до атомів неону. Атоми гелію, передавши енергію, переходитимуть у основний стан, а атоми неону перебуватимуть у збудженому стані 2S і 3S. Ймовірність збудження атомів неону до станів 1S, 2P, 3P дуже мала, бо енергія цих станів істотно відрізняється від енергії станів  $2^3S$  і  $2^1S$ . Отже, використання буферного газу гелію дає змогу здійснити вибіркоче, селективне заселення

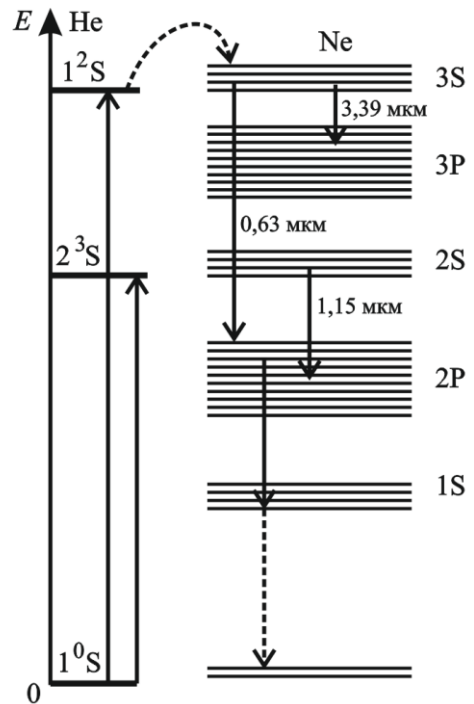


Рис. 12.6. Енергетична діаграма гелію і неону.

лише певних енергетичних рівнів неону і створити такий стан у системі з гелій-неонової суміші, коли заселеність рівнів 2S і 3S переважатиме заселеність рівнів 3P, 2P і 1S.

Кожен з рівнів 2S, 2P, 3P містять кілька підрівнів, зокрема рівень 2S має чотири підрівні; 2P – 10; 3S – 4; 3P – 10. Тому генерація принципово можлива під час переходів між різними підрівнями в кожному з рівнів. Окремі переходи є найбільш інтенсивними. Довжини хвиль цих переходів зазначені на рис. 12.6.

Потужність генерації залежить від значення розрядного струму, загального тиску суміші, співвідношення між компонентами газової суміші, діаметру газорозрядної трубки. У всіх трьох переходах потужність від цих параметрів залежить приблизно однаково. Збільшення сили розрядного струму спричинює спочатку зростання потужності генерації лазера, а за досягнення значної величини розрядного струму навпаки зумовлює її спадання. Це пояснюється наступним. Спочатку, під час збільшення сили струму зростає кількість електронів у плазмі газового розряду. У цьому випадку збільшується кількість збуджених атомів у станах 2S і 3S за рахунок прямих збуджень під час зіткнення з електронами. За великих значень сили струму помітними є ступінчасті збудження рівнів 3P і 2P, тобто нижчих рівнів робочих переходів.

Швидкість збудження рівнів 3P і 2P пропорційна приблизно квадрату концентрації електронів, а швидкість збудження рівнів 2S і 3S майже лінійно залежить від цієї концентрації. Тому за великих значень розрядного струму інверсна заселеність робочих переходів знижується і потужність генерації спадає.

Зі збільшенням діаметра трубки збільшується загальний об'єм газової суміші, а отже зростає і потужність генерації. Проте, разом з цим, зменшуються інверсія заселеності робочих рівнів, що відповідно зменшує потужність випромінювання. Тому обирають оптимальний діаметр газової трубки. Так для довжини в 1 м діаметр становить 7-9 мм. Потужність випромінювання порівняно невелика. На переході з довжиною хвилі 0,63 мкм потужність випромінювання не перевищує кількох Ватт.

*Твердотілий оптичний квантовий генератор на рубіні.* У першому твердотілому лазері, який був створений американським фізиком Теодором Гарольдом Мейманом (1961), був використаний кристал рубіну. Рубін – це твердий кристал, основою якого є корунд, тобто кристал окису алюмінію ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), в якому незначна частка атомів алюмінію (біля 0,05%) заміщена йонами хрому  $\text{Cr}^{+++}$ . Йони хрому відіграють головну роль в роботі квантового генератора. *Корунд* – це діелектрик із широкою забороненою енергетичною зоною між валентною зоною і зоною провідності.

На рис. 12.7 показано структуру енергетичних рівнів домішкових іонів  $\text{Cr}^{+++}$ , використаних для роботи рубінового лазера, рис. 12.8. Енергетичні рівні хрому в корунді як раз і належать його забороненій зоні, рис.12.7. Основним рівнем є рівень  $E_1$ . Він має складну структуру, яка, проте, не відіграє жодної

ролі у роботі квантового генератора. Вище розміщені два близько розташовані збуджувальні рівні  $E_{2a}$  і  $E_{2б}$ . Це вузькі рівні. Під час переходів з них на основний рівень  $E_1$  випромінюється червоне світло з довжинами хвиль  $\lambda = 694,3$  нм та  $\lambda = 692,9$  нм. Саме воно і надає рубіну характерного рожевого або червоного кольору (залежно від концентрації йонів хрому). Найбільш інтенсивною є лінія  $\lambda = 694,3$  нм. З цієї причини лише вона і підсилюється під час роботи лазера. Інша лінія не має значення. Вище рівнів  $E_{2a}$  і  $E_{2б}$  розташовані дві порівняно широкі смуги енергій  $E_3$  і  $E_4$ , що зображають наступні збуджувальні квантові стани хрому –  ${}^4F_1$  і  ${}^4F_2$ . Переходи між рівнями цих смуг і основним рівнем  $E_1$  супроводжуються випромінюванням зеленого і голубого світла відповідно. Оскільки ці смуги досить широкі, то можуть бути ефективно заселеними за рахунок оптичного поглинання випромінювання від джерел світла з широким спектром частот. До таких джерел відноситься, наприклад, ксенонова лампа-спалах, рис. 12.8.

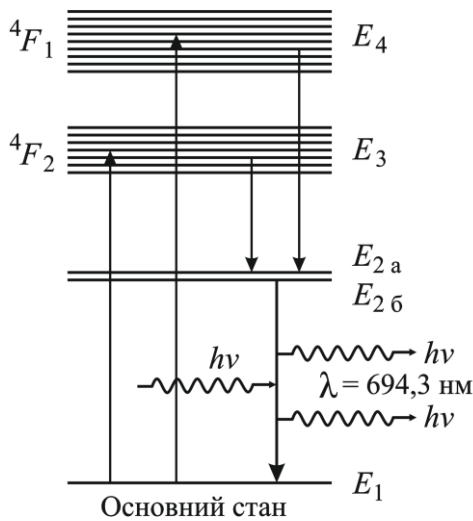


Рис. 12.7. Структура енергетичних рівнів хрому у корунді.

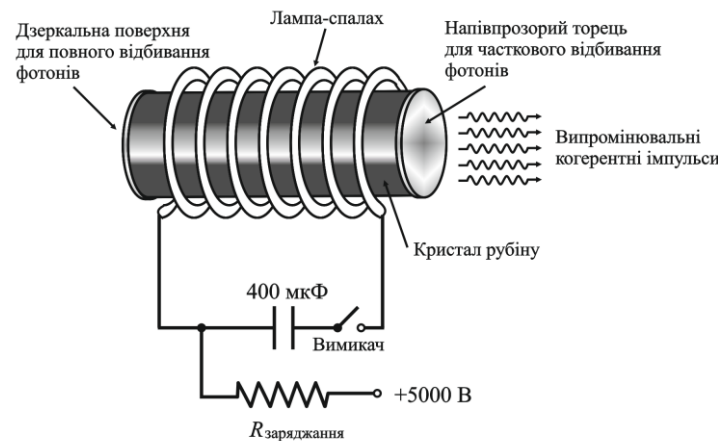


Рис. 12.8. Схематичне зображення рубінового лазера.

Для роботи лазера необхідна інверсна заселеність між рівнями  $E_1$  і  $E_2$ , що уможливується за рахунок *оптичної накачки* – освітлення кристалу рубіна потужним спалахом світла. Рубіну надають форму циліндричного стержня діаметром 0,1-2 см і довжиною від 2 до 20 см і більше. Кінці стержня ретельно поліровані та посріблені, і є дзеркалами для лазера. Для освітлення рубінового стержня використовують імпульсні ксенонові газорозрядні лампи-спалахи, через які розряджаються батареї високовольтних конденсаторів (напруга 2-5 кВ). Тривалість спалаху порядку 1 мс. Лампа-спалах має форму спіральної трубки, яка обвиває рубіновий стержень. Вона може бути і прямолінійною. Тоді застосовують дзеркальні освітлювачі, що мають форму еліптичних циліндрів із внутрішніми відбиваючими поверхнями. Лампа-спалах розташовується уздовж однієї з фокальних ліній циліндра; відбите світло концентрується на

рубіновому стержні, розміщеному уздовж іншої фокальної лінії. Під впливом потужного імпульсу світла в рубіновому стержні створюється інверсна заселеність і завдяки наявності дзеркал збуджується лазерна генерація, тривалість якої ледве менша тривалості спалаху лампи накачування.

Якби енергетичний спектр складався лише з двох рівнів  $E_1$  і  $E_2$ , тоді за допомогою оптичної накачки створити їх інверсну заселеність було б неможливо. Індуковані переходи атомів з нижчого рівня на вищий і навпаки відбуваються з однаковою швидкістю. Тому лампа-спалах змогла б лишень урівняти населеності обох рівнів. А наявність спонтанного випромінювання зумовлювало б збіднення (атомами) вищого рівня у порівнянні із нижчим.

Ситуація змінюється завдяки наявності третього, широкого енергетичного рівня, що складається із смуг  $E_3$  і  $E_4$ . Лампа-спалах переводить атоми хрому із незбудженого у збуджений стан, тобто до енергетичних смуг  $E_3$  і  $E_4$ . Достатньо велика ширина цих смуг має велике практичне значення. Лампа-спалах випромінює світло приблизно білого кольору. Якби рівні  $E_3$  і  $E_4$  були дуже вузькими, тоді б лише незначна частина енергії лампи-спалаху могла бути використаною на їх збудження. Завдяки ж достатньо широким смугам  $E_3$  і  $E_4$  на їх збудження витрачається приблизно 10÷15% променевої енергії лампи-спалаху. На рівнях  $E_3$  і  $E_4$  збуджені атоми хрому перебувають досить короткий час ( $10^{-8}$  с). За цей час вони переходять на один з рівнів  $E_2$ . Під час переходу на рівні  $E_2$  атом хрому не випромінює. Його енергія витрачається на збудження коливань кристалічних ґрат рубіна, тобто на утворення фононів. Такого роду переходи називаються безвипромінювальними переходами. Імовірність зворотнього переходу атому із смуг  $E_3$  і  $E_4$  на рівень  $E_1$  хоч і існує, проте імовірністю такого процесу можна знехтувати у порівнянні із переходами на рівні  $E_2$ . Рівні  $E_2$  метастабільні. На рівнях  $E_2$ , перш ніж перейти на основний рівень  $E_1$ , атом живе близько  $5 \cdot 10^{-3}$  с. Такий тривалий час життя (за атомними вимірами) дозволяє накопичувати атоми на рівнях  $E_2$ . Якщо переводити атоми з рівня  $E_1$  на рівні  $E_3$  і  $E_4$  достатньо швидко, то на рівні  $E_2$  можна перевести більше половини атомів хрому. Тоді на рівнях  $E_2$  виявиться більше атомів ніж на рівні  $E_1$ , тобто виникає інверсна заселеність цих рівнів, яка й необхідна для роботи лазера. Якщо у збудженому стані у  $1 \text{ см}^3$  є  $10^{20}$  йонів хрому  $\text{Cr}^{+++}$ , то запас повної енергії в кристалі рубіну дорівнює  $10^7$  Дж/м<sup>3</sup>. Якщо б уся ця енергія перетворювалась у випромінювання, яке залишає кристал у вигляді короткого спалаху, тоді б випромінювальна потужність лазера була дуже істотною. Проте, далеко не вся накопичена енергія перетворюється у випромінювання. Тому коефіцієнт корисної дії твердотілих лазерів невисокий.

#### 12.4. Застосування оптичних квантових генераторів

Здатність лазерів концентрувати світлову енергію в просторі, часі і спектральному інтервалі використовується з точки зору двох аспектів. З одного боку, нерезонансна взаємодія потужних світлових потоків з речовиною

здійснюється у неперервному та імпульсному режимах (лазерна технологія, лазерний термоядерний синтез та ін.). З іншого, селективний вплив на атоми, молекули, йони і молекулярні комплекси зумовлює процеси фотодисоціації, фотоіонізації, фотохімічні реакції (лазерна хімія, лазерне розділення ізотопів і ін.).

Лазерному способу вводу енергії у речовину характерні точна локалізація, дозування і виділення частоти. Технологічні процеси (зварювання, різання і плавлення металів) здійснюється головним чином газовими лазерами, які володіють високою середньою потужністю.

В металургії лазери дозволяють одержувати надчисті метали, які виплавляють у вакуумі чи контрольованому газовому середовищі. Для точкового зварювання використовуються і твердотілі лазери. Надкороткі імпульси використовуються для одержання швидкоплинних процесів, надшвидкого фотографування та ін. Надстабільні лазери є основою оптичних стандартів частоти, лазерних сейсмографів, гравіметрів і інших точних фізичних приладів.

Лазери, у яких перелаштовується частота, (лазери на барвниках) здійснили революцію у спектроскопії, суттєво підвищили роздільну здатність і чутливість методу аж до спостереження спектрів окремих атомів (лазерна спектроскопія, нелінійна спектроскопія).

Лазери застосовуються у медицині як безкровні скальпелі під час лікування зору, шкіряних захворювань тощо. Лазерні локатори дозволяють контролювати розподіл забруднень у атмосфері на різних висотах, визначати швидкість впливу течії, температури і складу атмосфери. Лазерна локація планет уточнила значення астрономічних сталих, сприяла уточненню системи космічної навігації, уточнила знання про атмосфери і будови поверхонь планет, дозволила виміряти швидкість обертання Венери і Меркурія. Лазерна локація суттєво уточнила характеристики руху Місяця і Венери в порівнянні з астрономічними спостереженнями.

З появою лазерів пов'язано народження таких розділів фізики як нелінійна оптика і голографія.

Проблему керованого термоядерного синтезу пробують розв'язати шляхом використання лазерів для нагрівання плазми.

Інтенсивно розвивається лазерна локація й зв'язок. Локація місяця рубіновим лазером дала змогу виміряти відстань з точністю до сантиметра. Лазерне викорінювання стимулює хімічні реакції. За допомогою лазера можна збуджувати одне із власних коливань молекули. Лазери широко використовуються у військовій техніці.

*Запитання для самоперевірки:*

1. Що являє собою прикладна галузь фізики – квантова радіоелектроніка?
2. Що називають лазерами?
3. Чим різняться між собою резонансне і індуковане типи випромінювання?
4. Яким має бути заповнення енергетичних рівнів електронами, щоб ці рівні

вважались інверсно заселеними?

5. Яку температуру в теорії квантових переходів називають «від'ємною» абсолютною температурою? З якою метою вводиться це поняття?

6. Яку квантову систему називають парамагнітним квантовим підсилювачем електромагнітних хвиль? Які його переваги?

7. Обґрунтуйте принцип роботи квантового генератора на основі трирівневої моделі такої квантової системи?

8. Які умови мають бути реалізованими, щоб коефіцієнт підсилення квантового генератора був якомога більшим?

9. Що називають гелій-неоновим лазером, з яких основних конструкційних елементів він складається і як працює?

10. Поясніть фізичний принцип роботи гелій-неонового лазера за допомогою енергетичної діаграми гелію і неону.

11. Якою є потужність випромінювання гелій-неонового лазера і де він знайшов своє застосування?

12. Що являє собою твердотілий квантовий генератор на рубіні? З яких основних конструкційних елементів він складається і як працює?

13. Ким і коли був створений перший твердотілий лазер?

14. Поясніть фізичний принцип роботи рубінового лазера на основі аналізу структури енергетичних рівнів хрому у кордуні.

15. Що називають оптичною накачкою у рубіновому лазері?

16. Яким є коефіцієнт корисної дії твердотілих лазерів?

17. Де знайшли своє застосування лазери на практиці?

18. Яким чином лазери пов'язані із такими розділами фізики як нелінійна оптика і голографія?

### 13. ПЛАЗМОВИЙ СТАН РЕЧОВИНИ

*13.1. Плазмовий стан речовини у Всесвіті. Деякі способи утворення плазми. Основні властивості і параметри плазми.*

*13.2. Елементарні процеси у плазмі.*

*13.3. Коливання і хвилі у плазмі. Ленгмюрівська частота власних коливань у плазмі. Поширення електромагнітних хвиль у плазмі.*

*13.4. Перспективні напрямки дослідження фізики плазми.*

#### **13.1. Плазмовий стан речовини у Всесвіті. Деякі способи утворення плазми. Основні властивості і параметри плазми**

Плазма – це звичайна форма існування речовини за температур порядку  $10000^{\circ}\text{K}$  і вище. У стані плазми перебуває близько 99 % речовини у Всесвіті. Сонце і зорі це гігантські скупчення плазми. Навколо Землі плазма існує у космосі у вигляді сонячного вітру, заповнюючи магнітосферу Землі, утворюючи так звані радіаційні пояси, які є своєрідними плазмовими утвореннями. Верхній шар земної атмосфери – іоносфера також є одним із видів плазми. Процесами, що відбуваються в навколосемній плазмі обумовлені

магнітні бурі і полярні сьйва. Відбивання радіохвиль від іоносферної плазми уможливує подальший радіозв'язок на Землі.

Оскільки в космічному просторі плазма є найбільш поширеним станом речовини, тому багато проблем астрофізики пов'язані з вивченням її фізичних властивостей.

*Фізика плазми* – порівняно новий розділ науки, який досить швидко розвивається. Дослідження високотемпературної плазми мають велике значення для керованого термоядерного синтезу, який у майбутньому може стати практично невичерпним джерелом енергії із дуже малою радіоактивністю, якщо вдасться здійснити реакцію на суміші дейтерію і ізотопу  $^3\text{He}$  і стати основою нової галузі – термоядерної енергетики.

Отримати плазмовий стан речовини можна по-різному. Під час інтенсивного нагрівання будь-яка речовина випаровується, перетворюючись у газ. Якщо продовжувати збільшувати температуру, то молекули газу почнуть розпадатися (дисоціювати) на складові їх атоми, які потім перетворюються в йони, тобто відбувається іонізація атомів чи молекул. Окрім високої температури, іонізація газу може бути обумовленою його взаємодією із зовнішнім електромагнітним випромінюванням або бомбардуванням газу зарядженими частинками. Всі ці умови визначають класифікацію видів іонізації плазми: термічна іонізація спричинена високою температурою та інтенсивним тепловим рухом частинок (їх співударянь), фотоіонізація – фотоефектом, іонізація електричним розрядом – зіткненням частинки газу зі швидкими електронами чи йонами.

Поряд з процесами іонізації в плазмі завжди відбуваються зворотні процеси – рекомбінації різнойменно заряджених частинок (електронів та йонів). Процеси рекомбінації в іонізованому газі відбуваються безперервно, що уможливує довгочасність існування плазми.

У природі з термічної плазми складаються зорі, але в лабораторних умовах термічна плазма майже не використовується через труднощі її отримання. Фотоіонізація має місце лише у дуже розрідженому газі (іоносфера тощо), оскільки за ледве помітної густини газу зіткнення між частинками набувають більш істотного значення. Тому найбільш поширеними способами отримання плазми для наукових і промислових потреб є різні види електричного розряду в газах (блискавка, іскра, дуга та ін.), процеси горіння і вибухи. Плазма, отримана у такий спосіб використовується у плазмових прискорювачах, магнітогідродинамічних генераторах, в установках з дослідження керованого термоядерного синтезу. Багатьма характерними для плазми властивостями володіють сукупності електронів і дірок у напівпровідниках і електронів провідності (що нейтралізуються позитивними йонами) в металах, тому інколи їх називають плазмою твердих тіл. Її особливість – можливість існування за наднизьких для «газової» плазми температур – кімнатної і нижче, аж до абсолютного нуля температури.

Крім цих основних способів утворення плазми, існує ще ряд способів, які

мають більш вузьке призначення. Так, у пошуках способів утворення термоядерної плазми розроблений метод інжекції (вприскування). Розігнанні у прискорювачі до великих швидкостей йони газу вприскуються в магнітний уловлювач, притягуючи до себе з навколишнього середовища електрони. Так утворюється гаряча плазма.

Основними параметрами плазми є її густина  $n$ , температура  $T$ , коефіцієнт іонізації  $\alpha$  і просторовий масштаб розділення  $d$ . Введення тих або інших параметрів плазми пов'язано передусім із проявом її властивостей і характеристик.

Плазмою називають іонізований газ характерний досить високою концентрацією заряджених частинок і квазінейтральністю.

Можливі значення величини густини  $n$  (концентрації іонізованих частинок) плазми охоплюють широкий діапазон: від  $n \sim 1 \text{ м}^{-3}$  у міжгалактичному просторі і  $n \sim 10^7 \text{ м}^{-3}$  у сонячному вітрі до  $n \sim 10^{28} \text{ м}^{-3}$  для твердих тіл і ще більших значень у надрах зірок.

Вільні заряджені частинки, особливо електрони, легко переміщуються під впливом електричного поля. Тому у стані рівноваги просторові заряди – від'ємні електрони і додатні йони, що входять до складу плазми, мають компенсувати один одного так, щоб поле у середині плазми дорівнювало нулю, тобто плазма проявляє тенденцією до збереження своєї електричної нейтральності. Саме з цього випливає необхідність практично точної рівності густини електронів  $n_e$  і йонів плазми  $n_i$  – її квазінейтральності. Порушення квазінейтральності у деякій частині об'єму плазми зумовлює виникнення сильних електричних полів просторових зарядів, що негайно поновлюють її квазінейтральність. Ступінь іонізації плазми характеризують відповідним коефіцієнтом іонізації – відношенням кількості іонізованих атомів до їх загальної кількості у одиниці об'єму плазми. В умовах термодинамічної рівноваги він визначається формулою Саха:

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{1+K}}; K = N_\lambda e^{E_i/kT}, \quad (13.1)$$

де  $N_\lambda = n\lambda_e^3$  – кількість усіх частинок будь-якого сорту у кубі з ребром, що дорівнює тепловій довжині хвилі де Бройля для електронів  $\lambda_e = \hbar\sqrt{2\pi/m_e kT}$ ;  $E_i$  – енергія іонізації.

Для багатозарядних йонів необхідно враховувати кратність іонізації атомів. Залежно від величини коефіцієнту іонізації  $\alpha$  розрізняють слабо іонізовану плазму ( $\alpha$  становить частину процента), помірно іонізовану ( $\alpha$  становить кілька відсотків) і повністю іонізовану ( $\alpha \rightarrow 100\%$ ). Слабо іонізованою плазмою є іоносфера. Сонце, гарячі зорі, деякі міжзор'яні хмари, які мають високі температури, складаються з повністю іонізованої плазми.

До важливих електродинамічних властивостей плазми відносять її електропровідність, яка залежить від концентрації вільних електронів  $n_e$  та йонів  $n_i$  і тому для різного плазмового стану має різну величину. Деякі види



плазми (наприклад, електрична дуга прожектора) мають електропровідність, яка наближається до електропровідності напівпровідників, а зоряна плазма в деяких випадках має провідність не гіршу за мідь.

З електропровідністю плазми нерозривно пов'язане її світіння. Воно настільки невід'ємне від її електропровідності, що є видимою ознакою проходження струму в плазмі.

Високотемпературна плазма відзначається високою теплопровідністю. Коефіцієнт теплопровідності повністю іонізованої плазми за відсутності зовнішніх полів змінюється пропорційно  $T^{5/2}$ . Тому воднева плазма, наприклад, із температурою  $10^6$  К має теплопровідність у 30 раз більшу, ніж мідь кімнатної температури. Таке швидке зростання теплопровідності з температурою пояснюється збільшенням середньої довжини вільного пробігу частинок у плазмі.

Зауважимо, що введення параметрів густини і температури плазми потребують певної конкретизації. Взагалі концентрації електронів і йонів в плазмі не повинні бути однаковими, оскільки в ній можуть існувати як однозарядні, так і багатозарядні йони. Щодо температури плазми то вона має зміст лише за умови, коли середня кінетична енергія її електронів і йонів однакова, тобто коли плазма перебуває у стані цілковитої термодинамічної рівноваги. Проте, обмін енергіями електронів з йонами відбувається значно повільніше, ніж між частинками, близькими за масою. Тому в не дуже густій плазмі тривалий час може існувати стан, що характеризується двома температурами: електронною  $T_e$  та йонною  $T_i$ . Плазму, у якій  $T_i \neq T_e$ , називають неізотермічною або двотемпературною. Внаслідок обміну енергіями між електронами і йонами встановлюється максвелівський розподіл частинок для всієї плазми, яка характеризується загальною температурою електронів і йонів  $T = T_i = T_e$ , таку плазму називають *ізотермічною*. Отримати її експериментально – це досить складний процес. У плазмі, яку створюють у лабораторних умовах,  $T_e$  значно перевищує  $T_i$ . Це зумовлено великою відмінністю мас електронів і йонів плазмового стану речовини. Отже, на практиці часто доводиться мати справу з плазмою, яка перебуває у стані часткової рівноваги. Іноді може не бути й часткової рівноваги. В таких випадках втрачають зміст поняття електронної та йонної температури. Найчастіше у плазмі реалізується стан з  $T_e \gg T_i$ . Велика відмінність між  $T_e$  і  $T_i$  характерна для більшості форм газового розряду. Наприклад, у газорозрядних приладах (рекламні трубки, лампи денного світла, ртутні випрямлячі тощо) електронна температура має величину  $T_e \sim 10^4$  К, тоді як йонна, як правило, не перевищує  $T_i \sim 10^3$  К. Плазма, для якої  $T_i \neq T_e$  називається *неізотермічною*.

Плазму, яка використовується в газорозрядних приладах, називають холодною, а високотемпературну плазму, потрібну для термоядерного синтезу,  $T_e \approx T_i = 10^8 \div 10^9$  К – гарячою.

*Просторовий масштаб розділення* плазми пов'язаний із її тенденцією до збереження своєї електричної нейтральності, яка полягає в тому, що коли

випадково у якому-небудь місці утворюється надлишок того чи іншого заряду (тобто порушується нейтральність), то це спричинює виникнення електростатичного поля, що відразу ж відновлює попередній стан.

Щоб проілюструвати це явище, порівняємо електростатичну енергію електрона під час його зміщення на віддаль  $x$  із середньою енергією його теплового руху. Уявімо собі, що в плоскому шарі плазми, рис. 13.1, товщиною  $x$  і площею  $S$  містяться частинки одного знаку. Це виявляється можливим, якщо, наприклад, електрони, змістились на одну з площин, які обмежують цей прошарок. Тоді утвориться плоский конденсатор з ємністю

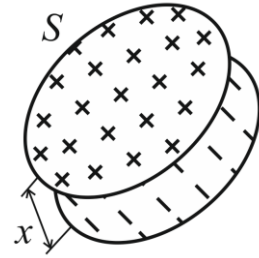


Рис. 13.1. Зображення плоского прошарку плазми із різними за знаком зарядами його площин.

$$C = \frac{\epsilon_0 S}{x}, \quad (13.2)$$

де  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м – електрична стала. Заряд  $Q$  такого конденсатора визначатиметься зарядом усіх електронів, що містяться в об’ємі прошарку  $V = Sx$ , тобто

$$Q = n_e e S x, \quad (13.3)$$

де  $n_e$  – концентрація електронів в об’ємі  $V$ ,  $e$  – елементарний заряд електрона. Різниця потенціалів між обкладками конденсатора:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{Q}{C} = \frac{n_e e x^2}{\epsilon_0}. \quad (13.4)$$

Електрон, який змістився на віддаль  $x$ , має відповідну потенціальну енергію:

$$U = e(\varphi_1 - \varphi_2) = \frac{n_e e^2 x^2}{\epsilon_0}. \quad (13.5)$$

Енергія теплового руху електрона, що припадає на одну ступінь його вільності дорівнює:

$$\epsilon_T = \frac{kT}{2}, \quad (13.6)$$

де  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – стала Больцмана. Тому співвідношення між потенціальною енергією електрона та енергією його теплового руху, за умови, що він має лише оду ступінь вільності наступне:

$$\frac{U}{\epsilon_T} = \frac{2n_e e^2 x^2}{\epsilon_0 kT}. \quad (13.7)$$

Нехай ізотермічна плазма з  $T_e = T_i = 10^6$  К має рівну між собою електронну і йонну концентрації  $n_e = n_i = 10^{21}$  м<sup>-3</sup>. Припустимо, що електрони змістились на віддаль  $x = 10^{-2}$  м. Тоді  $U/\epsilon_T \approx 0,42 \cdot 10^8$ , а якщо  $x = 10^{-6}$  м, то

$U/\varepsilon_T \approx 0,42$ . Отже, самовільне розділення зарядів щільної плазми на великі віддалі малоімовірно, тобто у великих об'ємах плазми зберігається її електрична нейтральність. Але зовсім інакше поводить себе щільна плазма в об'ємах мікроскопічного розміру. У цьому випадку порушення нейтральності виявляється помітним. Таким чином, у плазмі зберігається нейтральність лише у великих об'ємах. Саме таку нейтральність називають квазінейтральністю. Кількісним критерієм об'єму, в якому зберігається квазінейтральність плазми, є деякий геометричний параметр, який називають просторовим масштабом розділення зарядів або дебаєвським радіусом екранування  $d$ . Тобто просторовий масштаб розділення  $d$  є кількісним лінійним критерієм поняття «плазма». Умова квазінейтральності плазми виконується, якщо лінійні розміри  $l$  області, яку вона займає, є набагато більшою за дебаєвський радіус екранування:

$$d = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k T_e T_i}{e_e e_i (n_e T_e + n_i T_i)}}, \quad (13.8)$$

де  $e_e$  і  $e_i$  – заряди електронів і йонів;  $n_e$  і  $n_i$  – електронна і йонна густини;  $T_e$  і  $T_i$  – електронна і йонна температури.

Якщо у розглядуваній нами моделі позначити через  $d$  те значення  $x$ , за якого потенціальна енергія електрона дорівнюватиме тепловій енергії частинки, що припадає на одну ступінь її вільності, тоді, враховуючи (13.5) і (13.6),

$$d = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k T}{2 n_e e^2}} \approx 50 \sqrt{\frac{T}{n_e}} \quad (\text{м}), \quad (13.9)$$

тоді величина  $d$  і є просторовим масштабом розділення зарядів у обраному нами наближенні. Оскільки за заданої температури просторовий масштаб розділення зарядів тим менший, чим більша концентрація частинок в іонізованому газі, тобто чим менша його густина, тоді щільна плазма завжди буде квазінейтральною, а розріджена – квазінейтральність порушує. Це можна показати на прикладі. Припустімо, що концентрації щільної і розрідженої плазми дорівнюють відповідно  $n_1 = 10^{22} \text{ м}^{-3}$  і  $n_2 = 10^{12} \text{ м}^{-3}$ , але разом з тим, нехай вони мають однакову температуру  $T_1 = T_2 = 10^8 \text{ К}$ . Тоді, згідно (13.9),

$$d_1 = 50 \sqrt{\frac{10^8}{10^{22}}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 5 \text{ мкм}; \quad d_2 = 50 \sqrt{\frac{10^8}{10^{12}}} = 50 \cdot 10^{-2} \text{ м} = 50 \text{ см}.$$

Отже, просторовий масштаб розділення для щільної плазми у  $10^5$  разів менший, ніж для розрідженої, а квазінейтральність плазми має місце лише тоді, коли лінійний розмір області  $l$ , наприклад, радіус сферичної колби  $r = l$ , в якій міститься іонізований газ, значно перевищує просторовий масштаб розділення зарядів  $d$ , тобто, коли виконується нерівність  $r \gg d$ .

Тепер можна уточнити поняття «плазма», а саме, іонізований газ називається плазмою лише тоді, коли просторовий масштаб розділення зарядів значно менший за лінійні розміри області, зайнятої іонізованим газом.

Поняття просторового масштабу розділення зарядів можна пов'язати з ефектом електростатичного екранування в плазмі, який полягає у наступному. Під дією електростатичних сил поблизу кожного заряду у плазмі створюється надлишкова концентрація зарядів протилежного знаку, яка до деякої міри екранує поле даного заряду. Завдяки екрануванню поле в плазмі послаблюється з віддалю швидше, ніж у вакуумі. Отже, електричне поле окремої частинки у плазмі екранується частинками протилежного знаку і фактично зникає на віддаль від частинки порядку  $d$ . Величина  $d$  визначає і глибину проникнення зовнішнього електростатичного поля у плазму. Квазінейтральність також може порушуватись поблизу поверхні плазми, біля якої більш швидкі електрони здатні вилітати за її межі за інерцією за рахунок свого теплового руху на віддалі порядку  $\sim d$ , рис. 13.2.

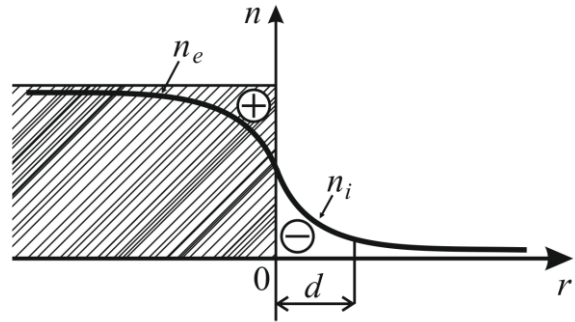


Рис. 13.2. Порушення квазінейтральності плазми на довжині порядку дебаєвського радіусу екранування.

Відшукаємо кількісний критерій ефекту екранування. Занесямо у плазму заряд  $q$  і відшукаємо закон зменшення потенціалу  $\varphi$  заряду  $q$  зі збільшенням віддалі  $r$  від нього. В усьому просторі ззовні заряду потенціал задовольняє рівняння Пуассона:

$$\Delta\varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0}, \text{ або } \Delta\varphi = -\frac{e_0(n_i - n_e)}{\varepsilon_0}, \quad (13.10)$$

де  $\rho = e_0(n_i - n_e)$  – густина розподілу електричного заряду  $q$  у просторі,  $e_0$  – величина елементарного заряду,  $n_i$  і  $n_e$  – концентрації іонів та електронів.

В ізотермічній плазмі виконується статистичний розподіл Больцмана для концентрації іонів та електронів у полі  $\varphi(r)$ :

$$n_i = n_0 e^{-\frac{e_0\varphi(r)}{kT}}, \quad n_e = n_0 e^{\frac{e_0\varphi(r)}{kT}}, \quad (13.11)$$

де  $n_0$  – концентрація електронів (або іонів) у точці, де  $\varphi(r) = 0$ , тобто на нескінченості. Таким чином,

$$\Delta\varphi = -\frac{n_0 e_0}{\varepsilon_0} \left( e^{-\frac{e_0\varphi(r)}{kT}} - e^{\frac{e_0\varphi(r)}{kT}} \right). \quad (13.12)$$

Рівняння (13.12) не має розв'язку, який можна було б подати через елементарні функції в скінченній формі, тому обмежимося розглядом лише граничного випадку, придатного для великих відстаней від заряду  $q$ , на яких  $|e_0\varphi(r)| \ll kT$ . Обмежимося лінійними членами розкладу в ряд експоненціальних доданків рівняння (13.12), тоді дістанемо:

$$\Delta\varphi = \frac{2n_0e_0^2}{\varepsilon_0kT}\varphi(r), \text{ або } \Delta\varphi = \chi^2\varphi(r), \quad (13.13)$$

де  $\chi^2 = \frac{2n_0e_0^2}{\varepsilon_0kT}$ ;  $\chi = \sqrt{\frac{2n_0e_0^2}{\varepsilon_0kT}} = \frac{1}{d}$ ,  $d$  – просторовий масштаб розділення зарядів, згідно (13.9).

Оскільки поле  $\varphi(r)$  в цьому випадку володіє центральною симетрією, тоді рівняння (13.13) можна записати через радіальну складову оператора Лапласа  $\Delta$ , а саме:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\varphi(r)}{dr} \right) - \chi^2\varphi(r) = 0, \quad (13.14)$$

загальним розв'язком якого є

$$\varphi(r) = \frac{1}{r} (C_1 e^{-\chi r} + C_2 e^{\chi r}), \quad (13.15)$$

де  $C_1$  і  $C_2$  – сталі інтегрування. Встановлення фізичного змісту цих сталих уможливить відшукування частинного розв'язку рівняння (13.14).

Стала інтегрування  $C_1 = 0$  оскільки потенціал поля  $\varphi(r)$  у граничному випадку  $r \rightarrow \infty$  має спадати до нуля. Стала інтегрування  $C_2$  визначається з умови, що на малих віддальх потенціал поля  $\varphi(r)$  прямує до тієї своєї величини, що відповідає потенціалу заряду  $q$  у вакуумі, тобто  $\lim_{r \rightarrow 0} \varphi(r) = q/r \Rightarrow C_2 = q$ . Тому остаточно, шуканий розв'язок рівняння (13.14), матиме наступний вигляд:

$$\varphi(r) = \frac{q}{r} e^{-\chi r}. \quad (13.16)$$

Потенціал  $\varphi(r)$ , що визначається розв'язком (13.16) називають дебаєвським потенціалом, а величину  $d$  – дебаєвським радіусом екранування або дебаєвською довжиною, названу на честь німецького фізика П. Дебая, який теоретично показав, що потенціал точкового заряду у сильних електролітах змінюється за законом

$$\varphi(r) = \frac{q}{r} e^{-\chi r} = \frac{q}{r} e^{-\frac{r}{d}}. \quad (13.17)$$

Дебаєвський радіус екранування  $d$  характеризує ту віддаль, на якій поле пробного заряду  $q$  у плазмі послаблюється в «е» разів швидше, ніж у вакуумі. Тому можна сказати, що кулонівське поле заряду  $q$  в плазмі екранується протилежно зарядженими іонами плазми і внаслідок цього простягається практично лише на віддалі порядку дебаєвського радіуса  $d$ .

Оскільки дебаєвський радіус дорівнює просторовому масштабу розділення зарядів, то він теж є критерієм квазінейтральності плазми.

Залежність потенціалу заряду від віддалі у вакуумі і у плазмі показано на рис. 13.3.

Плазму називають *ідеальною*, якщо потенціальна енергія взаємодії частинок є значно меншою за їх теплову енергію. Ця умова виконується якщо кількість частинок у кулі дебаєвського радіуса  $d$  буде значною, тобто  $N_d \approx 4/3 \pi n d^3 \gg 1$ . Наприклад, у блискавці  $T \approx 2 \cdot 10^4$  К,  $n \approx 2,5 \cdot 10^{25}$  м<sup>-3</sup> (густина повітря) і, відповідно,  $d \approx 10^{-9}$  м, але  $N_d \sim 1/10$ . Таку плазму називають *слабонеідеальною*.

Окрім хаотичного теплового руху частинки плазми можуть брати участь у впорядкованих колективних процесах, серед яких найбільш характерними є повздовжні коливання просторового заряду, що називають

ленгмюрівськими хвилями. Їх циклічну частоту  $\omega_0 = \sqrt{n_e e^2 / \epsilon_0 m_e}$  називають *плазмовою частотою* ( $e$  і  $m_e$  – заряд і маса електрона). Численність і різноманітність коливальних процесів у плазмі є визначальною рисою, що вказує на відмінності плазми від нейтрального газу, що обумовлено далекодією кулонівської взаємодії частинок плазми, завдяки чому плазму можна розглядати як пружне середовище, в якому легко збуджуються і поширюються різноманітні шуми, коливання і хвилі.

У магнітному полі з індукцією  $\vec{B}$  на частинки плазми діє сила Лоренца, рис. 13.4; як наслідок заряджені частинки плазми обертаються з циклотронними частотами  $\omega_B = eB/m_e$  уздовж ларморівським спіралям радіуса  $r_B = v_{\perp} / \omega_B$ , де  $v_{\perp}$  – перпендикулярна до  $\vec{B}$  складова швидкості частинки. У такій взаємодії появляється *діамагнетизм плазми*: створювані електронами і йонами колові струми зменшують зовнішнє магнітне поле, разом з цим, електрони обертаються за годинниковою стрілкою, а йони проти неї, рис. 13.4. Магнітні моменти таких колових струмів дорівнюють  $M = m_e v_{\perp}^2 / 2B$ , і в неоднорідному полі на них діє діамагнітна сила, що прагне виштовхнути частинку плазми із області сильного поля в область більш слабого поля, що є найважливішою причиною нестійкості плазми у неоднорідних полях.

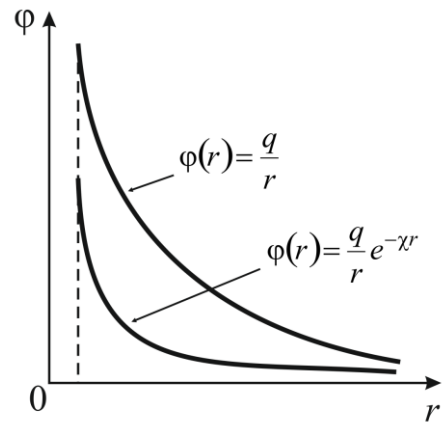


Рис. 13.3. Залежність електростатичного потенціалу φ від віддалі  $r$  до заряду  $q$  у вакуумі та у плазмі.

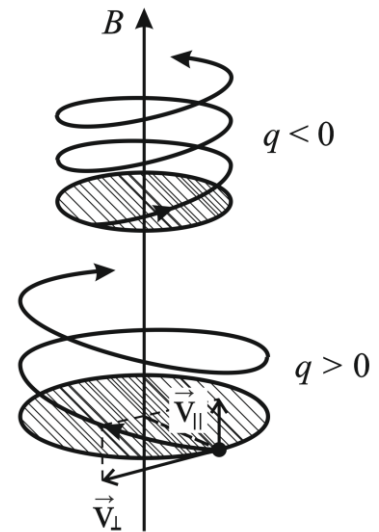


Рис. 13.4. Обертання йонів та електронів навколо ларморівських спіралей.

## 13.2. Елементарні процеси у плазмі

Елементарні процеси, які відбуваються в плазмі – це процеси іонізації, рекомбінації, а також перезарядження. *Іонізація* – це процес утворення позитивних і негативних йонів і вільних електронів із електронейтральних атомів і молекул. Проте, слід зазначити, що терміном «іонізація» позначають як елементарний акт (іонізація атома, молекули), так і сукупність множини таких актів (іонізація газу, рідини). У плазмі відбувається множинні елементарні акти іонізації. Елементарним процесом, оберненим іонізації, є *рекомбінація* йонів і електронів – утворення з них нейтральних атомів і молекул. А під час *перезарядження* – йон, стикаючись із нейтральним атомом, відбирає у нього електрон, сам перетворюється в нейтральний атом. У високотемпературній плазмі, крім згаданих процесів, можуть проходити ядерні реакції синтезу. Всі ці процеси відбуваються під час зіткнень частинок між собою.

Говорячи про елементарні процеси в плазмі, її зручно розглядати як газ і застосовувати методи газової кінетики, проте, у зв'язку з особливим характером взаємодії заряджених частинок плазми, методи газової кінетики виявляються значно складнішими і менш ефективними, ніж ті, що є застосовними у теорії звичайних газів.

Найважливіші особливості іонізованих газів зв'язані з великим радіусом дії кулонівських сил, які є впливовими навіть на відносно великих відстанях між зарядженими частинками, тому така взаємодія, взагалі кажучи, не має характеру парних співударень і віддалі, які долає електрон або йон в плазмі помітно відрізняються від тих віддалей, які долають частинки у нейтральному газі. Тобто у плазмі характерні кулонівські сили притягання і відштовхування спадають з віддаллю значно повільніше (тобто є більш дальнодіючими), ніж сили взаємодії між нейтральними частинками. З цієї причини взаємодія частинок у плазмі є колективною – одночасно взаємодіють одна з одною велика кількість частинок. Парними будуть лише зіткнення між частинками високотемпературної плазми, коли їх кінетична енергія достатня для подолання кулонівських сил відштовхування між ними. Разом з тим, електричне і магнітне поля істотно впливають на плазму, спричинюючи утворення в ній об'ємних зарядів і струмів, що обумовлює існування ряду специфічних властивостей плазми. Ці відмінності дозволяють вважати плазму особливим «четвертим» агрегатним станом речовини.

Характер руху електронів і йонів плазми за відсутності зовнішніх полів, визначається розсіюванням частинок у кулонівському полі. Тут розрізняють елементарні процеси розсіювання електронів на йонах і йонів на йонах. Кожний акт розсіювання, зумовлений пролітанням досліджуваної частинки біля розсіювального центра, що спричинює зміну напрямку її траєкторії на деякий кут  $\theta$  (кут розсіяння) та зменшення її швидкості в початковому напрямі від  $v_0$  до  $v_0 \cos\theta$ . Наприклад, електрон, що пролітає вздовж додатнього йона, рис. 13.5, відхиляється силою кулонівського притягання на кут  $\theta$ , що приблизно дорівнює відношенню потенціальної енергії до кінетичної, так що

$\theta = 2r_{\perp}/r$ ;  $r_{\perp} = e^2/2m_e \approx e^2/kT$  (де  $r_{\perp}$  – прицільна віддаль, за якої кут відхилення  $\theta = 90^\circ$ ). На великі кути  $\theta \sim 1$  рад розсіюються усі електрони, що потрапляють у коло із площею  $\sigma_{\perp} \approx 4\pi r_{\perp}^2$ , яку називають *перерізом близьких зіткнень*.

Але у плазмі здебільшого розсіювання відбувається за великих відстаней і, як правило, супроводжується незначною зміною напрямку траєкторії. Тому ламаний характер траєкторії руху частинки, яким користуються у кінетичній теорії газів, тут не може бути застосований. У цьому разі вводять поняття про довжину вільного пробігу як відстань, на якій частинка втрачає початковий напрям швидкості. Теорію такого розсіювання розробив Е. Резерфорд. Розглянемо найпростіший її випадок.

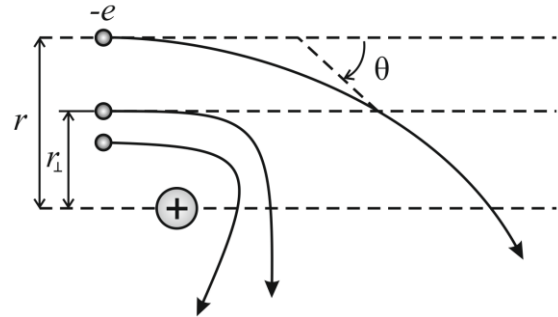


Рис. 13.5. Електрон, що пролітає біля йона рухається уздовж гіперболи:  $\theta$  – кут відхилення.

Кількісною мірою імовірності елементарного акту кулонівської взаємодії між частинками є *ефективний переріз кулонівської взаємодії*  $\sigma$  і *ефективний переріз зіткнення*  $\sigma_0$ .

Ефективний переріз пружного зіткнення будь-якої частинки з нейтральною молекулою дорівнює

$$\sigma_0 = \pi r_0^2, \tag{13.18}$$

де  $r_0$  – радіус молекули, яку уявляють у вигляді кульки.

Через ефективний переріз зіткнення виражають такі важливі кінетичні поняття частинок плазми, як *середня довжина вільного пробігу*

$$\lambda = \frac{1}{n\sigma_0}, \tag{13.19}$$

де  $n$  – концентрація частинок, і середній час вільного пробігу

$$\sigma = \frac{\lambda}{v}, \tag{13.20}$$

де  $v$  – середня квадратична швидкість частинок.

Змоделюємо процес пружної взаємодії двох заряджених частинок  $q_1 = Z_1e$  і  $q_2 = Z_2e$ , припускаючи, що перша частинка масою  $m$  налітає із швидкістю  $\vec{v}_0$  на іншу частинку, яку ми для спрощення розрахунків вважатимемо нерухомою. Відшукаємо найменшу віддаль  $b_0$ , рис. 13.6, на яку підійде перша частинка до другої. Очевидно, що

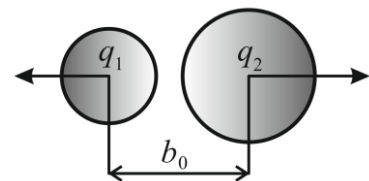


Рис. 13.6. Модель процесу пружної взаємодії двох заряджених частинок.



перша частинка зупиниться тоді, коли вона витратить всю свою кінетичну енергію руху на додання сил кулонівського відштовхування між взаємодіючими частинками. Зіткнення вважатимемо лобовим, кут розсіяння  $\theta = \pi$ . Тому в момент зупинки вся кінетична енергія частинки перетвориться в потенціальну енергію відштовхування, тобто

$$\frac{mv_0^2}{2} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 b_0}, \quad (13.21)$$

звідки

$$b_0 = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2\pi\epsilon_0 m v_0^2}. \quad (13.22)$$

За «радіус» частинки за звичай обирають величину  $r_0 = b_0/2$ , тобто

$$r_0 = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 m v_0^2}. \quad (13.23)$$

Отже, враховуючи (13.18), отримуємо ефективний переріз зіткнення:

$$\sigma_0 = \frac{Z_1^2 Z_2^2 e^4}{16\pi m^2 v_0^4} \quad (13.24)$$

двох взаємодіючих зарядів  $q_1 = Z_1 e$  і  $q_2 = Z_2 e$  під час лобового зіткнення першого об другий, у обраному нами наближенні (13.18).

Формулу (13.24) ми одержали, враховуючи лише «близькі» (парні) взаємодії і нехтуючи «далекими». Тому знайдена величина є заниженою.

Якщо врахувати взаємодію даного заряду з усіма зарядами, що містяться у кулі дебаєвського радіуса екранування  $d$ , тоді визначають не змодельований ефективний переріз зіткнення двох заряджених частинок, а ефективний переріз кулонівської взаємодії  $\sigma$  між ними:

$$\sigma = \sigma_0 \ln \Lambda, \quad (13.25)$$

де  $\Lambda = d/r_0$  – відносний безрозмірний параметр,  $\ln \Lambda$  – кулонівський логарифм. Отже, уточнене значення ефективного перерізу зіткнення виявилось у  $\ln \Lambda$  рази більшим за наближене.

Якщо припустити, що у розглядуваній нами моделі взаємодії двох зарядів, швидкість  $v_0$  налітання першого заряду на нерухомий другий дорівнюватиме середній квадратичній швидкості теплового руху заряду, тобто

$$v_0 = \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}, \quad (13.26)$$

тоді  $r_0$  у (13.23) можна записати інакше:

$$r_0 = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{12\pi\epsilon_0 kT}. \quad (13.27)$$

Для розрахунку безрозмірного параметру  $\Lambda = d/r_0$  врахуємо  $d$  з (13.8) і  $r_0$  з (13.27), тоді дістанемо:

$$\Lambda = \frac{600 \pi \epsilon_0 k}{Z_1 Z_2 e^2} \sqrt{\frac{T^3}{n}} = \frac{9 \cdot 10^4}{Z_1 Z_2} \sqrt{\frac{T^3}{n}}, \quad (13.28)$$

$n$  – концентрація взаємодіючих частинок в об'ємі плазми дебаєвського радіусу екранування  $d$ .

Для водневої плазми  $Z_1 = Z_2 = 1$ . Тому вирази для  $r_0$  і  $\Lambda$  спрощуються:

$$r_0 = \frac{e^2}{12 \pi \epsilon_0 k T} \approx 5,56 \cdot 10^{-6} T^{-1} \text{ (м)}; \quad \Lambda = 9 \cdot 10^4 \sqrt{\frac{T^3}{n}}. \quad (13.29)$$

Щоб мати уявлення про величини деяких взаємодій, визначимо відношення  $\sigma/\sigma_0$  для водневої плазми з параметрами  $T = 10^8$  К,  $n = 10^{20}$  м<sup>-3</sup>:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \ln \Lambda = \ln \left( 9 \cdot 10^4 \sqrt{\frac{10^{24}}{10^{20}}} \right) \approx 15, \quad (13.30)$$

де  $\ln \Lambda$  – кулонівський логарифм. Отже, уточнене значення ефективного перерізу кулонівської взаємодії для гарячої водневої плазми у 15 разів більше за наближене у розглядуваній нами математичній моделі взаємодії двох заряджених частинок. Це означає, що у плазмі велике значення відіграють далекі взаємодії між її частинками. У повністю іонізованій плазмі кулонівський логарифм  $\ln \Lambda$  становить величину порядку  $10 \div 15$  і тому вкладом близьких зіткнень взагалі можна знехтувати. Тому під час долання значних віддалей швидкості часток плазми змінюються мало, що дозволяє розглядати їх рух як процес дифузії в своєрідному «просторі швидкостей». Хоча, як наголошувалося, кожна частка плазми одночасно взаємодіє з великим числом інших часток, процеси в плазмі можна описувати за допомогою уявлення про «парні» зіткнення. Середній ефект колективної взаємодії еквівалентний ефекту послідовності парних зіткнень.

Оскільки кулонівський логарифм входить до багатьох формул кінетики плазми, тому він розрахований для багатьох значень температури і концентрації плазми і подається в спеціальних таблицях. Виявляється, що в досить широкому інтервалі температур  $10^5 \div 10^8$  К і концентрацій  $10^{12} \div 10^{24}$  м<sup>-3</sup> величина  $\ln \Lambda$  змінюється мало і лежить у межах від 10 до 20. Тому для практичних розрахунків можна брати середнє значення  $\ln \Lambda = 15$ . Звідси також випливає, що за кулонівської взаємодії переріз  $\sigma$  визначається (в першому наближенні) величиною енергії частинок.

Відшукаємо середню довжину вільного пробігу зарядженої частинки  $\lambda$  в плазмі. Згідно (3.18), (13.19) і (13.25),

$$\lambda = \frac{1}{n\sigma} = \frac{1}{n\sigma_0 \ln \Lambda} = \frac{1}{\pi n r_0^2 \ln \Lambda}. \quad (13.31)$$

Щоб мати конкретне уявлення про вклад кулонівських взаємодій між частинками холодної і гарячої плазми, обчислимо  $\lambda$  для водневої плазми, враховуючи (13.29),

$$\lambda = \frac{1}{\pi n r_0^2 \ln \Lambda} = \frac{T^2}{(5,56 \cdot 10^{-6})^2 n \ln 9 \cdot 10^4 \sqrt{T^3/n}}. \quad (13.32)$$

Нехай воднева плазма має концентрацію  $n = 10^{21} \text{ м}^{-3}$ , тоді за температури  $T_1 = 10^4 \text{ К}$ ,  $\lambda_1 \approx 10^{-4} \text{ м}$ , а за температури  $T_2 = 10^8 \text{ К}$  маємо  $\lambda_2 \approx 10^4 \text{ м}$ . Наведені приклади показують, що на рух заряджених частинок у плазмі досить впливовим фактором є зміна її температури. Якщо у низькотемпературній плазмі частинка зазнає на кожному метрі свого шляху десятки тисяч зіткнень, тоді як у плазмі тієї самої концентрації, але із температурою на чотири порядки вищої, вона пробігатиме кілька десятків кілометрів без зіткнень, тобто рухатиметься як у високому вакуумі. Це означає, що в обмеженому об'ємі високотемпературна плазма являє собою газ, частинки якого майже не зіштовхуються.

Крім довжини вільного пробігу та ефективного перерізу розсіювання, процеси зіткнення між частинками плазми характеризуються середнім часом між двома зіткненнями  $\tau$  та частотою зіткнень  $\nu$ . У розглядуваній нами моделі, якщо налітаючою частинкою на нерухомий йон є електрон зі швидкістю  $v_0$ ,

$$\tau_e = \frac{\lambda_e}{v_0} \approx \frac{3 \cdot 10^{-2} T_e^{3/2}}{n_e}, \quad \text{і} \quad \nu_e = \frac{1}{\tau_e} \approx 30 \frac{n_e}{T_e^{3/2}}. \quad (13.33)$$

Однією із основних характеристик речовин є рівняння стану, тобто співвідношення між тиском, густиною і температурою. Для плазми з ізотропним розподілом швидкостей заряджених частинок рівняння стану має той самий вигляд, що і для ідеального газу, але з двома компонентами:

$$p = kn_e(T_e + T_i), \quad (13.34)$$

де  $p$  – тиск плазми, який дорівнює сумі електронного і йонного тисків.

Під дією електричного поля, градієнта тиску або перепаду температур у плазмі виникають напрямлені потоки частинок і відповідні потоки енергії, тобто в плазмі проходить електричний струм або відбувається дифузія. Всі процеси такого типу називають явищами переносу.

Під час пропускання струму через плазму йони можна вважати нерухомими і струм створюється потоком електронів. Якщо струм постійний, встановлюється рівновага між силою, з якою діють на електрони електричне поле, і силою гальмування, зумовленою зіткненнями між електронами і йонами. Остання дорівнює середньому значенню напрямленого імпульсу, втраченого електронами через зіткнення з йонами. Електрон зазнає  $\nu_e$  зіткнень за одиницю часу і за кожного зіткнення відбувається зменшення його імпульсу на величину  $m_e u$  ( $u$  – швидкість напрямленого руху, зумовленого дією електричного поля напруженістю  $\vec{E}$ ). Тоді умова рівності цих сил буде

$$eE = m_e \nu_e u. \quad (13.35)$$

На основі цих міркувань можна дати оцінку питомої електропровідності

плазми  $\gamma$ . Густина струму в плазмі визначатимемо як

$$\vec{j} = ne\vec{v}. \quad (13.36)$$

Тоді на основі (13.35) можна записати так:

$$\vec{j} = \frac{ne^2}{m_e v_e} \vec{E}. \quad (13.37)$$

Співвідношення (13.37) виражає локальний закон Ома для плазми, що записаний у диференціальній формі. Порівнюючи цю формулу із формулою для закону Ома провідників зі струмом  $\vec{j} = \gamma \vec{E}$ , відшукаємо питому електронну провідність плазми:

$$\gamma_e = \frac{ne^2}{m_e v_e}. \quad (13.38)$$

Підставивши у (13.38)  $v_e$  з (13.33), дістанемо

$$\gamma_e \approx \frac{(3kT_e)^{3/2}}{\pi e^2 \sqrt{m_e} \ln \Lambda} \approx 6 \cdot 10^8 T_e^{3/2} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}. \quad (13.39)$$

Формула (13.39) застосовна до повністю іонізованої плазми з однорозрядними йонами (воднева плазма) і вказує на те, що електропровідність водневої плазми зростає пропорційно її електронній температурі у степені 3/2. Тому, за звичай, за високих температур електропровідність плазми є співрозмірною із електропровідністю металів за нормальних умов. Наприклад, якщо електронна температура плазми становить величину  $T_e = 16 \cdot 10^6 \text{ К}$  тоді її електропровідність дорівнюватиме  $\gamma_e = 6 \cdot 10^8 (16 \cdot 10^6)^{3/2} \approx 3,84 \cdot 10^{19} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ . Для порівняння, електропровідність міді за кімнатної температури становить величину  $5 \cdot 10^{19} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ . За температури  $T_e \approx 10^8 \text{ К}$  електропровідність водневої плазми повинна перевищувати більш ніж на порядок електропровідність міді кімнатної температури. Проте, детальні розрахунки показують, що більш правильним є величина для провідності плазми  $\gamma \approx 1,96 \gamma_e$ .

*Теплопровідність плазми* зумовлена передаванням енергії під час зіткнень між частинками з різною енергією теплового руху в області, де є градієнт температури. Основну роль у теплопередаванні відіграють зіткнення між електронами, оскільки вони відбуваються із великою частотою. *Коефіцієнт електронної теплопровідності* в повністю іонізованій водневій плазмі

$$k \approx 1,2 \cdot 10^{-11} T^{5/2} \text{ (Вт} \cdot \text{м}^{-1} \text{К}^{-1}\text{)}. \quad (13.40)$$

Теплопровідність повністю іонізованої плазми досить швидко зростає з підвищенням температури. Так, за  $T \approx 10^5 \text{ К}$  теплопровідність водневої плазми  $k \approx 37,94 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \text{К}^{-1}$  не перевищує коефіцієнту теплопровідності срібла за кімнатної температури  $k(\text{Ag}) \approx 430 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \text{К}^{-1}$ . За  $T \approx 10^6 \text{ К}$  воднева плазма має теплопровідність  $k \approx 12000 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \text{К}^{-1}$ , що приблизно в 30 раз більше, ніж

теплопровідність міді за кімнатних температур  $k(\text{Cu}) \approx 390 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \text{К}^{-1}$ .

З формул (13.40) і (13.39) випливає також те, що для плазми повинен виконуватись закон Відемана-Франца (9.4), що подібно до металів у плазмі відношення коефіцієнту теплопровідності до питомої електропровідності пропорційно температурі  $k/\gamma \sim T$ .

*Дифузійні процеси* в плазмі певною мірою аналогічні процесам, що відбуваються в звичайних газах. Для кожної компоненти коефіцієнт дифузії визначається відомою формулою з кінетичної теорії газів, а саме

$$D = \frac{1}{3} v \lambda. \quad (13.41)$$

де  $\lambda$  – середня довжина вільного пробігу частинок даної компоненти плазми,  $v$  – середня квадратична швидкість їхнього теплового руху. Оскільки в плазмі повинна виконуватись умова квазінейтральності, то потоки електронів і йонів через будь-яку площу будуть однаковими, проте, коефіцієнт дифузії  $D_e > D_i$ , маса йона набагато більша за масу електрона ( $m_p/m_e = 1835$ ) і він менш рухливий, тому за умови виникнення градієнта концентрації електронний потік спочатку буде більшим від потоку йонів. Це зумовлює поляризацію плазми і з'явиться поле, яке буде гальмувати електрони і прискорювати рух йонів. Разом з цим, електронний потік зменшиться в багато разів, а потік йонів дещо збільшиться. Таке явище називають амбіполярною дифузією – процес сумісного руху йонів і електронів через газ.

### 13.3. Коливання і хвилі у плазмі. Ленгмюрівська частота власних коливань у плазмі. Поширення електромагнітних хвиль у плазмі

Різноманітні хвильові процеси у плазмі є надзвичайно складними. Обмежимося розглядом малих збурень в однорідній плазмі, тобто випадком коливань з малою амплітудою, або так званих лінійних коливань (оскільки вони описуються лінійними диференціальними рівняннями). Теоретично найповніше вивчено три види хвиль, характерних для плазми: електростатичні, електромагнітні і магнітогідродинамічні.

*Електростатичні коливання.* Під час зміщення зарядженої частинки у плазмі від положення рівноваги виникають відновлюючі сили, які повертають її у початкове положення. Внаслідок цього в плазмі виникають так звані електростатичні коливання. Відшукаємо частоту цих коливань.

Нехай у результаті іонізації плазми утворюється об'ємний заряд густиною  $\rho$ . Тоді згідно закону збереження заряду, зміна з часом цієї густини  $\rho$  буде визначатись потужністю джерела випромінювання густини електричного струму  $\vec{j}$ , тобто:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\text{div } \vec{j}. \quad (13.42)$$

Припустимо, що струм переноситься лише електронами. Тоді

$$\vec{j} = -n_e e \vec{v}, \quad (13.43)$$

де  $e$  – величини елементарного заряду електрона,  $n_e$  – концентрація електронів провідності,  $\vec{v}$  – швидкість їх впорядкованого руху у напрямку струму  $\vec{j}$ .

Диференціальне рівняння руху електрона маси  $m_e$  в полі  $\vec{E}$  з точки зору класичних уявлень

$$m_e \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E}. \quad (13.44)$$

Підставляючи  $\vec{j}$  з (13.43) у (13.42), і, диференціюючи отримане за часом, дістанемо

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} = n_e e \cdot \operatorname{div} \frac{\partial \vec{v}}{\partial t}. \quad (13.45)$$

Врахуємо тепер  $\frac{\partial \vec{v}}{\partial t}$  з (13.44),

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} = -\frac{n_e e^2}{m_e} \cdot \operatorname{div} \vec{E}. \quad (13.46)$$

Потужність джерела електричного поля  $\operatorname{div} \vec{E}$  визначається одним з рівнянь Максвелла, а саме:

$$\operatorname{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}. \quad (13.47)$$

Тому шукане нами рівняння для густини утвореного у плазмі внаслідок її іонізації об'ємного заряду набуде остаточного вигляду

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} + \frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e} \cdot \rho = 0. \quad (13.48)$$

Це лінійне однорідне диференціальне рівняння другого порядку зі сталими коефіцієнтами. Відшукати його розв'язок нескладно. Позначимо за сталий параметр  $\omega_0^2 = \frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}$ , тоді (13.48) матиме іншу форму представлення:

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} + \omega_0^2 \cdot \rho = 0. \quad (13.49)$$

Складемо відповідне характеристичне рівняння:

$$r^2 + \omega_0^2 = 0. \quad (13.50)$$

Його корені комплексні,

$$r_{1,2} = \pm i\omega_0, \quad (13.51)$$

А шуканий загальний розв'язок рівняння (13.49) у представленні Ейлера,

$$\rho(t) = C_1 e^{i\omega_0 t} + C_2 e^{-i\omega_0 t}, \quad (13.52)$$

де  $C_1$  і  $C_2$  – сталі інтегрування. Або у тригонометричній формі,

$$\rho(t) = A \sin(\omega_0 t + \varphi_0), \quad (13.53)$$

де  $A$  – амплітуда коливань хвилі,  $\varphi_0$  – її початкова фаза коливань, а

$\omega_0 = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}}$  – циклічна частота коливань. Таким чином, густина зарядів у

плазмі коливається з частотою

$$\omega_{0e} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}} = 5,65 \cdot 10^3 \sqrt{n_e}. \quad (13.54)$$

Ця частота є однією з найважливіших характеристик плазми. Її називають плазмовою частотою або *ленгмюрова частота*, коливання – електростатичними, або *ленгмюровими*, на честь американського фізико-хіміка Ірвінга Ленгмюра, який вперше розглянув цей тип коливань (1929). Коли ми отримували формулу (13.54), то припускали, що струм переноситься електронами. Тому знайдену частоту називають ще електронною плазмовою частотою. Але у плазмі струм переноситься ще й і йонами. Тому аналогічним способом можна знайти й йонну плазмову частоту, у виразі якої заряд і масу електрона замінено зарядом і масою іона. Отже, маємо:  $\omega_{0i} = \sqrt{n_i q^2 / \epsilon_0 M}$ , де  $q$  – заряд;  $M$  – маса йона. Проте, оскільки електрони мають більшу рухливість ніж йони, тому електронна плазмова частота істотніше за йонну, тому коли мова йде про плазмову частоту, то як правило мають на увазі саме електронну.

Зауважимо, що оскільки  $\omega_{0e} \gg \omega_{0i}$ , тому електрони, можуть цілком компенсувати електричні поля, зумовлені коливаннями йонів. Тому поширення йонних коливань у плазмі аналогічне до поширення звуку у нейтральному газі. У ізотермічній плазмі «йонний звук» поширюється із швидкістю порядку теплової швидкості йонів.

Поширення електромагнітних хвиль у плазмі під дією електричного поля високої частоти  $\omega$  має свої особливості. У тому випадку коли  $\omega_0 < \omega$  діелектрична проникність плазми можна розрахувати як:

$$\epsilon = 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2}. \quad (13.55)$$

Це означає, що електромагнітна хвиля, частота якої менша від плазмової, не може поширюватись у плазмі, тобто вона від неї відбивається. Цей висновок добре підтверджується експериментально.

Розглянемо для ілюстрації такий приклад. Нехай концентрація електронів у F-шарі іоносфери  $n_e = 10^{12} \text{ м}^{-3}$ . Тому граничною буде довжина хвилі:

$$\lambda_0 = \frac{2\pi c}{\omega_0} = \frac{2 \cdot 3,14 \cdot 3 \cdot 10^8}{5,65 \cdot 10^3 \sqrt{10^{12}}} \approx 30 \text{ м}. \quad (13.56)$$

Отже, хвилі з довжиною  $\lambda > \lambda_0$  поширюватись тут не будуть.

Зовсім по-іншому поводить себе плазма в магнітному полі, під дією якого

її властивості докорінно змінюються. Так, за наявності магнітного поля можна створити замкнуті плазмові конфігурації, які займають обмежену частину простору у вакуумі. Це явно не властиве газам. До того ж під впливом зовнішнього електромагнітного поля у плазмі утворюються *магнітогідродинамічні хвилі*. Тому вивченням взаємодії плазми з електромагнітним полем займається магнітна гідродинаміка, теоретичною основою якої є система рівнянь гідродинаміки разом із рівняннями Максвелла для електромагнітного поля. Якщо частота зовнішньої електромагнітної хвилі мала порівняно з циклотронними частотами (тобто меншою з них – йонною), то в намагніченій плазмі паралельно магнітному полю поширюватиметься так звана магнітогідродинамічна, або альфвенівська хвиля. Їх фізичну природу можна уявити, якщо скористатись поняттям вмерженого магнітного поля. Механізм цих коливань полягає у викривленні магнітних силових ліній разом з «приклеєною» до них плазмою. Швидкість руху плазми тут перпендикулярна до напрямку поширення хвиль. Отже, магнітогідродинамічні хвилі є поперечними і їх можна зіставити з коливаннями струни. Як відомо, у звичайному газі або рідині поперечні хвилі неможливі; такі хвилі існують лише в твердому тілі. Тому можна сказати, що магнітне поле надає плазмі пружності форми, робить її до деякої міри подібною до твердого тіла.

#### 13.4. Перспективні напрямки дослідження фізики плазми

За останні 60 років плазма є об'єктом інтенсивних досліджень. Можна виділити чотири основні напрямки досліджень. По-перше, це проблема керованого термоядерного синтезу. По-друге, створення плазмових перетворювачів теплової енергії безпосередньо в електричну без проміжного елемента у вигляді машинного агрегату. Такі системи називають магнітогідродинамічними генераторами. По-третє, створення плазмових ракетних двигунів із високою швидкістю вихлопу струї. І нарешті, теоретичне вивчення поведінки плазми уможливуватиме розуміння багатьох явищ у космосі, оскільки Сонце, зірки і космічні туманності перебувають у стані плазми.

Термін плазма у фізику був введений у 1929 році американськими ученими Ірвінгом Ленгмюром і Леві Тонксом, які у той час виконували зондові вимірювання низькотемпературної газорозрядної плазми. Їх дослідження плазмових коливань і загальної теорії плазми заклали фундамент сучасної фізики плазми. Кінетика плазми розглядалася у роботах Льва Давидовича Ландау (1936; 1946) і Анатолія Олександровича Власова (1938). Рівняння магнітної гідродинаміки було запропоновано шведським фізиком Ханнесом Альфвеном (1942) для пояснення ряду явищ у космічній плазмі. У 1950 роках в радянському союзі і США була запропонована ідея магнітної термоізоляції плазми для здійснення керованого термоядерного синтезу. Починаючи з цього часу вивчення плазми стимулювалось різноманітним її практичним застосуванням, розвитком астрофізики, космофізики (спостереження космічної



плазми і пояснення процесів у ній) і фізики верхньої атмосфери Землі, особливо у зв'язку з польотами космічних літальних апаратів, а також інтенсифікацією досліджень з проблеми керованого термоядерного синтезу. Вчені вважають, що центральна проблема фізики плазми – проблема стійкості плазмових конфігурацій – може бути розв'язана під час вивчення плазми в магнітних полях. Ці питання є основним у фізики плазми. Зазначимо, що фундаментальні розробки цих питань здійснили радянські фізики. Л.А. Арцимович, Р.З. Сагдєєв, Б.Б. Кадомцев, В.Д. Шафранов та інші.

Основний практичний інтерес фізики плазми зв'язаний з проблемами керованого термоядерного синтезу. Реакції термоядерного синтезу можливі лише за умови, коли речовина перебуває у стані високотемпературної плазми. Для реакції дейтерію з дейтерієм ( $D-D$ ) температура повинна бути близькою  $10^8$  К, а для дейтерію з тритієм ( $D-T$ ) вона має складати порядок  $10^7$  К. Крім таких високих температур для самопідтримання термоядерної реакції необхідне виконання так званого критерію Лоусона, який для реакцій  $D-D$  і  $D-T$  є  $n\tau > 10^{22}$  с/м<sup>3</sup> і  $n\tau > 10^{20}$  с/м<sup>3</sup> відповідно ( $n$  – концентрація йонів одного знака плазми,  $\tau$  – середній утримання плазми).

Основна складність здійснення керованого термоядерного синтезу – проблема створення в лабораторних умовах фізичного об'єкта – високотемпературної і стійкої плазми. Річ у тім, що внаслідок далеко діючих кулонівських сил в плазмі спонтанно можуть виникати шуми, коливання, що спричиняють її нестійкість. Щоб добути високотемпературну стійку плазму, виконуються дослідні роботи за допомогою установок типу «Токамак» або «Стеларатор», робота яких заснована на ідеях магнітного утримання плазми. Токамак – тороїдальна установка для магнітного утримання плазми. Плазма утримується не стінками камери, які нездатні витримати її температуру, а спеціально створеним магнітним полем. Особливістю токамака є використання електричного струму, що протікає у плазмі для утворення полоїдального поля, необхідного для рівноваги плазми. Цим він відрізняється від стелатора, в якому і тороїдальне і полоїдальне поля утворюються за допомогою магнітних котушок.

Теоретичні основи термоядерного реактора, де плазма мала б форму тора і утримувалась магнітним полем, були розроблені Ігорем Євгеновичем Тамом і Андрієм Дмитровичем Сахаровим (1951). Перший токамак був побудований в 1955 році, і довгий час токамаки існували лише у радянському союзі. Лише після 1968 року, коли на токамаку Т-3, побудованому в Інституті атомної енергетики ім. І.В. Курчатова під керівництвом Л.А. Арцимовича, була отримана температура плазми  $10^6$  К і англійські вчені підтвердили за допомогою своєї апаратури цей факт у світі розпочали їх інтенсивно вивчати і використовувати.

Токамак являє собою тороїдальну вакуумну камеру, на яку намотані котушки для створення (тороїдального) магнітного поля. Із вакуумної камери спочатку відкачують повітря, а потім заповнюють її сумішшю дейтерію і

тритію. Потім, за допомогою індуктора, у камері створюють вихрове електричне поле. Індуктор являє собою первинну обмотку великого за розмірами трансформатора, в якому камера токамака є вторинною обмоткою. Електричне поле спричинює протікання струму і запалення у камері плазми. Струм, що протікає у плазмі виконує дві функції: нагріває плазму подібно до нагрівання буд-якого іншого провідника (омічне нагрівання). І створює навколо себе магнітне поле. Це магнітне поле називають *полоїдальним* (напрямок ліній такого поля спрямовані вздовж полюсів сферичної системи координат). Магнітне поле, у свою чергу, стискає струм, що тече у плазмі. Як наслідок утворюється конфігурація, в якій гвинтові магнітні силові лінії «охоплюють» плазмовий шнур. При цьому крок обертання у тороїдальному напрямку не співпадає з кроком у полоїдальному напрямку. Магнітні лінії виявляються незамкненими, вони нескінчену кількість разів закручуються навколо тора, утворюючи у такий спосіб, «магнітні поверхні» тороїдальної форми. Наявність полоїдального поля необхідне для стабільного утримання плазми у такій системі. Оскільки воно створюється за рахунок збільшення струму в індукторі, тому він не може бути нескінченим, час стабільного існування плазми у класичному токамаку обмежений. Для усунення цього обмеження розроблені додаткові способи підтримання струму. Для цього може бути використана інжекція у плазму прискорених нейтральних атомів дейтерію або тритію або мікрохвильове випромінювання. Окрім тороїдальних котушок для керування плазмовим шнуром необхідні додаткові котушки полоїдального поля. Вони являють собою кільцеві витки, навколо вертикальної вісі камери токамака. Одного лише нагрівання за рахунок протікання струму недостатньо для нагрівання плазми до температури, необхідної для здійснення термоядерної реакції. Для додаткового нагрівання використовується мікрохвильове випромінювання на так званих резонансних частотах (наприклад, такої, що співпадає із циклотронною частотою або електронів, або йонів) або інжекції швидких нейтральних атомів.

В останні роки ведуться інтенсивні дослідження з *магніто-інерційного термоядерного синтезу* – підходу до керованого термоядерного синтезу, що поєднує риси методів магнітного та інерційного утримання плазми. Такий підхід був висунутий у 60-70-ті роки ХХ сторіччя. У магніто-інерційному синтезі намагнічена плазма (мішень) може стискатися до високих густин та досягати високих температур для досягнення процесу термоядерного запалення та горіння. Відмінність від традиційних методів полягає у тому, що до утримання стиснутого термоядерного дейтерій-тритієвого пального використовується магнітне поле. Ключові фізичні ефекти використання магнітного поля: зменшення внутрішньої теплопровідності; збільшення нагріву альфа-частинок стиснутого палаючого пального. Такий підхід дає значне збільшення площі параметру густини для запалення інерційного синтезу. Використання магнітного поля для зменшення теплового потоку в інерційно стиснутій плазмі спрощує вимоги до джерел (драйверів), що забезпечують

стискання та нагрів мішені. В різноманітних схемах магніто-інерційного синтезу в якості драйверів пропонується використовувати як лазерні імпульси, так і йонні та плазмові пучки. За тиску більшого  $10^{11}$  Па реалізується режим фізики високих енергій.

Впродовж останніх 10 років, у галузі досліджень магніто-інерційного синтезу відбулись значні зрушення. Команди дослідників із США досліджують стискання магнітно-утримуваної плазми з оберненою магнітною конфігурацією (FRC) для досягнення кіловольтних температур. У Рочестерському університеті (Нью-Йорк, США) здійснили експеримент: ввели магнітні поля в центр мішеней на лазерній установці OMEGA, і стиснули ці поля підривом лайнера лазером OMEGA для запису значень магнітного поля та продемонстрували збільшення виходу нейтронів. *Лайнер* – це легка циліндрична оболонка, магнітне стискання якої є одним із найефективніших способів отримання густої високотемпературної плазми. Принцип використання лайнерів для стискання магнітного потоку був розроблений ще в XX сторіччі та перші експерименти з ним були проведені ще у 50-х роках. Тоді магнітний потік стискався обтиснутими вибухом металічними лайнерами. У Національній лабораторії Сандія запропонували та тестують керований магнітом берилієвий лайнер, який підривається за допомогою Z machine, що стисне попередньо нагріту лазером намагнічену дейтерій-тритієву плазмову мішень (MagLIF). Приватна компанія, General Fusion (Канада), розробляє компактне тороїдальне джерело плазми та планує акустичні драйвери, що проведуть рідкий лайнер крізь товсті рідкі стінки. Ці підходи мають діапазони часу імпульсу (внутрішнього підриву) в межах від наносекунд до десятків мікросекунд і всі відмінності по суті стосуються питання «фізики мішені».

*Затитання для самоперевірки:*

1. Яку форму існування речовини називають плазмою? Наведіть приклади, які поширені у природі і характеризують перебувають у стані плазми.
2. Що вивчає фізика плазми? Якими є перспективи його розвитку?
3. Як отримати плазмовий стан речовини у лабораторних умовах?
4. Що називають термічною іонізацією? Які види термічної іонізації Вам відомі?
5. Які фізичні процеси у плазмі називають іонізацією, а які називають рекомбінацією?
6. Які властивості плазми виявляють себе і у напівпровідниках?
7. Наведіть класифікацію електричного розряду у газах.
8. Де використовують плазмовий стан речовини на практиці?
9. Назвіть і охарактеризуйте основні параметри плазми.
10. У чому проявляє себе властивість квазінейтральності плазми?
11. Що визначає ступень іонізації плазми?
12. Що описує формула Саха для рівноважної плазми?
13. Що називають кратністю іонізації?
14. Як за величиною коефіцієнту іонізації класифікують плазму за видами?
15. Як електропровідність плазми пов'язана із її світінням?
16. Яку плазму називають іонною, яку електронною, а яку ізотермічною? Чим ці види плазми між собою різняться?
17. Що називають просторовим масштабом розділенням зарядів плазми? Від чого він

залежить, на які властивості плазми впливає?

18. Яким має бути просторовий масштаб розділення зарядів, щоб іонізований газ можна було назвати плазмою?

19. Яке фізичне явище називають ефектом електростатичного екранування в плазмі? Що є критерієм ефекту екранування?

20. Якому типу статистики підкоряються частинки ізотермічної плазми? Запишіть відповідну формулу статистичного розподілу для концентрації іонів та електронів плазми у потенціальному електростатичному полі.

21. Що називають дебаєвським радіусом екранування у плазмі, що він визначає?

22. За яких умов плазму називають ідеальною?

23. Який тип хвиль у плазмі називають ленгмюровими? Чому дорівнює плазмова частота таких хвиль?

24. Як поведуть себе частинки плазми у магнітному полі?

25. Який рух частинок плазми називають ларморовим? За яких умов він себе проявляє?

26. Які фізичні процеси у плазмі називають елементарними?

27. Які методи є найбільш ефективнішими щодо опису елементарних процесів у плазмі – методи газової кінетики чи теорії звичайних газів? Відповідь обґрунтуйте.

28. Які властивості і чому дозволяють вважати плазму особливим «четвертим» агрегатним станом речовини?

29. Як досліджують характер руху електронів і йонів плазми за відсутності зовнішніх полів?

30. Назвіть види елементарних процесів розсіювання частинок плазми.

31. Який фізичний параметр називають перерізом близьких зіткнень?

32. Назвіть основні положення теорії розсіювання Резерфорда для частинок, що перебувають під впливом зовнішніх кулонівських сил.

33. Чим різняться і що визначають ефективний переріз кулонівської взаємодії і ефективний переріз зіткнень частинок плазми? Як ці фізичні характеристики пов'язані із таким кінетичним поняттям як середня довжина вільного пробігу частинок плазми?

34. Що називають кулонівським логарифмом під час обрахунку ефективного перерізу кулонівської взаємодії частинок плазми?

35. Що називають середнім часом між двома зіткненнями та частотою зіткнень частинок плазми?

36. Яким є термічне рівняння стану для плазми?

37. Як визначається питома електропровідність плазми?

38. Якою є теплопровідність плазми, як вона визначається?

39. За яких умов у плазмі буде справджуватись закон Відемана-Франца?

40. Чим характерні дифузійні процеси у плазмі?

41. Які види хвиль у плазмі називають електростатичними, які електромагнітними, а які магнітогідродинамічними?

42. Чому дорівнює ленгмюрова частота густини зарядів у плазмі? Який вид хвиль її спричинює?

43. Який критерій вказує не те, що поширення йонних коливань у плазмі є аналогічним до поширення звуку у нейтральному газі?

44. Як визначається діелектрична проникність плазми?

45. Що уможливорює існування поперечних хвиль у плазмі і чому ця властивість не виявляє себе у газах і рідинах і притаманна лише твердим тілам?

46. Охарактеризуйте основні, перспективні з точки зору практичного використання, напрямки досліджень фізики плазми.

47. Означте основні проблеми керованого термоядерного синтезу.

48. Які фактори спричинюють проблему збереження стійкості плазми?

49. Означте перспективи розвитку галузі щодо керованого термоядерного синтезу.

## ПРАКТИКУМ З РОЗВ'ЯЗКУ ЗАДАЧ

### 1. Енергія зв'язку кристалів

Кристалічні тверді тіла за характером міжатомних сил поділяють на йонні, ковалентні, молекулярні, металеві і кристали з водневим типом зв'язку.

Енергія йонних кристалів, віднесена до пари різнойменних йонів, визначається за формулою

$$U(r) = -\frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\beta}{r^n}, \quad (1)$$

де  $q$  – заряд йона,  $\alpha$  – стала Маделунга,  $r$  – віддаль між найближчими йонами,  $\epsilon_0$  – діелектрична стала,  $\beta$ ,  $n$  – сталі. Перший доданок у формулі (1) являє собою енергію кулонівської взаємодії між йонами, другий – енергію короткодіючих сил відштовхування, обумовлених перекриттям електронних оболонок сусідніх атомів. Чисельні значення сталої Маделунга  $\alpha$  для різних типів кристалічних структур подані у додатку 3.

У молекулярних кристалів у вузлах ґрат перебувають молекули або нейтральні атоми. На відстані  $r$  між атомами діє слабе *флуктуаційно-дипольне притягання* (ван-дер-ваальсовий зв'язок), разом з цим потенціальна енергія дорівнює:

$$U(r) = -\frac{C}{r^6}, \quad C = \text{const}. \quad (2)$$

Металевий тип зв'язку обумовлений взаємодією додатніх заряджених йонів і електронів провідності. Згідно найпростішої моделі лужних металів йони вважають точковими зарядами, локалізовані у вузлах ґрат, а електрони провідності – як сталий однорідний фон від'ємного заряду. У цьому випадку енергія лужного металу з розрахунку на один атом визначається як:

$$U(r_s) = -\frac{9e}{40\pi\epsilon_0 r_s} + \frac{3\hbar^2}{10m_e r_s^2} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{2/3}, \quad (3)$$

де  $e$ ,  $m_e$  – заряд і маса електрона відповідно,  $r_s$  – радіус сфери Вігнера-Зейтца, тобто радіус сферичної області, в якій міститься один електрон (у центрі сфери розташований точковий йон),  $\hbar$  – стала Планка.

Модуль всебічного адіабатного стиску кристалу визначається за формулою:

$$B = \frac{1}{\beta_S} = -V_0 \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S, \quad (4)$$

де  $\beta_S$  – коефіцієнт стисливості,  $V$  – об'єм кристалу,  $p$  – тиск,  $S$  – ентропія.

### Приклади розв'язку задач

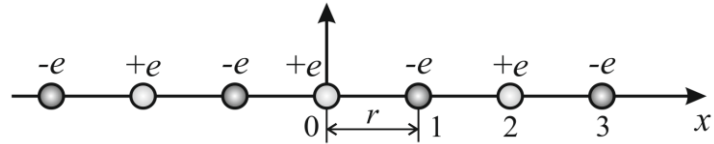
**Приклад 1.1.** Обчислити сталу Маделунга для лінійного нескінченного

ланцюжка йонів, що чергуються за знаком електричного заряду ( $\pm e$ ).

**Розв'язок:**

Потенціальна енергія кулонівської взаємодії йона, що перебуває у початку системи координат, з йоном під номером  $n$  (згідно рисунку до прикладу 1.1) визначається як

$$U(r) = (-1)^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 nr}$$



До прикладу 1.1

Тоді повну енергію взаємодії одного з йонів з рештою йонів ланцюжка можна подати через суму:

$$U(r) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 nr} = -2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left( 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} 2 \ln 2,$$

множник 2 обумовлений наявністю йонів ( $\mp e$ ), розміщених зліва від вибраного йона. Тоді кулонівська енергія кристалу у моделі лінійного нескінченного ланцюжка, що містить  $2N$  йонів ( $N \rightarrow \infty$ ) дорівнює

$$U_{\text{кр}}(r) = -\frac{e^2 2 \ln 2 2N}{4\pi\epsilon_0 r 2},$$

що з розрахунку на одну пару різнойменних йонів дає:

$$U_{\text{пари}}(r) = -\frac{e^2 2 \ln 2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

З іншого боку, цю ж енергію можна записати через сталу Маделунга  $\alpha$ :

$$U_{\text{пари}}(r) = -\frac{e^2 \alpha}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Отже,  $\alpha = 2 \ln 2$ .

**Приклад 1.2.** Відшукати повну енергію одновимірного йонного кристалу, який перебуває у рівноважному стані і складається з  $2N$  йонів, що чергуються за знаком заряду ( $\pm e$ ). Вважати потенційну енергію відштовхування для найближчих сусідів пропорційною  $r^{-n}$ , де  $n \gg 1$ . Рівноважна відстань між сусідніми йонами дорівнює  $a_0$ .

**Розв'язок:**

Для відшукування енергії рівноважного стану одновимірного йонного кристалу, який складається з  $2N$  йонів, що чергуються за знаком заряду ( $\pm e$ ), скористуємося формулою (1), тоді

$$U_{\text{кр}}(r) = N \left( -\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\beta}{r^n} \right),$$

З умови мінімуму потенціальної енергії для рівноважній відстані  $a_0$  між

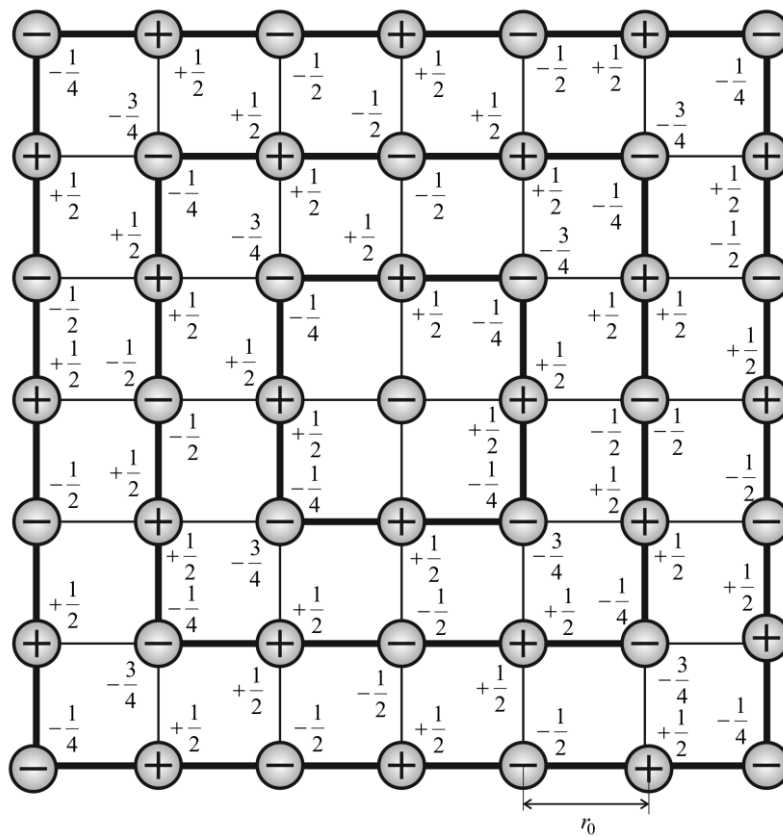
сусідніми йонами  $\left(\frac{\partial U_{\text{кр}}(r)}{\partial r}\right)_{a_0} = 0$  знаходимо  $\beta = \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 n} a_0^{n-1}$ . Тоді

$$U_{\text{кр}}(a_0) = -N \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

**Приклад 1.3.** Обчислити сталу Маделунга для двовимірних ґрат кристалу NaCl. Підсумовування провести для послідовності атомних шарів, кожен з яких містить електронейтральну групу атомів (метод Ев'єна). Під час підрахунку врахувати атоми трьох електронейтральних груп.

**Розв'язок:**

Схема двовимірних ґрат, що ілюструє метод Ев'єна, зображена на рисунку.



До прикладу 1.3. Модель двовимірних ґрат NaCl; виділені електронейтральні групи атомів методом Ев'єна.

Група йонів у ґратах є електронейтральною, якщо сума зарядів у ній дорівнює нулю. Разом з цим заряди йонів у вершинах елементарної плоскої комірки виявляються розподіленими між чотирма комірками, заряди на бічних сторонах – між двома комірками. Тому під час розрахунку сумарного електричного заряду групи (комірка Ев'єна) потрібно враховувати 1/4 заряду кожного йона, що розташований у вершині зовнішнього квадрата, і 3/4 заряду йона – у вершині внутрішнього квадрата. Відповідно кожен йон, розташований на одній із сторін квадратів, що обмежують групу, вносить 1/2 заряду в сумарний заряд комірки Ев'єна. На рисунку виділені три квадрати, що

відповідають трьом коміркам Ев'єна. Біля вузлів вказані долі, на які умовно розділяється заряд розглядуваного йона. Сумарний заряд будь-якої, наприклад другої, групи дорівнює

$$4(-3/4) + 4(+1/2) + 4(-1/4) + 8(+1/2) + 4(-1/2) = 0.$$

Тоді сталу Маделунга можна подати як швидко збіжний ряд

$$\alpha = \sum_j \alpha_j,$$

де  $\alpha_j$  – складова сталої від  $j$ -ї групи (комірки Ев'єна). Величина кожної такої  $j$ -ї складової сталої Маделунга для відповідної комірки Ев'єна визначається як

$$\alpha_j = \sum_i \frac{z_i}{r_i/r_{0j}},$$

де  $z_i$  – доля заряду,  $r_i/r_{0j}$  – відносна відстань  $i$  йона від центрального відповідно. Для перших трьох груп отримуємо:

$$\alpha_1 = \frac{4(+1/2)}{1} + \frac{4(-1/4)}{\sqrt{2}} \approx 1,293; \quad \alpha_2 = \frac{4(+1/2)}{1} + \frac{4(-3/4)}{\sqrt{2}} + \frac{4(-1/4)}{2\sqrt{2}} + \frac{8(+1/2)}{\sqrt{5}} + \frac{4(-1/2)}{2} \approx 0,314$$

$$\alpha_3 = \frac{4(-3/4)}{2\sqrt{2}} + \frac{8(+1/2)}{\sqrt{5}} + \frac{4(-1/2)}{2} + \frac{4(-1/4)}{3\sqrt{2}} + \frac{8(+1/2)}{\sqrt{11}} + \frac{8(-1/2)}{\sqrt{10}} + \frac{4(+1/2)}{3} \approx 0,101.$$

Отже, стала Маделунга із урахуванням вказаної точності дорівнює

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1,71.$$

**Приклад 1.4.** Використовуючи формулу (1) для енергії йонного кристалу показати, що молярна енергія зв'язку, яка відповідає рівноважній найкоротшій відстані між йонами  $r = r_0$ , має вигляд

$$E_{зв} = N_A \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right),$$

де  $N_A$  – стала Авогадро.

**Розв'язок:**

Енергія кристалу у рівноважному стані описується виразом (приклад 1.2)

$$U_{кр}(a_0) = -N \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right),$$

де  $r_0$  – рівноважне значення відстані між найближчими йонами. Враховуючи співвідношення

$$E_{зв} = -U_{кр}(a_0),$$

і те, що  $N = N_A$  – кількість пар йонів в одному молі речовини, отримуємо шуканий вираз для молярної енергії зв'язку йонного кристалу

$$E_{зв} = N_A \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

**Приклад 1.5.** Виконати оцінку величини показника степені  $n$  у формулі (1) для енергії йонних кристалів, вважаючи відомими, сталу ґрат  $a$ , сталу Маделунга  $\alpha$  і молярну енергію зв'язку йонних кристалів, що перебувають у



рівноважному стані: а) NaCl; б) KCl.

**Розв'язок:**

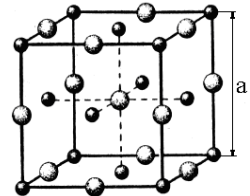
Для йонних кристалів NaCl або KCl притаманною є кристалічна структура, зображена на рисунку, із ґратами типу ГЦК і базисом  $\vec{A}$ , що складається з йона  $\text{Cl}^-(a/2; a/2; a/2)$  і йона  $\text{Na}^+(0; 0; 0)$ . Для таких ґрат рівноважна відстань між йонами  $r_0 = a/2$ .

Згідно формули (1) у прикладі 1.4 був отриманий вираз для молярної енергії зв'язку йонного кристалу

$$E_{\text{зв}} = N_A \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

де  $r_0 = a/2$ . З цього виразу ми знаходимо показник  $n$ :

$$n = \left(1 - \frac{2\pi\epsilon_0 a E_{\text{зв}}}{N_A \alpha e^2}\right)^{-1}$$



До прикладу 1.4.  
ГЦК NaCl

Підставляючи табличні дані (додаток 3),

для NaCl:  $E_{\text{зв}} = 765 \cdot 10^3$  Дж/моль;  $\alpha = 1,748$ ;  $a = 5,64 \cdot 10^{-10}$  м;

для KCl:  $E_{\text{зв}} = 691 \cdot 10^3$  Дж/моль;  $\alpha = 1,748$ ;  $a = 6,29 \cdot 10^{-10}$  м,

отримуємо величину шуканого показника степені:  $n(\text{NaCl}) \approx 9,04$ ;  $n(\text{KCl}) \approx 9,61$ .

**Приклад 1.6.** Кристал кухонної солі NaCl зазнав всебічного стиску, внаслідок чого його об'єм зменшився на 0,5%. Визначити на скільки збільшиться за таких умов тиск  $\Delta p$  і об'ємна густина енергії  $\Delta u$  кристалу, якщо вважати відомим коефіцієнт стисливості хлориду натрію  $\beta_S = 3,4 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{Н}^{-1}$ .

**Розв'язок:**

Скористаємося формулою (4) для визначення коефіцієнту стисливості кристалу:

$$\beta_S = -\frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S$$

Відокремимо змінні і відшукаємо тиск:

$$dp = -\frac{1}{V_0 \beta_S} dV \Rightarrow p = -\frac{1}{V_0 \beta_S} \int dV; \quad p = -\frac{V}{V_0 \beta_S} + C,$$

де  $C$  – стала інтегрування. З'ясуємо фізичний зміст сталої інтегрування. Якщо для початкового стану кристалу, до його стиску, параметри  $(p, V)$  дорівнювали  $(p_0, V_0)$  тоді

$$p_0 = -\frac{1}{\beta_S} + C \Rightarrow C = p_0 + \frac{1}{\beta_S},$$

а отже,

$$p - p_0 = -\frac{1}{\beta_S} \frac{V - V_0}{V_0}.$$

За умови відомо, що

$$\frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100\% = 0,5\%,$$

тому

$$\Delta p = p - p_0 = \frac{0,005}{\beta_S} \quad \text{і} \quad \Delta p = \frac{0,005}{3,4 \cdot 10^{-11}} \approx 1,5 \cdot 10^8 \text{ Н/м}^2.$$

Для визначення  $\Delta u$  використаємо основну термодинамічну рівність, вважаючи кристал кухонної солі простою рівноважною системою:

$$TdS = dE + pdV,$$

де  $E$  – повна енергія кристалу, яка за низьких температур ( $T \approx 0 \text{ К}$ ) буде приблизно дорівнювати внутрішній енергії  $U$  кристалу. Тоді за такого наближення  $E \approx U$ ,  $\beta_T \approx \beta_S$ , а тиск  $p$  можна відшукати за допомогою одного зі співвідношень Максвелла, що встановлюють зв'язки між термічними параметрами стану системи та зміною відповідних характеристичних функцій, зокрема для внутрішньої енергії:

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S.$$

Врахуємо це у формулі з розрахунку коефіцієнту стисливості:

$$\beta_S = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S; \quad \frac{1}{\beta_S} = -V_0 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -V_0 \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right)\right)_S = V_0 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S,$$

або для об'ємної густини енергії  $u = U/V_0$ :

$$\frac{1}{\beta_S} = V_0^2 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial V^2}\right)_S.$$

Виконаємо розклад функції  $u = u(V)$  біля рівноважного значення  $u_0 = u_0(V_0)$  із точністю до членів другого порядку малості:

$$u(V) = u(V_0) + \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_{V_0} \Delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial V^2}\right)_{V_0} \Delta V^2 + \dots$$

Для рівноважного стану енергія кристалу є мінімальною, тому  $\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_{V_0} = 0$ ,

отже,

$$\Delta u = u(V) - u(V_0) \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial V^2}\right)_{V_0} \Delta V^2 = \frac{1}{2} \frac{\Delta V^2}{\beta_S V_0^2} = \frac{1}{2\beta_S} \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)^2;$$

$$\Delta u = \frac{0,005^2}{2 \cdot 3,4 \cdot 10^{-11}} \approx 3,7 \cdot 10^5 \text{ Дж/м}^3.$$

**Приклад 1.7.** Відшукати коефіцієнт стисливості йонних кристалів з ґратами типу NaCl через сталі, що характеризують енергію кристалу у

рівноважному стані.

**Розв'язок:**

Коефіцієнт стисливості йонного кристалу  $\beta_S$  можна відшукати подібно до розрахунків виконаних у прикладі 1.6, за формулою

$$\frac{1}{\beta_S} = V_0 \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V_0}.$$

Рівноважний стан кристалу реалізується тоді, коли віддаль між його йонами є найменшою,  $r = r_0$ . Тому параметр  $r$  слід подати у явному вигляді. Оскільки  $U = U(V)$ , а  $r = r(V)$ , тому

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V_0} &= \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{V_0} = \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial r} \frac{dr}{dV} \right)_{V_0} \frac{dr}{dr} = \frac{\partial}{\partial r} \left( \left( \frac{\partial U}{\partial r} \frac{dr}{dV} \right) \frac{dr}{dV} \right)_{V_0} = \\ &= \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \left( \frac{dr}{dV} \right)^2 \right]_{V_0} + \left( \frac{\partial U}{\partial r} \right)_{V_0} \left( \frac{d^2 r}{dV^2} \right)_{V_0}. \end{aligned}$$

В рівноважному стані енергія кристалу мінімальна і  $(\partial U / \partial r)_{V_0} = 0$ , тоді

$$\frac{1}{\beta_S} = V_0 \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \left( \frac{dr}{dV} \right)^2 \right]_{V_0}.$$

Для кристалу NaCl із ґратами типу ОГЦ одна молекула займає об'єм  $V_1 = 2r_0^3$ , де  $r_0$  – рівноважна віддаль між найближчими однойменними йонами (рисунок до прикладу 1.4). Тоді рівноважний об'єм кристалу з  $N$  молекул дорівнюватиме  $V_0 = 2Nr_0^3$ , диференціюючи який за змінною  $r$ , отримуємо

$$dV = 6Nr^2 dr,$$

звідки маємо

$$\left( \frac{dr}{dV} \right)_{V_0} = \frac{1}{6Nr_0^2} \text{ і } \Rightarrow \frac{1}{\beta_S} = V_0 \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \left( \frac{1}{6Nr_0^2} \right)^2 \right]_{V_0}.$$

Розглянемо частинні випадки:

а) Якщо скористатись формулою (1), тоді для кристалу

$$U_{\text{кр}}(r) = N \left( -\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\beta}{r^n} \right).$$

З умови  $\left( \frac{U_{\text{кр}}}{\partial r} \right)_{r_0} = 0$ , знаходимо величину сталої  $\beta$ :

$$\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} = \frac{n\beta}{r_0^{n-1}} \Rightarrow \beta = \frac{\alpha e^2 r_0^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n},$$

і, підставляючи у вираз для  $\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}$ , отримаємо

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r_0} = N \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{n-1}{r_0^3}.$$

Тоді коефіцієнт стисливості кристалу можна відшукати з формули:

$$\frac{1}{\beta_S} = V_0 \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \left( \frac{1}{6Nr_0^2} \right)^2 \right]_{V_0} = 2Nr_0^3 \left[ N \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{n-1}{r_0^3} \frac{1}{36N^2 r_0^2} \right] = \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{n-1}{18r_0^4}.$$

Для NaCl  $r_0 = \frac{a}{2}$ , де  $a$  – стала ґрат, отже, його коефіцієнт стисливості

$$\beta_S = \frac{9\pi\epsilon_0 a^4}{2\alpha e^2 (n-1)}.$$

б) Якщо  $U_{\text{кр}}(r) = -N \left( \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - A e^{-\frac{r}{\zeta}} \right)$ , тоді з умови  $\left( \frac{U_{\text{кр}}}{\partial r} \right)_{r_0} = 0$ , знаходимо  $A$ :

$$A = \frac{\alpha e^2 \zeta}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} e^{r_0/\zeta}.$$

Отже,

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r_0} = N \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^3} \left( \frac{r_0}{\zeta} - 2 \right) \text{ і } \frac{1}{\beta_S} = \frac{\alpha e^2 (r_0 - 2\zeta)}{4\pi\epsilon_0 \zeta \cdot 18r_0^4}.$$

Враховуючи для йонних кристалів типу NaCl, що  $r_0 = \frac{a}{2}$ , отримуємо

$$\beta_S = \frac{9\pi\epsilon_0 \zeta a^4}{\alpha e^2 (a - 4\zeta)}.$$

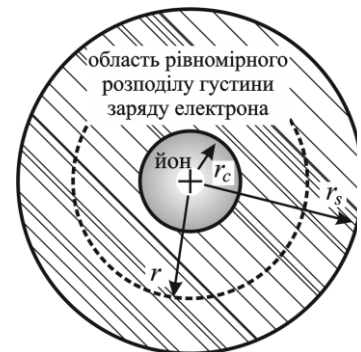
**Приклад 1.8.** У реальному металі валентні електроні фактично не проникають до області, яку займають йони. Вважаючи заряд кожного валентного електрона лужного металу рівномірно розподіленим в області між двома сферами радіусів  $r_c$  і  $r_s$ , проведеними навколо кожного йона, показати, що електростатична енергія, яка припадає на один такий електрон, визначається формулою:

$$U_{\text{кул}}(r_s) \approx -\frac{9e^2}{40\pi\epsilon_0 r_s} + \frac{3e^2}{8\pi\epsilon_0 r_s} \left( \frac{r_c}{r_s} \right)^2,$$

де  $r_c$  – радіус йона;  $r_s$  – радіус сфери Вігнера-Зейтца.

**Розв'язок:**

Енергію електростатичного притягання між



До прикладу 1.8.  
Модель Вігнера-Зейтца

йоном і валентним електроном, заряд якого рівномірно розподілений за об'ємом із густиною  $\rho_e = \text{const}$  між сферами радіусами  $r_c$  і  $r_s$ , розрахуємо як:

$$U_1 = -\int_V \varphi_{\text{іона}}(r) \rho_e dV = -\rho_e \int_{r_c}^{r_s} \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r} 4\pi r^2 dr = -\frac{e\rho_e}{\epsilon_0} \int_{r_c}^{r_s} r dr = -\frac{e\rho_e}{\epsilon_0} \frac{r_s^2 - r_c^2}{2},$$

або подамо у іншому представленні, враховуючи, що

$$\rho_e = \frac{e}{\frac{4}{3}\pi r_s^3 - \frac{4}{3}\pi r_c^3},$$

$$U_1 = \frac{-3e^2(r_s^2 - r_c^2)}{8\pi\epsilon_0(r_s^3 - r_c^3)} = \frac{-3e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{(r_s - r_c)(r_s + r_c)}{(r_s - r_c)(r_s^2 + r_s r_c + r_c^2)} = \frac{-3e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{(r_s + r_c)}{(r_s^2 + r_s r_c + r_c^2)}.$$

Враховуючи, що  $r_c/r_s \ll 1$ , тоді із точністю до членів другого порядку малості включно отримаємо:

$$U_1 \approx \frac{-3e^2}{8\pi\epsilon_0 r_s} + \frac{3e^2}{8\pi\epsilon_0 r_s} \left(\frac{r_c}{r_s}\right)^2.$$

Електростатична енергія електрона визначатиметься як:

$$U_2 = \frac{1}{2} \int \varphi_e(r) \rho_e dV = \frac{1}{2} \int_{r_c}^{r_s} \varphi_e(r) \rho_e 4\pi r^2 dr = 2\pi \rho_e \int_{r_c}^{r_s} \varphi_e(r) r^2 dr,$$

де  $\varphi_e(r)$  – розв'язок рівняння Пуассона  $\Delta\varphi_e(r) = -\rho_e/r$  для скалярного потенціалу  $\varphi_e$  від електричного заряду, об'ємна густина  $\rho_e$  якого рівномірно розподілена в об'ємі, обмеженому двома сферичними поверхнями радіусів  $r_c$  і  $r_s$  на віддалі  $r$  (див. рисунок). Шуканий потенціал складається з двох доданків: перший доданок розв'язку – це потенціал поля в області  $r \in [r_c; r]$ , другий – в області  $r \in [r; r_s]$ . Тому розв'язок рівняння Пуассона для розглядуваного випадку має наступний вигляд:

$$\varphi_e(r) = \frac{\rho_e}{3\epsilon_0} \left( r^2 - \frac{r_c^3}{r} \right) + \frac{\rho_e}{2\epsilon_0} (r_s^2 - r^2).$$

Врахуємо цей результат у формулі для  $U_2$ :

$$U_2 = 2\pi \rho_e \int_{r_c}^{r_s} \varphi_e(r) r^2 dr = \frac{2\pi \rho_e^2}{3\epsilon_0} \left( \int_{r_c}^{r_s} r^4 dr - r_c^3 \int_{r_c}^{r_s} r dr \right) + \frac{\pi \rho_e^2}{\epsilon_0} \left( r_s^2 \int_{r_c}^{r_s} r^2 dr - \int_{r_c}^{r_s} r^4 dr \right),$$

Інтегруючи, знаходимо:

$$U_2 = \frac{2\pi \rho_e^2}{\epsilon_0} \left[ \frac{1}{15} (r_s^5 - r_c^5) - \frac{r_c^3}{6} (r_s^2 - r_c^2) + \frac{r_s^2}{6} (r_s^3 - r_c^3) - \frac{r_s^5 - r_c^5}{10} \right].$$

З точністю до членів другого порядку малості включно:

$$U_2 \approx \frac{3e^2}{20\pi\epsilon_0 r_s}.$$

Остаточний результат, що враховує енергію електростатичного притягання між йоном і валентним електроном  $U_1$  та власну електростатичну енергію електрона  $U_2$  із точністю виконаних нами розрахунків, матиме вигляд:

$$U_{\text{кул}}(r_s) = U_1 + U_2 \approx -\frac{9e^2}{40\pi\epsilon_0 r_s} + \frac{3e^2}{8\pi\epsilon_0 r_s} \left(\frac{r_c}{r_s}\right)^2.$$

Порівняємо отриманий результат із формулою (3) і дійдемо висновку, що він не враховує квантових особливостей металевих зв'язку у атомах лужних металів.

### Задачі для самостійного розв'язку

**1.1.** Обчислити сталу Маделунга для структури хлориду натрію NaCl. *Вказівка:* За допомогою методу Єв'ена виконати обрахунок для двох електронейтральних груп йонів.

**Відповідь:**  $\alpha \approx 1,752$ .

**1.2.** Як зміниться рівноважна відстань  $r_0$  між найближчими йонами і енергія зв'язку ґрат NaCl, якщо заряд кожного йона збільшити удвічі?

**Відповідь:**  $\frac{r_0^{(1)}}{r_0} = 4^{1-n}$ ;  $\frac{E_{\text{ЗВ}}^{(1)}}{E_{\text{ЗВ}}} = 4^{n-1}$ .

**1.3.** Енергію йонних кристалів, що віднесена до однієї пари різнойменних йонів, можна подати як

$$U(r) = -\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + A e^{-\frac{r}{\zeta}},$$

де  $\zeta$ ,  $A$  – const. Відшукати вираз для молярної енергії зв'язку  $E_{\text{ЗВ}}$  йонного кристалу, який перебуває у рівноважному стані. Використовуючи табличні дані для сталої ґрат  $a$ , сталої Маделунга  $\alpha$  і молярної енергії зв'язку, розрахувати величину сталої  $\zeta$  для кристалів: а) кухонної солі NaCl; б) хлориду цезію CsCl.

**Відповідь:**  $\zeta = r_0 \left( 1 - \frac{4\pi\epsilon_0 r_0 E_{\text{ЗВ}}}{N_A \alpha e^2} \right)$ .

а)  $\zeta(\text{NaCl}) \approx 3,12 \cdot 10^{-11}$  м; також враховано, що рівноважна відстань між найближчими різнойменними йонами дорівнює  $r_0 = a/2$ ;

б)  $\zeta(\text{CsCl}) \approx 3,13 \cdot 10^{-11}$  м; також враховано, що для кристалу CsCl характерною є кристалічна структура ОЦК і  $r_0 = a\sqrt{3}/2$ .

**1.4.** Використовуючи табличні значення сталої ґрат  $a$  і сталої Маделунга  $\alpha$  кристалу NaCl, оцінити розміри області, в якій проявляється дія сил відштовхування між найближчими сусідами в ґратах, якщо об'ємний модуль пружності дорівнює  $2,9 \cdot 10^{10}$  Н/м<sup>2</sup>. Відшукати також молярну енергію зв'язку в рівноважному стані кристалу.

**Відповідь:**  $\zeta = \frac{\alpha e^2 a}{9\pi\epsilon_0 a^4 B + 4\alpha e^2} \approx 2,8 \cdot 10^{-11} \text{ м};$

$E_{\text{зв}} = N_A \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{\zeta}{r_0}\right) \approx 7,75 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль.}$

**1.5.** Визначити показник степені  $n$  у виразі для енергії йонного кристалу NaCl, якщо відомі коефіцієнт адіабатної стисливості  $\beta_S = 3,4 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{Н}^{-1}$ , стала Маделунга  $\alpha = 1,75$ , стала ґрат  $a = 5,64 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ . Відшукати також молярну енергію зв'язку кристалу, який перебуває у рівноважному стані.

**Відповідь:**  $n = \frac{9\pi\epsilon_0 a^4}{2\alpha e^2 \beta_S} + 1 \approx 9,3;$

$E_{\text{зв}} = N_A \frac{\alpha e^2}{2\pi\epsilon_0 a} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \approx 7,68 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль.}$

**1.6.** Енергія одновимірного молекулярного кристала з розрахунку на один атом визначається як

$$U(x) = A \left[ \left(\frac{\sigma}{x}\right)^{12} - 2\left(\frac{\sigma}{x}\right)^6 \right],$$

де  $x$  – відстань між сусідніми атомами,  $A$  і  $\sigma$  – сталі.

Відшукати як визначатиметься енергії зв'язку з розрахунку на один атом для рівноважної міжатомної відстані  $x_0$  і чому дорівнюватиме у такому випадку коефіцієнт стисливості  $\beta_S$  молекулярного кристала.

**Відповідь:**  $E'_{\text{зв}} = \frac{E_{\text{зв}}}{N_A} = A; B = \frac{1}{\beta_S} = V_0 \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V_0}$ , де  $V = N_A x$ ;  $\beta_S = \frac{\sigma}{72A}$ .

**1.7.** Відшукати коефіцієнт теплового розширення одновимірного молекулярного кристала, використовуючи вираз для його енергії запропонований у попередній задачі.

**Відповідь:**  $\alpha = \frac{7k}{48A}$ ,  $k$  – стала Больцмана.

**1.8.** Обчислити зміну густини кінетичної енергії електронів в області перекриття електронних оболонок атомів  $a$  і  $b$ . Під час розрахунку обмежитися нульовим наближенням, вважаючи, що ефект перекриття не змінює густини електронів  $n_a$  і  $n_b$  вільних атомів. Електрони атомів розглядати як Фермі-газ, що перебуває у рівновазі за абсолютного нуля температур. Поясніть фізичний зміст отриманого результату?

**Відповідь:**  $\Delta E_{\kappa} = \frac{3^{5/3} \pi^{4/3} \hbar^2}{10m_e} \left[ (n_a + n_b)^{5/3} - n_a^{5/3} - n_b^{5/3} \right] > 0.$

**1.9.** На основі класичних уявлень отримати вираз для енергії ван-дер-

ваальсової взаємодії двох однакових атомів, що розташовані на відстані  $r$  один від одного, як функцію  $U(r) = -\frac{C}{r^6}$ ,  $C = \text{const}$ .

Оцінити величину цієї енергії у кристалі міді, що має міжатомну відстань  $2,55 \cdot 10^{-10}$  м і сталу  $C \sim 10^{39}$  Дж  $\cdot$  м<sup>6</sup>.

*Вказівка.* Під час розрахунку врахувати взаємодію миттєвого дипольного моменту одного атома з індукованим дипольним моментом іншого.

**Відповідь:**  $|U(r)_{r=a}| \approx 3 \cdot 10^{-20}$  Дж.

**1.10.** Використовуючи найпростішу квантово-механічну модель лінійних осциляторів для двох атомів, що розташовані на відстані  $r$ , відшукати зменшення енергії нульових коливань такої системи за рахунок диполь-дипольної взаємодії. Показати, що цим обумовлене ван-дер-ваальсове притягання між атомами.

*Вказівка.* Гамільтоніан незбуреної задачі визначається як

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{1}{2}k_{\text{пр}}x_1^2 + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{1}{2}k_{\text{пр}}x_2^2,$$

де  $k_{\text{пр}}$  – коефіцієнт квазіпружної сили;  $m$ ,  $p_1$ ,  $p_2$  – маса і імпульси осциляторів.

Диполь-дипольна взаємодія – це додаткова енергія  $W = -\frac{2e^2x_1x_2}{4\pi\epsilon_0r^3}$ .

**Відповідь:**  $\Delta U(r) = \Delta E_0 = -\hbar\omega_0 \frac{e^4}{32\pi^2\epsilon_0^2k_{\text{пр}}^2} \frac{1}{r^6}$ .

Знак « $\rightarrow$ » вказує на те, що диполь-дипольна взаємодія проявляє себе як притягання, сила якого обернено пропорційна сьомій степені віддалі між двома осциляторам (атомами).

**1.11.** За допомогою теорії збурень отримати вираз для енергії ван-дер-ваальсової взаємодії двох гідрогенів, що перебувають в s-станах на значній відстані один від одного, за умови, що їх електронні хвильові функції не перекриваються.

*Вказівка.* В якості збурення системи врахувати лише диполь-дипольну взаємодію між атомами.

**Відповідь:** Потенціальна енергія ван-дер-ваальсової взаємодії у другому наближенні визначається як  $U(r) = E_{\alpha_1} - E_{\alpha_1}^{(0)} = E_{\alpha_1}^{(2)} = -\frac{C}{r^6}$ , де  $C > 0$ .

**1.12.** Використовуючи найпростішу модель одновалентного металу, згідно якої точкові йони із зарядом  $|e|$  занурені в однорідне від'ємно заряджене середовище електронів провідності, показати, що його енергія з розрахунку на один атом визначається формулою:



$$U(r_s) = -\frac{9e^2}{40\pi\epsilon_0 r_s} + \frac{3\hbar^2}{10m_0 r_s^2} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{2}{3}},$$

де  $\rho = \frac{3e}{4\pi r_s^3}$  – густина заряду  $e$  електрона, рівномірно розподіленого за об'ємом, що обмежений сферою радіуса  $r_s$ .

**Відповідь:** 
$$U(r_s) = U_1 + U_2 + \bar{\epsilon} = -\frac{9e^2}{40\pi\epsilon_0 r_s} + \frac{3\hbar^2}{10m_e r_s^2} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{2}{3}},$$

де  $U_1 = \int_{V_s} \rho \phi_{\text{йона}} dV = -\frac{3e^2}{8\pi\epsilon_0 r_s}$  – енергія електростатичної взаємодії точкового

йона  $|e|$  з від'ємним зарядом  $e$  електрона;  $U_2 = \frac{1}{2} \int_0^{r_s} \rho \phi_e \cdot 4\pi r^2 dr$  –

електростатична енергія електрона, де  $\phi_e = \frac{e}{8\pi\epsilon_0 r_s} \left(3 - \frac{r^2}{r_s^2}\right)$  – потенціал поля

електрона на віддалі  $r$  від центру вказаної сфери; середня кінетична енергія електрона за абсолютного нуля температур  $\bar{\epsilon} = \frac{3}{5} E_F$ , де  $E_F = \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{2/3} \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e}$  –

відповідна енергія Фермі; концентрація електронів  $n$  зв'язана з радіусом сфери  $r_s$  рівністю  $n \frac{4}{3} \pi r_s^3 = 1$  (на виконання принципу Паулі про те, що у заданому квантовому стані може перебувати лише один електрон).

**1.13.** На основі виразу для енергії одновалентних металів (3) виконати оцінку сталої ґрат кристалічного натрію. Відшукати модуль всебічного стиску за абсолютного нуля температур та відповідну швидкість поширення звуку.

**Відповідь:** 
$$B = \frac{3e^2}{16\pi^2 \epsilon_0 r_0^4} \approx 1,93 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2; \quad v_s = \frac{|e|}{\sqrt{10Mr_0}} \approx 2,16 \cdot 10^3 \text{ м/с,}$$
 де

$M$  – маса атома натрію.

**1.14.** Використовуючи результати прикладу 1.8 і, враховуючи поправку до кінетичної енергії електронів за рахунок обмінних ефектів, що дорівнює

$$U_{\text{обм}} = -\frac{12,5}{r_s/a_0} \text{ еВ/атом} \quad (a_0 \text{ – радіус першої борівської орбіти; } \xi = \frac{r_s}{a_0} \text{ –}$$

безрозмірна змінна), відшукати сталу ґрат і енергію зв'язку кристалічного натрію.

**Відповідь:** 
$$a = \left(\frac{8\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}} r_0 \approx 4,47 \cdot 10^{-10} \text{ м;}$$

$$E'_{36} = \left\{ \frac{36,98}{\xi^*} - \frac{30,09}{\xi^{*2}} - \frac{131,38}{\xi^{*3}} \right\} \frac{eV}{\text{атом}} \approx 5,33 \frac{eV}{\text{атом}}, \text{ де } \xi^* \approx 4,17 \text{ – рівноважна}$$

величина безрозмірної змінної, яку шукають з умови  $\partial u / \partial \xi = 0$ .

## 2. Геометрія кристалічних ґрат твердого тіла

Структура ідеального кристалу описують за допомогою просторових ґрат, у вузлах яких розташовані частинки (атоми, йони). Положення вузлів визначається векторами

$$\vec{r} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}, \quad (1)$$

де  $n, m, p$  – цілі числа;  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  – найменші вектори трансляції, їх числові значення  $a, b, c$  – періоди трансляції.

Вектори  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  утворюють багатогранник, який називають елементарною коміркою кристалу. Елементарна комірка – це найбільш проста просторова структура, повторенням якої будуються просторові ґрати. Величини, що визначають розмір елементарної комірки, називають сталими ґрат.

Якщо в елементарній комірці містяться декілька частинок, то ґрати такого типу називають ґратами з базисом. Такі ґрати описують векторами  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  і базисними  $\vec{A}_i$  ( $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ), які визначають зміщення додаткових просторових ґрат відносно ґрат з векторами основних просторових періодів  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ .

Для кубічних структур ( $a = b = c$ ) з базисом  $\vec{A}$  ( $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ), де  $a_1 = a_2 = a_3 = a$ , характерними є прості об'ємцентричні (ОЦК) і гранецентричні (ГЦК) ґрати, елементарні комірки яких зображені на рис. 1.

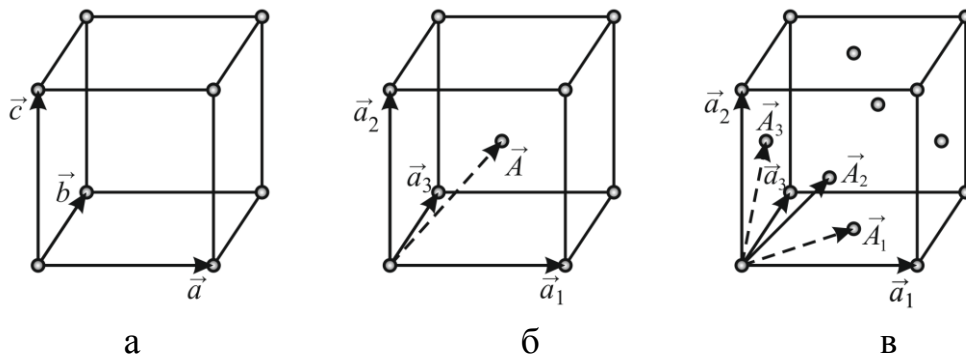


Рис. 1. Елементарні комірки кубічних структур. Розташування атомних центрів в:

б) ОЦК ґратах,  $\vec{A} \left( \frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2} \right)$ ; в) ГЦК ґратах,  $\vec{A}_1 \left( \frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0 \right)$ ;  $\vec{A}_2 \left( \frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2} \right)$ ;  $\vec{A}_3 \left( 0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2} \right)$ .

Кристалічні ґрати залежно від їх типу різняться як за кількістю частинок в елементарній комірці, відстанню між ними, так і за щільністю її упакування частинками. Кількість найближчих до розглянутого атома сусідніх атомів називають *координативним числом*  $N$ . Чим воно більше, тим щільніше упаковані

частинки у кристалічних ґратах.

Для металів характерними є гранецентричні, кубічні і гексагональні ґрати з координаційним числом 12 і об'ємні з координаційним числом 8.

Напівпровідники утворюють складні кристали. Германій і кремній мають кристалічні ґрати типу алмаза. Кристалічні ґрати типу алмаза (рис. 2) утворюються з двох взаємопроникних ГЦК ґрат, зміщених уздовж просторової діагоналі кубічних ґрат на  $\frac{1}{4}$  довжини цієї діагоналі. Базисом таких ГЦК ґрат є два атоми: з координатами  $(0, 0, 0)$  і  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ . Досить часто за елементарну комірку алмаза обирають куб із базисом з 8 атомів координатами: чотирьох атомів незміщених ГЦК ґрат:  $(0, 0, 0)$ ;  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ;  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ;  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ; чотирьох атомів зміщених ГЦК ґрат:  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ;  $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ ;  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ ;  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ . Координаційне число тут дорівнює чотирьом.

Селен і телур мають гексагональні ґрати; бор може існувати у вигляді декількох кристалічних модифікацій. Найбільш стабільною з них є ромбоєдрична.

Для більшості кристалів характерною є щільна упаковка частинками. Прикладом такої упаковки є гексагональна (ГЦУ). Вона складається з двох простих гексагональних ґрат з базисом  $\vec{A} \left( \frac{a}{2}, \frac{a\sqrt{3}}{6}, \frac{c}{2} \right)$  відносно прямокутних координатних осей  $x y z$ , рис. 3. В ідеальних ГЦУ ґратах модуль базисного вектора дорівнює  $|\vec{A}| = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a$  та справджується співвідношення:

$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}}.$$

Часто зустрічаються сполуки зі структурою типу хлориду натрію (NaCl). Кристал NaCl складається з однакової кількості йонів  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$ , розташованих у вузлах простих кубічних ґрат таким чином, що найближчими сусідами кожного з йонів є шість йонів іншого сорту. Цю структуру описують як ГЦК ґрати з базисом  $\vec{A}$ , що складається з йона

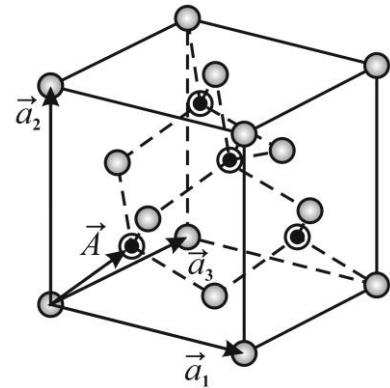


Рис. 2. Елементарна кубічна комірка кристалічних ґрат алмазу. Вузли, що відповідають ГЦК ґратам, зміщені на вектор  $\vec{A} \left( \frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4} \right)$  вздовж просторової діагоналі та позначені чорним кольором; зв'язки між найближчими сусідами виділені пунктирними лініями.

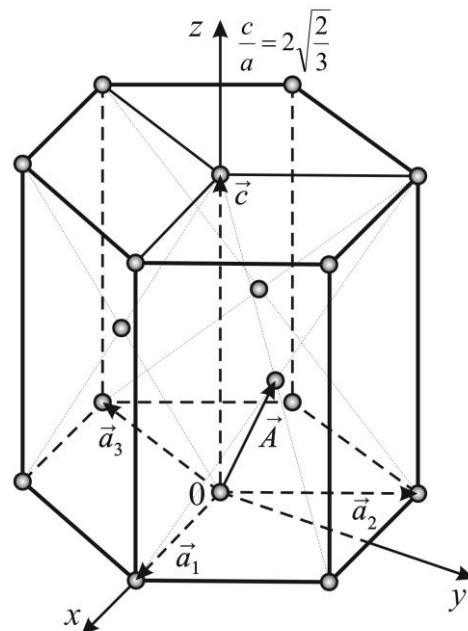


Рис. 3. Відносне розташування атомів в структурі з гексагональною щільною упаковкою; три елементарні комірки утворюють шестигранну призму

$\text{Na}^+(0, 0, 0)$  і йона  $\text{Cl}^-(a/2, a/2, a/2)$ .

Найзагальнішими на практиці виявляються наступні геометричні властивості кристалічних ґрат:

1) кількість найближчих сусідів  $N$  для кожної частинки (атома, йона) – це координаційне число;

2) атомний радіус  $r_a$ , визначається  $1/2$  відстані між найближчими сусідами;

3) щільність упакування  $f$ , визначається відношенням об'єму, який займають атоми (як нестисливі кулі) в елементарній комірці, до її об'єму.

Для позначення напрямків і площин у кристалі використовують індекси Міллера. Якщо сумістити початок системи координат з одним з вузлів ґрат, спрямувавши вісі паралельно векторам  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ , тоді індекси напрямку  $[mnp]$  або вузла  $[[mnp]]$  з радіус-вектором  $\vec{r}_1$  є найменші цілі числа  $m, n, p$ , пропорційні відповідно проєкціям вектора  $\vec{r}_1(x_1, y_1, z_1)$  на вісі координат, вказані в одиницях довжини ребер елементарної комірки, тобто

$$\frac{x_1}{a} = \frac{y_1}{b} = \frac{z_1}{c} = m : n : p. \quad (3)$$

Індекси Міллера для площини записують у круглих дужках  $(hkl)$  і являють собою найменші цілі числа, що задовольняють співвідношенню

$$\frac{a}{A} = \frac{b}{B} = \frac{c}{C} = h : k : l, \quad (4)$$

де  $A, B, C$  – довжини відрізків, що відсікаються площиною на осях паралельних ребрам елементарної комірки.

Відстань між сусідніми площинами з індексами Міллера  $(hkl)$  визначається за формулами

$$d = \frac{a \cos \alpha}{h} = \frac{b \cos \beta}{k} = \frac{c \cos \gamma}{l}, \quad (5)$$

де  $\alpha, \beta, \gamma$  – кути між нормаллю до площини і осями  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  відповідно.

Місце знаходження інтерференційних максимумів під час відбивання рентгенівських промінів від атомних паралельних площин кристалу визначається формулою Вульфа-Брегга:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (6)$$

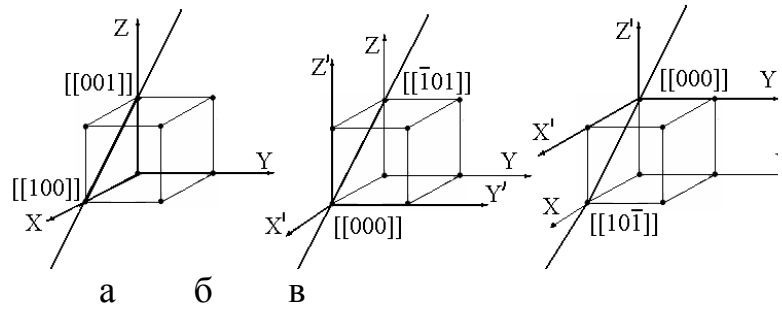
де  $\theta$  – кут між атомною площиною і падаючим променем; порядок максимуму  $n = 1, 2, 3, \dots$ ;  $\lambda$  – довжина хвилі;  $d$  – віддаль між кристалографічними площинами.

## Приклади розв'язку задач

**Приклад 2.1.** Записати індекси напрямку прямої, яка проходить через вузли  $[[100]]$  та  $[[001]]$  примітивних кубічних ґрат.

**Розв'язок:**

Зобразимо кубічні грати, відмітимо вузли із позначенням відповідних індексів  $[[100]]$  та  $[[001]]$  і проведемо через ці вузли пряму (рис. а).



До прикладу 2.1

Якби пряма проходила через початок координат, то індекси її напрямку збіглися б з індексами вузла прямої, розташованого найближче до початку координат.

Якщо перенести початок координат у вузол  $[[100]]$  (рис. б), то вузол, який лежить на тій самій прямій і найближчий до вибраного початку координат, буде мати індекси  $[[\bar{1}01]]$ , а шуканий напрямок у цьому випадку визначається індексами  $[\bar{1}01]$ .

Якщо ж початок координат перенести у вузол  $[[001]]$  (рис. в), то відповідно індекси напрямку будуть  $[10\bar{1}]$ . Отже, індекси шуканого напрямку в кристалі  $[\bar{1}01]$  або  $[10\bar{1}]$ .

Не завжди вдається легко визначити, як змінюються індекси вузлів шляхом перенесення початку координат, тому розглянемо аналітичний розв'язок задачі.

Напишемо у загальному вигляді рівняння прямої, яка проходить через дві точки у просторі, з індексами вузлів  $[[m_1n_1p_1]]$  та  $[[m_2n_2p_2]]$ :

$$\frac{x - m_1}{m_2 - m_1} = \frac{y - n_1}{n_2 - n_1} = \frac{z - p_1}{p_2 - p_1}$$

Величини, які отримуються у знаменнику, пропорційні напрямним косинусам прямої. Оскільки ці величини є цілими числами, тому вони і будуть індексами напрямку.

Підставимо у знаменник рівняння прямої відповідні значення індексів вузлів  $m_1=1, n_1=0, p_1=0$  та  $m_2=0, n_2=0, p_2=1$  і отримаємо:

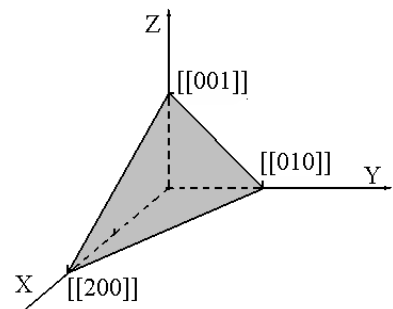
$$m_2 - m_1 = 0 - 1 = -1; n_2 - n_1 = 0 - 0 = 0; p_2 - p_1 = 1 - 0 = 1.$$

Таким чином, шукані індекси напрямку  $[\bar{1}01]$ .

**Приклад 2.2.** Записати індекси Міллера для площини, яка містить вузли з індексами  $[[200]]$ ,  $[[010]]$   $[[001]]$ . Грати примітивні, кубічні.

**Розв'язок:**

Можливі два способи розв'язку задачі. Перший спосіб застосовується тоді, коли вузли одночасно належать площині і осям координат (тобто відомі відрізки, відсічені площиною на осях координат). У такому випадку відрізки (в одиницях



До прикладу 2.2

сталої грат), які відсікаються на осях координат цією площиною, відповідно до індексів вузлів  $[[200]]$ ,  $[[010]]$   $[[001]]$  будуть позначені на рисунку як 2; 1; 1.

У відповідності до загального правила відшукування індексів Міллера запишемо обернені значення отриманих чисел як  $1/2; 1/1; 1/1$  та зведемо їх до найменшого спільного знаменника. Отримана сукупність значень у чисельниках дробів і є шуканими індексами Міллера для площини (122).

Другий спосіб (аналітичний) особливо зручний тоді, коли відомі вузли не належать координатним осям. Цей спосіб є загальним і застосовним у всіх випадках.

Відомо, що індекси Міллера дорівнюють найменшим цілочисловим коефіцієнтам біля змінних у загальному рівнянні площини. Тому розв'язок задачі щодо визначення індексів Міллера зводиться до відшукування рівняння площини.

Рівняння площини, що проходить через три точки з координатами  $[[m_1n_1p_1]]$ ,  $[[m_2n_2p_2]]$ ,  $[[m_3n_3p_3]]$ , задається визначником третього порядку:

$$\Delta = \begin{vmatrix} x - m_1 & y - n_1 & z - p_1 \\ m_2 - m_1 & n_2 - n_1 & p_2 - p_1 \\ m_3 - m_1 & n_3 - n_1 & p_3 - p_1 \end{vmatrix} = 0.$$

У нашому випадку:  $m_1=2, n_1=0, p_1=0; m_2=0, n_2=1, p_2=0; m_3=0, n_3=0, p_3=1$ . Підставляючи значення індексів вузлів у визначник, отримаємо

$$\begin{vmatrix} x-2 & y-0 & z-0 \\ 0-2 & 1-0 & 0-0 \\ 0-2 & 0-0 & 1-0 \end{vmatrix} = 0 \text{ або } \begin{vmatrix} x-2 & y & z \\ -2 & 1 & 0 \\ -2 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 0.$$

Розкладемо цей визначник за елементами першого рядка:

$$(x-2) \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} - y \begin{vmatrix} -2 & 0 \\ -2 & 1 \end{vmatrix} + z \begin{vmatrix} -2 & 1 \\ -2 & 0 \end{vmatrix} = 0.$$

Розкриваючи визначники другого порядку, отримаємо рівняння

$$(x-2)(+1) - y(-2) + z(+2) = 0 \text{ або } x + 2y + 2z = 2.$$

Коефіцієнти біля  $x, y, z$  і є шуканими індексами Міллера площини (122), що збігаються із індексами, отриманими першим способом.

**Приклад 2.3.** Відшукати відносну атомну масу кристалу, якщо відомо, що відстань  $d$  між найближчими сусідніми атомами дорівнює  $0,304$  нм. Густина  $\rho$  кристалу дорівнює  $534$  кг/м<sup>3</sup>. Тип грат – об'ємоцентричні, сингонія – кубічна.

**Розв'язок:**

Маса кристалу  $m = \rho V$ ;  $V = zV_1$  – об'єм кристалу, де  $V_1 = a^3$  – об'єм однієї елементарної комірки кубічних грат,  $z$  – кількість елементарних комірок у кристалі масою  $m$ .

Кількість елементарних комірок можна обрахувати за формулою:

$$z = \frac{mN_A}{\rho a^3} \text{ або } z = \frac{mN_A}{\rho A_r \cdot 10^{-3}},$$

де  $\mu$  – молярна маса кристалу (відношення маси речовини певного молекулярного складу до 1/12 маси атома Карбону, одиниця вимірювання кг/моль);  $A_r$  – відносна атомна маса кристалу (відношення маси атома хімічного елемента до 1/12 маси атома Карбону, безрозмірна);  $n = 2$  – кількість атомів в елементарній комірці ОЦК грат, рис. 1 б.

Нам потрібно врахувати відстань  $d$  між найближчими сусідніми атомами. На малюнку – це віддаль від будь-якого вузла кубічної сингонії ОЦК грат до атома розташованого у її центрі, тобто

$$d = \frac{1}{2} \sqrt{a^2 + (a\sqrt{2})^2} = \frac{a\sqrt{3}}{2}.$$

Тоді об'єм однієї елементарної комірки через відстань  $d$  дорівнюватиме

$$V_1 = a^3 = \frac{8d^3}{3\sqrt{3}}.$$

Таким чином, отримуємо співвідношення

$$m = \rho \frac{mN_A}{nA_r \cdot 10^{-3}} \frac{8d^3}{3\sqrt{3}},$$

звідки знаходимо

$$A_r = \frac{8N_A \rho d^3}{3\sqrt{3}n \cdot 10^{-3}}; A_r = \frac{8 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 534 \cdot (3,04 \cdot 10^{-9})^3}{3\sqrt{3} \cdot 2 \cdot 10^{-3}} = 6,95.$$

За таблицею Менделєєва з'ясовуємо, що це літій.

**Приклад 2.4.** Відшукати сталу грат  $a$  і відстань  $d$  між найближчими сусідніми атомами кристалу: а) алюмінію (ГЦК грати); б) вольфраму (ОЦК грати).

#### Розв'язок:

Сталу грат  $a$  і відстань  $d$  між найближчими сусідніми атомами кристалу можна відшукати подібно до міркувань виконаних у попередньому прикладі 2.3.

Густину кристалу  $\rho$  можна розрахувати як відношення маси елементарної комірки  $m_1$  до її об'єму  $V_1$ :

$$\rho = \frac{m_1}{V_1} = \frac{m_0 n}{a^3} = \frac{\mu n}{N_A a^3},$$

де  $m_0$  – маса одного атома;  $n$  – кількість атомів в одній елементарній комірці, рис. 1 (для ГЦК грат  $n=4$ , для ОЦК грат  $n=2$ );  $a$  – параметр комірки (для ГЦК грат  $a = d\sqrt{2}$ , для ОЦК грат  $a = 2d/\sqrt{3}$ );  $\mu$  – відносна молекулярна маса речовини кристалу. Таким чином, виконуємо розрахунки за формулою:

$$a = \sqrt[3]{\frac{\mu n}{N_A \rho}}.$$

а) Для алюмінію Al:  $\mu = 26,98 \cdot 10^{-3}$  кг/моль;  $\rho = 2,7 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, отже,

$$a(\text{Al}) = \sqrt[3]{\frac{26,98 \cdot 10^{-3} \cdot 4}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 2,7 \cdot 10^3}} = 4,04 \cdot 10^{-10} \text{ м}; \quad d(\text{Al}) = \frac{a}{\sqrt{2}} = 2,86 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

б) Для вольфраму W:  $\mu = 183,9 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$ ;  $\rho = 19,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , отже,

$$a(\text{W}) = \sqrt[3]{\frac{183,9 \cdot 10^{-3} \cdot 2}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 19,3 \cdot 10^3}} = 3,16 \cdot 10^{-10} \text{ м}; \quad d(\text{W}) = \frac{\sqrt{3}}{2} a = 2,74 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

### Задачі для самостійного розв'язку

**2.1.** Обчислити, скільки атомів припадає на одну елементарну комірку в кристалах: а) із гранецентрованими кубічними ґратами; б) із об'ємноцентрованими кубічними ґратами.

**Відповідь:** а)  $z_{\text{ГЦК}} = 4$ ; б)  $z_{\text{ОЦК}} = 4$ .

**2.2.** Для кристалу з ґратами типу алмазу записати координати всіх атомів в елементарній комірці (рис. 2). Скільки атомів  $z$  припадає на одну елементарну комірку такої структури?

**Відповідь:**  $z = 8$ .

**2.3.** Розрахувати скільки атомів припадає на одну елементарну комірку в кристалах з ідеальною щільно упакованою гексагональною структурою (рис. 3).

Довести, що відношення  $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$ .

**Відповідь:**  $z_{\text{ГГУ}} = 2$ .

**2.4.** Відшукати щільність упакування атомів ( $f$ ) у кристалах, що мають: а) просту кубічну структуру; б) об'ємноцентровану кубічну (ОЦК) структуру; в) гранецентровану кубічну (ГЦК) структуру; г) гексагональну щільно упаковану (ГГУ) структуру.

**Відповідь:** а)  $f = z \cdot \frac{4\pi r_a^3}{3V_0} \approx 0,52$ ; б)  $f = z \cdot \frac{4\pi r_a^3}{3V_0} \approx 0,68$ ;

в)  $f = z \cdot \frac{4\pi r_a^3}{3V_0} \approx 0,74$ ; г)  $f = z \cdot \frac{4\pi r_a^3}{3V_0} \approx 0,74$ .

**2.5.** Виконати обрахунки і заповнити наступну таблицю для кубічних структур:

Характеристика ґрат	Тип ґрат			
	прості кубічні	ОЦК	ГЦК	ґрати типу алмазу
Атомний радіус				
Кількість атомів у елементарному кубі				
Щільність упакування				
Координаційне число				

**2.6.** Густина міді, що має гранецентровані кубічні ґрати, дорівнює  $8,96 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . Відшукати об'єм елементарної комірки і атомний радіус для цієї кристалічної структури. Яка кількість атомів міститься в об'ємові  $1 \text{ м}^3$ .



$$\text{Відповідь: } a^3 = \frac{z\mu}{N_A \rho} = \frac{4 \cdot 6,354 \cdot 10^{-3}}{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 8,96 \cdot 10^3} \approx 4,71 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3;$$

$$r_a = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 1,28 \cdot 10^{-10} \text{ м}; \quad n = \frac{z}{a^3} = 8,49 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}.$$

**2.7.** Зважаючи на ГЦК структуру золота, відшукати сталу ґрат, атомний радіус і кількість атомів в об'ємові величиною  $1 \text{ м}^3$ . Густина золота дорівнює  $1,932 \cdot 10^4 \text{ кг/м}^3$ .

$$\text{Відповідь: } a = 4,08 \cdot 10^{-10} \text{ м}; \quad r_a \approx 1,44 \cdot 10^{-10} \text{ м}; \quad n \approx 5,91 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}.$$

**2.8.** За табличними даними молярної маси і густини відшукати сталу кристалічних ґрат молібдену, що має ОЦК структуру.

$$\text{Відповідь: } a \approx 3,15 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

**2.9.** Кристали NaCl мають кубічну структуру (див. рисунок до прикладу 1.4). Знаючи молярну масу  $\mu = 5,844 \cdot 10^{-2} \text{ кг/моль}$  і густину  $\rho = 2,167 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$  хлориду натрію, відшукати сталу її кристалічних ґрат.

$$\text{Відповідь: } a = \left\{ \frac{4z\mu}{N_A \rho} \right\}^{1/3} \approx 1,99 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

**2.10.** У кристалічного силвіну (KCl), що має структуру типу хлориду натрію, стала ґрат дорівнює  $6,29 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ . Оцінити густину цієї речовини, якщо її молярна маса дорівнює  $7,455 \cdot 10^{-2} \text{ кг/моль}$ .

$$\text{Відповідь: } \rho = \frac{4\mu}{N_A a^3} \approx 1,99 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3.$$

**2.11.**  $\alpha$ -Залізо за температури нижчої  $910^\circ \text{ С}$  має ОЦК структуру ( $a = 2,86 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ). Під час нагрівання вище за  $910^\circ \text{ С}$   $\alpha$ -залізо переходить у  $\gamma$ -модифікацію, набуваючи ГЦК структури ( $a = 3,56 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ). Як зміниться густина заліза у зазначеному перетворенні?

$$\text{Відповідь: } \delta = \frac{\Delta\rho}{\rho_{\text{ОЦК}}} = \frac{a_1^3}{z_1} \left( \frac{z_2}{a_2^3} - \frac{z_1}{a_1^3} \right) \cdot 100\% = (1,037 - 1) \cdot 100\% = 3,7\%.$$

**2.12.** Кристал цинку має ГГУ структуру зі сталими  $a = 2,66 \cdot 10^{-10} \text{ м}$  і  $c = 4,95 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ . Відшукати об'єм елементарної комірки такої структури і густину цинку.

$$\text{Відповідь: } V_0 = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2} \approx 3,03 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3; \quad \rho = \frac{2\mu c}{\sqrt{3}a^2cN_A} \approx 7,16 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3.$$

**2.13.** Показати, що нескінченні кристалічні ґрати мають вісі симетрії лише другого, третього, четвертого і шостого порядків.

**Відповідь:** обґрунтувати.

**2.14.** Відшукати індекси Міллера для: а) площини, що відтинає на осях кубічних ґрат відрізки  $A = a$ ;  $B = 0,5 a$ ;  $C = 1,5 a$ , де  $a$  – стала ґрат; б) діагоналій кубічних ґрат.

**Відповідь:** а) (362); б)  $[1\ 1\ 1]$ ;  $[\bar{1}\ \bar{1}\ 1]$ ;  $[\bar{1}\ 1\ 1]$ ;  $[1\ \bar{1}\ 1]$ .

**2.15.** Відшукати відрізки, що відтинаються на осях кубічних ґрат площиною (123). Зобразити для кубічної системи цю площину і напрямки  $[001]$ ;  $[100]$ ;  $[110]$ .

**Відповідь:**  $A = 6a$ ;  $B = 3a$ ;  $C = 2a$ .

**2.16.** Записати за допомогою індексів Міллера площини, що вирізняються найбільшою щільністю упакування атомів, у структурах: а) ГЦК; б) ОЦК. Відмітити також у цих площинах напрямки з максимальною лінійною густиною розташування атомів.

**Відповідь:** а) Площини  $\{111\}$  у ГЦК структурі вирізняються найбільшою щільністю упакування атомів. Коефіцієнти упакування атомів у площинах  $(100)$ ,  $(110)$  і  $(111)$  дорівнюють

$$f_{(100)} = \frac{4 \cdot 1/4 + 1}{a^2} = \frac{2}{a^2}; f_{(110)} = \frac{4 \cdot 1/4 + 2 \cdot 1/2}{a^2 \sqrt{2}} = \frac{\sqrt{2}}{a^2}; f_{(111)} = \frac{4 \cdot 1/6 + 3 \cdot 1/2}{a^2 \sqrt{6}/4} = \frac{4\sqrt{6}}{3a^2},$$

тобто  $f_{(111)} > f_{(100)} > f_{(110)}$ .

Лінійна густина упакування атомів у площинах  $\{111\}$  максимальна у напрямку  $[1\ 1\ 0]$ .

б) Площини  $\{110\}$  і напрямки  $[111]$  у цих площинах ОЦК структури вирізняються найбільшою щільністю упакування атомів.

**2.17.** Показати, що напрямок  $[hkl]$  у кристалі з кубічною структурою перпендикулярний площині  $(hkl)$ .

**Відповідь:** обґрунтувати.

**2.18.** Показати, що відстань  $d$  між двома сусідніми площинами типу  $(hkl)$  кубічних ґрат з ребром  $a$  визначається співвідношенням:

$$d = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}.$$

**Відповідь:** обґрунтувати.

**2.19.** В одиницях сталої  $a$  кубічних ґрат, відшукати відстань між кристалографічними площинами  $d_{100}$ ,  $d_{110}$ ,  $d_{111}$  для: а) простої кубічної структури; б) ОЦК структури; в) ГЦК структури.

**Відповідь:** а)  $d_{100} = a$ ,  $d_{110} = \frac{a}{\sqrt{2}}$ ,  $d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}}$ ;

б)  $d_{100} = \frac{a}{2}$ ,  $d_{110} = \frac{a}{\sqrt{2}}$ ,  $d_{111} = \frac{a}{2\sqrt{3}}$ ; в)  $d_{100} = \frac{a}{2}$ ,  $d_{110} = \frac{a}{2\sqrt{2}}$ ,  $d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}}$ .

**2.20.** Скільки площин типу  $\{111\}$  наявні у кубічних структурах? Зобразити

ці площини на кресленні.

**Відповідь:** Вісім октаедричних площин  $(111)$ ;  $(\bar{1}11)$ ;  $(1\bar{1}1)$ ;  $(11\bar{1})$ ;  $(\bar{1}\bar{1}1)$ ;  $(\bar{1}1\bar{1})$ ;  $(1\bar{1}\bar{1})$ ;  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  позначаються  $\{111\}$ .

**2.21.** За величиною молярної маси кристалу AgBr (грати типу NaCl)  $\mu = 0,1878$  кг/моль і його густиною  $\rho = 6,5 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, відшукати відстань між кристалографічними площинами  $d_{100}$ ,  $d_{110}$ ,  $d_{111}$ .

$$\text{Відповідь: } a = \left\{ \frac{4z\mu}{N_A \rho} \right\}^{1/3} \approx 5,77 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

**2.22.** Для потоку рентгенівських променів з довжиною хвилі  $\lambda = 1,537 \cdot 10^{-10}$  м, що падає на кристал алюмінію, спостерігається брегівське відбивання першого порядку від площин  $(111)$  під кутом ковзання  $19^\circ 20'$ . Визначити за цими експериментальними даними сталу Авогадро, якщо відомо, що алюміній має ГЦК структуру, густину  $\rho = 2,7 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> і молярну масу  $\mu = 2,698 \cdot 10^{-2}$  кг/моль.

$$\text{Відповідь: } N_A = \frac{8z\mu \sin^3 \theta}{3\sqrt{3}\rho \lambda^3 n^3} \approx 6,1 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}, \text{ де } z = 4 \text{ – кількість атомів в}$$

одній елементарній комірці ГЦК структури;  $2d_{111} \sin \theta = n\lambda$ ,  $\lambda$  – порядок максимуму.

**2.23.** Обчислити довжину хвилі рентгенівських променів, які відбиваються у другому порядку від системи площин  $(100)$  кристалу NaCl під кутом ковзання  $\theta = 17^\circ 22'$ .

$$\text{Відповідь: } \lambda = \frac{a \sin \theta}{n} \approx 0,84 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

**2.24.** Відшукати сталу ґрат кристалу AgBr (кристалічна структура типу NaCl), якщо відомо, що відбивання рентгенівських променів з довжиною хвилі  $\lambda = 2,52 \cdot 10^{-10}$  м у першому порядку від системи площин  $(100)$  відбувається під кутом ковзання  $\theta = 25,9^\circ$ .

$$\text{Відповідь: } a = \frac{n\lambda}{\sin \theta} \approx 5,77 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

**2.25.** Які порядки відбивання монохроматичного рентгенівського випромінювання від площин  $(100)$  кристалу з кубічною структурою зникнуть під час переходу від простих кубічних ґрат до гранецентрованих?

**Відповідь:** непарні порядки зникнуть.

### 3. Динаміка кристалічних ґрат. Теплоємність твердих тіл

Під час поширення пружної хвилі вздовж одного з напрямків  $[100]$ ,  $[111]$  та  $[110]$  кубічних кристалічних ґрат атомні площини зміщуються синфазно.

Зміщення атомів є паралельним напрямку поширення, тобто хвильовому вектору  $\vec{q}$ , для повздовжніх хвиль і перпендикулярні  $\vec{q}$  у випадку поперечних хвиль.

Коливання кристалічних ґрат, з атомів одного сорту, задовольняють наступному рівнянню руху:

$$M\ddot{y}_n = -\sum_{\vec{n}'} \alpha(\vec{n} - \vec{n}')y_{\vec{n}'}, \quad (1)$$

де  $M$  – маса атома чи йона,  $y_{\vec{n}'}$  – зміщення атома з порядковим номером  $\vec{n}'(n_1, n_2, n_3)$  з положення рівноваги,  $\alpha(\vec{n} - \vec{n}')$  – коефіцієнти пружності, що входять до формули потенціальної енергії кристалу в гармонічному наближенні:

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}, \vec{n}'} \alpha(\vec{n} - \vec{n}')y_{\vec{n}}y_{\vec{n}'}. \quad (2)$$

Закон дисперсії пружних хвиль щодо залежності циклічної частоти  $\omega$  від хвильового вектора  $\vec{q}$  для простих кристалічних ґрат має наступний вигляд:

$$\omega^2 = \frac{1}{M} \sum_{n>0} \alpha_n (\cos nqa - 1). \quad (3)$$

де  $a$  – віддаль між сусідніми площинами.

Якщо враховувати взаємодію лише між найближчими сусідами, тоді (3) зводиться до виразу

$$\omega(q) = 2\sqrt{\frac{\alpha_1}{M}} \left| \sin \frac{aq}{2} \right|, \quad (4)$$

з якого у довгохвильовому наближенні ( $aq \ll 1$ ) випливає лінійний закон дисперсії

$$\omega(q) = \sqrt{\frac{\alpha_1}{M}} aq. \quad (5)$$

У кристалах, що містять  $r$  атомів в елементарній комірці, кожному із значень  $\vec{q}$  відповідає  $3r$  нормальні моди (гілки) коливань кристалічних ґрат. Три гілки, частоти яких наближуються до нуля у межах довгих хвиль ( $\vec{q} \rightarrow 0$ ), називають акустичними. Решта ( $3r-3$ ) гілки називають оптичними. Їх частоти у довгохвильовому наближенні у нуль не перетворюються.

Енергія коливань ґрат квантується. Квант енергії пружної хвилі – це *фонон*. Енергія  $\varepsilon$  і квазіімпульс фонона  $\vec{p}$  визначаються співвідношеннями

$$\varepsilon = \hbar\omega, \quad \vec{p} = \hbar\vec{q}. \quad (6)$$

Теплові коливання ґрат можна змоделювати як термічне збудження фононів. У стані теплової рівноваги за температури  $T$  середня кількість фононів у квантовому стані із частотою  $\omega$  визначається формулою Планка

$$n_\phi(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}, \quad (7)$$

що є наслідком розподілу Бозе-Ейнштейна з урахуванням того, що хімічний потенціал фононного газу через незбереження кількості фононів дорівнює нулю.

Середня енергія  $\bar{E}$  теплових коливань кристалічних ґрат, що припадає на один моль речовини у наближенні теорії Дебая як функція температури задовольняє наступному виразу

$$\bar{E} = \frac{9}{8} RT_D \left[ 1 + 8 \left( \frac{T}{T_D} \right)^4 \int_0^{T/T_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right], \quad (8)$$

в якому перший доданок  $\frac{9}{8} RT_D$  – це енергія нульових коливань, де

$$T_D = \frac{\hbar \omega_{\max}}{k} \quad (9)$$

– це температура Дебая,  $\omega_{\max}$  – максимальна частота коливань ґрат.

Експериментальним підтвердженням квантування енергії пружних хвиль виявилось спостереження того, що вклад теплових коливань ґрат у теплоємність кристалів прямує до нуля разом із зменшенням температури до абсолютного нуля.

Використовуючи співвідношення  $C_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V$  для молярної теплоємності

$C_V$  кристалічних ґрат отримуємо вираз

$$C_V = 9R \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T/T_D} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}, \quad x = \frac{\hbar \omega}{kT}. \quad (10)$$

Під час експериментального вивчення фононного спектру кристалічних твердих тіл застосовують метод непружного розсіювання нейтронів або рентгенівських промінів на коливаннях ґрат. Якщо імпульс нейтрона  $\vec{p}$  після його розсіювання стає  $\vec{p}'$ , тоді для процесів розсіювання за участю фонона з частотою  $\omega_q$  і хвильовим вектором  $\vec{q}$  справджується співвідношення

$$\begin{cases} \frac{p^2}{2m_n} = \frac{(p')^2}{2m_n} \pm \hbar \omega_q; \\ \vec{p} = \vec{p}' \pm \hbar(\vec{q} + \vec{g}), \end{cases} \quad (11)$$

де  $\vec{g}$  – вектор обернених ґрат,  $m_n$  – маса нейтрона. Знак «+» відповідає процесу народження фонона, знак «-» процесу поглинання фонона.

## Приклади розв'язку задач

**Приклад 3.1.** Показати, що у випадку простих одновимірних ґрат, якщо врахувати взаємодії найближчих сусідніх атомів закон дисперсії матиме вигляд:

$$\omega^2 = \frac{2\alpha_0}{M} \sin^2 \frac{aq}{2},$$

де  $a$  – стала ґрат,  $\alpha_0$  – силова константа з  $\vec{n} = 0$ .

**Розв'язок:**

Закон дисперсії пружних хвиль, що зображає залежність циклічної частоти  $\omega$  від хвильового вектора  $\vec{q}$  для простих ґрат можна записати, згідно (3), у вигляді:

$$\omega^2 = \frac{1}{M} \sum_{n>0} \alpha_n (\cos nqa - 1),$$

де  $a$  – віддаль між сусідніми площинами.

Для одновимірного випадку, враховуючи взаємодію лише між сусідніми атомами  $n$  набуває значень  $0, \pm 1$ . У силу симетрії ґрат  $\alpha_{-1} = \alpha_1$ . Оскільки

$$\sum_n \alpha_n = \alpha_{-1} + \alpha_0 + \alpha_1 = 2\alpha_1 + \alpha_0 = 0 \Rightarrow \alpha_1 = -\frac{\alpha_0}{2},$$

тоді:

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \frac{1}{M} [\alpha_{-1} (\cos((-1)qa) - 1) + \alpha_0 (\cos(0 \cdot qa) - 1) + \alpha_1 (\cos(1 \cdot qa) - 1)] = \\ &= \frac{1}{M} \left[ \left( -\frac{\alpha_0}{2} \right) (\cos qa - 1) + \alpha_0 (1 - 1) + \left( -\frac{\alpha_0}{2} \right) (\cos qa - 1) \right] = \frac{\alpha_0}{M} (1 - \cos qa). \end{aligned}$$

Якщо врахувати тригонометричне співвідношення

$$\sin^2 \alpha = \frac{1 - \cos 2\alpha}{2},$$

остаточно отримаємо

$$\omega^2 = \frac{2\alpha_0}{M} \sin^2 \frac{aq}{2},$$

що і потрібно було довести.

**Приклад 3.2.** Використовуючи закон дисперсії, отриманий у попередній задачі, визначити групову швидкість пружних хвиль для простих одновимірних ґрат, що складаються з атомів одного сорту. Маса кожного атома –  $M$ , відстань між ними у рівноважному стані –  $a$ .

**Розв'язок:**

Групова швидкість пружних хвиль визначається як

$$v_{\text{гр}} = \frac{d\omega}{dq}.$$

Тому, використовуючи вираз для закону дисперсії, отриманий у попередній задачі,

$$\omega^2 = \frac{2\alpha_0}{M} \sin^2 \frac{aq}{2}, \text{ або } \omega = \sqrt{\frac{2\alpha_0}{M}} \left| \sin \frac{aq}{2} \right|,$$

продиференціювавши циклічну частоту за хвильовим вектором, маємо

$$v_{\text{гр}} = \frac{d}{dq} \left( \sqrt{\frac{2\alpha_0}{M}} \sin \frac{aq}{2} \right) = \sqrt{\frac{2\alpha_0}{M}} \frac{a}{2} \cos \frac{aq}{2} = \sqrt{\frac{\alpha_0}{2M}} a \cos \frac{aq}{2}.$$

У випадку, коли  $aq \ll 1$  (довгохвильова межа),

$$v_{\text{гр}} \approx \sqrt{\frac{\alpha_0}{2M}} a;$$

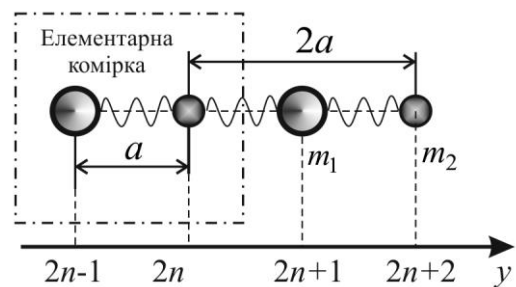
на межі зони Брілюена коли  $q = \pm \frac{\pi}{a}$  групова швидкість  $v_{\text{гр}} = 0$ .

**Приклад 3.3.** Для лінійного ланцюга, який складається з атомів різного сорту, масами  $m_1$  і  $m_2$ , що чергуються, отримати і проаналізувати закон дисперсії для нормальних мод, враховуючи взаємодію між найближчими сусідами.

Пружну константу вважати сталою і рівною  $\beta$ . Побудувати також графік залежності  $\omega(q)$  для оптичної і акустичної гілок, приймаючи  $m_1 > m_2$ .

**Розв'язок:**

Нехай різносортні атоми масами  $m_1$  і  $m_2$  перебувають у рівноважному стані на відстані  $a$  один від одного. Під час врахування взаємодії лише між сусідніми атомами можна застосувати модель представлену на рисунку



До прикладу 3.3. Модель лінійного ланцюжка з атомів двох сортів

Рівняння руху лінійного ланцюга з атомів двох сортів, масами  $m_1$  і  $m_2$ , що чергуються і перебувають у рівноважному стані на відстані  $a$  один від одного, з врахуванням взаємодії між найближчими сусідами мають вигляд

$$\begin{cases} m_1 \ddot{y}_{2n+1} = \beta(y_{2n+2} + y_{2n} - 2y_{2n+1}), \\ m_2 \ddot{y}_{2n} = \beta(y_{2n+1} + y_{2n-1} - 2y_{2n}). \end{cases} \quad (1)$$

Розв'язок рівнянь будемо шукати у вигляді

$$\begin{cases} y_{2n} = A_1 e^{i(2nqa - \omega t)}, \\ y_{2n+1} = A_2 e^{i((2n+1)qa - \omega t)}, \end{cases} \quad (2)$$

де  $A_1, A_2$  – сталі інтегрування.

Підставляючи (2) в (1) і виконавши ділення на один і той саме множник, отримаємо для  $A_1, A_2$  систему двох лінійних однорідних рівнянь:

$$\begin{cases} +2\beta A_1 - m_2 \omega^2 A_1 - 2\beta A_2 \cos qa = 0, \\ -2\beta A_1 \cos qa + 2\beta A_2 - m_1 \omega^2 A_2 = 0. \end{cases} \quad (3)$$

Система рівнянь (3) має нетривіальний розв'язок лише у тому випадку, якщо її детермінант рівний нулеві. Тому частоти  $\omega$  мають задовольняти секулярному рівнянню

$$\begin{vmatrix} 2\beta - m_2\omega^2 & -2\beta \cos qa \\ -2\beta \cos qa & 2\beta A_2 - m_1\omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (4)$$

розв'язок якого має наступний вигляд

$$\omega^2 = \frac{\beta}{m_{\text{еф}}} \left[ 1 \pm \left( 1 - \frac{4m_{\text{еф}}^2 \sin^2 qa}{m_1 + m_2} \right)^{1/2} \right], \quad (5)$$

де  $m_{\text{еф}} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  – ефективна маса електрона у періодичному полі кристалу.

Проаналізуємо граничні випадки:

1) Якщо  $q = 0$  і  $a \neq 0$ , тоді  $\omega_1^2(0) = 0$ ;

$$\omega_2^2(0) = \frac{2\beta}{m_{\text{еф}}}.$$

2) На межі першої зони Брілюена,

$$q = \pm \frac{\pi}{a}, \quad \sin\left(\pm \frac{\pi}{2}\right) = \pm 1, \quad \text{тоді}$$

$$\omega_{1,2}^2\left(\frac{\pi}{a}\right) = \frac{\beta}{m_{\text{еф}}} \left( 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4m_{\text{еф}}^2}{m_1 m_2}} \right),$$

або після перетворення, враховуючи вираз для зведеної маси і  $\sqrt{1-x} = 1/x$ , коли  $x \ll 1$ , отримаємо

$$\omega_1^2 = \frac{2\beta}{m_1} \quad \text{і} \quad \omega_2^2 = \frac{2\beta}{m_2}.$$

3) У випадку довгих хвиль,  $qa \ll 1$  і  $q = \pm \frac{\pi}{a}$  біля межі зони Брілюена, з урахуванням другого порядку наближення для

$$\sin^2 \frac{qa}{2} \approx \frac{q^2 a^2}{4},$$

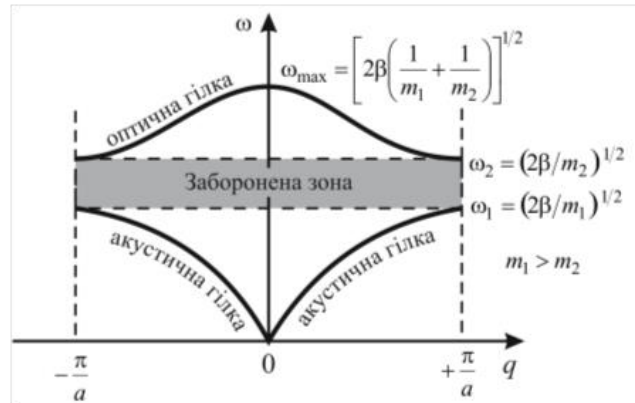
одержуємо два кореня розв'язку (5):

$$\omega_1^2 \approx 2\beta \left( \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_1} \right) - \text{оптичну гілку},$$

$$\omega_2^2 \approx \frac{\beta}{2(m_1 + m_2)} q^2 a^2 - \text{акустичну гілку},$$

кожна з них зображена на рисунку до прикладу.

**Приклад 3.4.** Припускаючи, що швидкості поширення поздовжніх  $v_l$  і поперечних  $v_t$  коливань не залежать від частоти і напрямку хвильового



До прикладу 3.3. Коливання ланцюжка атомів двох сортів: акустична та оптична гілки дисперсійного розв'язку у першій зоні Брілюена



вектора, відшукати кількість акустичних фонів в інтервалі частот  $\omega \div \omega + d\omega$  і температуру Дебая для просторових ґрат, що складаються з  $N$  однакових атомів.

**Розв'язок:**

Кількість різних значень  $\vec{q}$ , що належать інтервалу  $\vec{q} \div \vec{q} + d\vec{q}$  відшукаймо з таких міркувань: на один квантовий стан в просторі хвильових векторів припадає елементарний об'єм  $(2\pi)^3$ . Тоді кількість різних значень  $\vec{q}$ , що належить зазначеному об'ємові дорівнює  $\frac{Vd\vec{q}}{(2\pi)^3}$ . Тоді кількість поздовжніх

коливань, які підкоряються закону дисперсії  $\omega = v_l q$  і мають частоту з інтервалу  $\omega \div \omega + d\omega$  є наступною:

$$Z_l(\omega)d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot 4\pi q^2 dq = \frac{V}{2\pi^2} \cdot q^2 \frac{dq}{d\omega} d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{\omega}{v_l} \right)^2 \frac{1}{v_l} d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2 d\omega}{v_l^3}.$$

Враховуючи, що поперечні коливання мають дві незалежні поляризації (двохвимірні) для кількості поперечних коливань, частота яких належить інтервалу  $\omega \div \omega + d\omega$ , за аналогією:

$$Z_t(\omega)d\omega = \frac{2V}{2\pi^2} \frac{\omega^2 d\omega}{v_t^3}.$$

Тоді загальна кількість коливань дорівнюватиме:

$$Z(\omega)d\omega = Z_l(\omega)d\omega + Z_t(\omega)d\omega = \frac{V\omega^2 d\omega}{2\pi^2} \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right).$$

Температуру Дебая можна відшукати, використовуючи співвідношення  $T_D = \hbar\omega_{\max}/k$ , тоді загальна кількість коливань:

$$N = \int_0^{\omega_{\max}} Z(\omega)d\omega = \int_0^{\omega_{\max}} \frac{V\omega^2}{2\pi^2} \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \left( \frac{\omega^3}{3} \right) \Big|_0^{\omega_{\max}} = \frac{V\omega_{\max}^3}{6\pi^2} \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right).$$

З іншого боку врахуємо, що кількість атомів  $N$  і на кожен такий атом припадає по 3 ступені вільності коливального руху, тоді  $N_{\text{заг}} = 3N$ , отже:

$$3N = \frac{V\omega_{\max}^3}{6\pi^2} \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \Rightarrow \omega_{\max} = \sqrt[3]{\frac{18\pi^2 N}{V(1/v_l^3 + 2/v_t^3)}}.$$

Тоді шукана температура Дебая

$$T_D = \frac{\hbar}{k} \sqrt[3]{\frac{18\pi^2 N}{V(1/v_l^3 + 2/v_t^3)}}.$$

**Приклад 3.5.** Оцінити швидкість акустичних хвиль у кристалічному натрію (Na), якщо відомо, що температура Дебая і густина маси дорівнюють відповідно:  $T_D = 160$  К,  $\rho = 0,97$  г/см<sup>3</sup>.

**Розв'язок:**

Під час оцінки швидкості акустичних хвиль, подібно до міркувань прикладу 3.4, припустимо, що  $v_t = v_l = v$ . Тоді формула для температури Дебая матиме наступний вигляд:

$$T_D = \frac{\hbar}{k} (6\pi^2 n)^{1/3} v.$$

де  $n$  – число атомів в одиниці об'єму. Із отриманого рівняння знаходимо швидкість акустичних хвиль:

$$v = \frac{kT_D}{\hbar} (6\pi^2 n)^{-1/3}$$

Кількість атомів в одиниці об'єму  $n$  можна подати через густину  $\rho$ , молярну масу  $\mu$  та сталу Авогадро  $N_A$ :

$$v = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{\mu}; \quad n = \frac{N}{V}, \quad \rho = \frac{m}{V}; \quad \frac{nV}{N_A} = \frac{\rho V}{\mu} \Rightarrow n = N_A \frac{\rho}{\mu}.$$

Тоді

$$v = \frac{kT_D}{\hbar} \left( \frac{\mu}{6\pi^2 N_A \rho} \right)^{1/3}.$$

Підставляючи числові значення ( $\mu(\text{Na}) \approx 23 \text{ г/см}^3$ ), отримаємо

$$v = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 160}{1,054 \cdot 10^{-34}} \left( \frac{0,023}{6 \cdot 3,14^2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 970} \right)^{1/3} \approx 1,7 \cdot 10^3 \text{ м/с}.$$

**Приклад 3.6.** Знаючи температуру Дебая  $T_D = 365 \text{ К}$  і густину  $\rho = 5,32 \text{ г/см}^3$  германію (Ge), оцінити максимальні значення енергії і квазіімпульсу акустичного фонона, якщо відомо, що германій має ґрати типу алмазу.

**Розв'язок:**

Максимальну енергію фонона можна подати через його максимальну частоту:

$$\varepsilon_{\max} = \hbar \omega_{\max}.$$

Оскільки максимальне значення частоти пов'язане з температурою Дебая співвідношенням:

$$T_D = \frac{\hbar \omega_{\max}}{k},$$

де  $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Дж/с}$  – зведена стала Планка,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$  – стала Больцмана. Отже,

$$\varepsilon_{\max} = kT_D \quad \text{і} \quad \varepsilon_{\max} = 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 365 = 5,04 \cdot 10^{-21} \text{ Дж} \approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ еВ}.$$

Максимальне значення хвильового вектора  $q_{\max} = \frac{\pi}{a}$ , де  $a$  – стала ґрат, тому максимальне значення квазіімпульсу фонона

$$p_{\max} = \hbar q_{\max} = \frac{\pi \hbar}{a}.$$

Оскільки для ґрат типу алмаза на одну комірку приходиться  $\nu = 8$  атомів, тому

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_0 N}{V} = \frac{\mu}{N_a} \cdot \frac{N}{V} = \frac{\mu N}{N_a a^3 \frac{N}{\nu}} = \frac{\mu \nu}{N_a a^3},$$

де  $m_0$  – маса одного атома,  $V$  – об'єм кристалу, тоді для сталої ґрат

$$a = \left( \frac{\mu \nu}{N_a \rho} \right)^{1/3},$$

а отже, для квазіімпульсу

$$p_{\max} = \pi \hbar \left( \frac{\mu \nu}{N_a \rho} \right)^{-1/3}.$$

Для германію  $\mu = 0,0726$  кг/моль, тому

$$p_{\max} = 3,14 \cdot 1,054 \cdot 10^{-34} \left( \frac{0,0726 \cdot 8}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 5,32 \cdot 10^3} \right)^{-1/3} \approx 5 \cdot 10^{-25} \frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{с}}.$$

**Приклад 3.7.** Враховуючи результати отримані у прикладі 3.4, відшукати через температуру Дебая кількість акустичних фононів для ґрат, що складаються з  $N$  атомів діапазону частот  $\omega \div \omega + d\omega$ , та визначити найбільш імовірне значення частоти і енергії фонона за температури, що дорівнює  $\frac{1}{4} T_D$ , де  $T_D$  – температура Дебая. За якої температури найбільш імовірне значення енергії  $\varepsilon_i$  і частоти  $\omega_i$  відповідатимуть їх максимальним значенням?

**Розв'язок:**

Кількість акустичних фононів з частотою  $\omega$  інтервалу  $\omega \div \omega + d\omega$  відшукаємо як добуток кількості коливань  $dZ(\omega) = Z(\omega)d\omega$ , отриманих у прикладі 3.4, на середню кількість фононів  $n_\phi(\omega)$  в одному квантовому стані, згідно формули Планка

$$n_\phi(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1},$$

тобто

$$dn(\omega) = \frac{V \omega^2 d\omega}{2\pi^2} \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \frac{d\omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1}.$$

Оскільки

$$\frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) = \frac{9N}{\omega_{\max}^3},$$

тому

$$dn(\omega) = 9N \left( \frac{\hbar}{kT_D} \right)^3 \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

і є шукана кількість акустичних фононів з частотою  $\omega$ , що належить інтервалу  $\omega \div \omega + d\omega$ .

Для відшукування найбільш ймовірного значення частоти  $\omega_i$  застосуємо умову екстремальності для відповідної функції статистичного розподілу ймовірностей акустичних фононів за частотами:

$$\frac{d}{d\omega} \left( 9N \left( \frac{\hbar}{kT_D} \right)^3 \frac{\omega^2}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \right) \Big|_{\omega_{\max}} = 0.$$

Тобто

$$\frac{2\omega_{\max}}{e^{\frac{\hbar\omega_{\max}}{kT}} - 1} - \omega_{\max}^2 \frac{\hbar}{kT} \frac{e^{\frac{\hbar\omega_{\max}}{kT}}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega_{\max}}{kT}} - 1 \right)^2} = 0, \text{ або}$$

$$2 - \frac{\hbar\omega_{\max}}{kT} \cdot \frac{e^{\frac{\hbar\omega_{\max}}{kT}}}{e^{\frac{\hbar\omega_{\max}}{kT}} - 1} = 0.$$

Виконаємо перетворення отриманого рівняння за рахунок заміни змінної. Нехай

$$x = \frac{\hbar\omega_{\max}}{kT}, \text{ тоді}$$

$$2 - \frac{xe^x}{e^x - 1} = 0, \text{ або } 2 - x = 2e^{-x}.$$

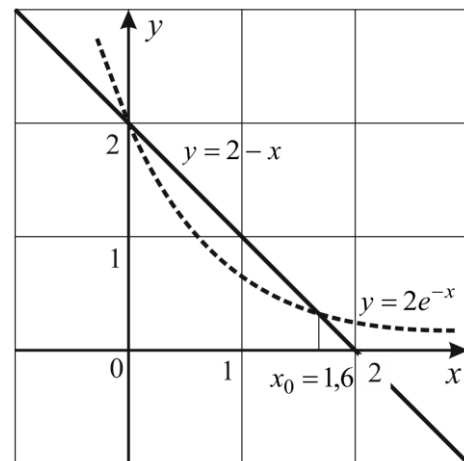
Розв'яжемо це рівняння графічно: корінь рівняння  $x_0 = 1,6$  визначає найбільш ймовірне значення частоти  $\omega_i \approx 1,6 \cdot \frac{kT}{\hbar}$ . Відповідно енергія  $\varepsilon_i = \hbar\omega_i \approx 1,6kT$ .

За умови задачі  $T = \frac{1}{4} T_D$ , тому

$$\omega_i \approx 1,6 \cdot \frac{kT_D}{4\hbar} = 0,4 \frac{kT_D}{\hbar}, \quad \varepsilon_i = 0,4kT_D.$$

Найбільш ймовірні значення  $\varepsilon_i$  і  $\omega_i$  співпадатимуть з їх максимальними значеннями, починаючи з температури, що задовольняє рівності:

$$\omega_i = \omega_{\max}, \text{ або } 1,6 \cdot \frac{kT}{\hbar} = \frac{kT_D}{\hbar}.$$



До прикладу 3.7. Графічний розв'язок рівняння  $2 - x = 2e^{-x}$

Тобто шукана температура  $T = \frac{T_D}{1,6} = 0,625 T_D$ .

**Приклад 3.8.** Відшукати залежність загальної кількості фононів у кристалі, що містить  $N$  атомів, від абсолютної температури  $T$ . Розглянути часткові випадки: а)  $T \gg T_D$ ; б)  $T \ll T_D$ .

**Розв'язок:**

У попередній задачі (приклад 3.6) для ґрат, що складаються з  $N$  атомів ми відшукали розподіл кількості акустичних фононів за частотою  $\omega$ , для інтервалу  $\omega \div \omega + d\omega$  і поданий через температуру Дебая, тобто як

$$dn(\omega) = 9N \left( \frac{\hbar}{kT_D} \right)^3 \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}.$$

Врахуємо, що  $\omega$  змінюється від 0 до  $\omega_{\max} = \frac{kT_D}{\hbar}$ , тоді загальну кількість фононів отримаємо інтегруванням  $dn(\omega)$  за частотою вказаного діапазону:

$$n_f(T) = \int_0^{\omega_{\max}} dn(\omega) = 9N \left( \frac{\hbar}{kT_D} \right)^3 \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}.$$

Виконаємо заміну змінних, нехай  $\frac{\hbar\omega}{kT} = x \Rightarrow \frac{\hbar\omega_{\max}}{kT} = \frac{T_D}{T}$ ;  $d\omega = \frac{kT}{\hbar} dx$ , тоді

$$n_f(T) = \int_0^{\frac{T_D}{T}} dn(\omega) = 9N \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^2 dx}{e^x - 1}.$$

а) За високих температур ( $T \gg T_D$ ) відношення  $\frac{T_D}{T} \ll 1$ , тому  $x \ll 1$  і  $e^x \approx 1 + x$ , тоді:

$$n_f(T) \approx 9N \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^2 dx}{x+1-1} = 9N \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \frac{x^2}{2} \Big|_0^{\frac{T_D}{T}} = \frac{9}{2} N \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \left( \frac{T_D}{T} \right)^2 = \frac{9}{2} N \frac{T}{T_D} \sim T.$$

б) За низьких температур ( $T \ll T_D$ ) відношення  $\frac{T_D}{T} \gg 1$ , тому у граничному випадку  $x \rightarrow \infty$ , тоді:

$$n_f(T) = 9N \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1},$$

де  $\int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \approx 2,405$  – табличний інтеграл (див. додаток 13). Тому

$$n_f(T) = 21,645N \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \sim T^3.$$

**Приклад 3.9.** Використовуючи вираз для внутрішньої енергії кристала

отримати залежність молярної теплоємності твердого тіла від температури у вигляді:

$$C_V^{\text{моль}} = 9R \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}.$$

**Розв'язок:**

Згідно формули (8) коротких теоретичних відомостей на початку теми, середня енергія  $\bar{E}$  теплових коливань кристалічних ґрат, з розрахунку на 1 моль речовини у наближенні теорії Дебая, як функція температури описується формулою:

$$\bar{E} = \frac{9}{8} RT_D \left[ 1 + 8 \left( \frac{T}{T_D} \right)^4 \int_0^{T/T_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right], \text{ де } x = \frac{\hbar\omega}{kT} \text{ і } T_D = \frac{\hbar\omega_{\text{max}}}{k}.$$

Вона нам дасть можливість відшукати молярну теплоємність кристалу у моделі фононного газу як

$$C_V^{\text{моль}} = (\partial \bar{E} / \partial T)_V.$$

Виконаємо заміну змінних у формулі для внутрішньої енергії фононного газу:

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{9}{8} RT_D \left[ 1 + 8 \left( \frac{T}{T_D} \right)^4 \int_0^{\omega_{\text{max}}} \frac{(\hbar\omega/kT)^3 d(\hbar\omega/kT)}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right] = \\ &= \frac{9}{8} RT_D \left[ 1 + 8 \left( \frac{T}{T_D} \right)^4 \frac{\hbar^4}{k^4 T^4} \int_0^{\omega_{\text{max}}} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right] = \frac{9}{8} RT_D \left[ 1 + 8 \left( \frac{\hbar}{kT_D} \right)^4 \int_0^{\omega_{\text{max}}} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right] \end{aligned}$$

та відшукаємо відповідну похідну:

$$C_V^{\text{моль}} = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = 9R \frac{\hbar^4}{k^4 T_D^3} \frac{\partial}{\partial T} \left( \int_0^{\omega_{\text{max}}} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right) = 9R \frac{\hbar^4}{k^4 T_D^3} \int_0^{\omega_{\text{max}}} \frac{\hbar\omega}{kT^2} \frac{\omega^3 e^{\hbar\omega/kT} d\omega}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2},$$

або

$$C_V^{\text{моль}} = 9R \frac{\hbar^5}{k^5 T_D^3 T^2} \int_0^{\omega_{\text{max}}} \frac{\omega^4 e^{\hbar\omega/kT} d\omega}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2}.$$

Виконаємо обернену заміну змінних і отримаємо шуканий результат:

$$C_V^{\text{моль}} = 9R \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}.$$

**Приклад 3.10.** Визначити температуру Дебая та максимальну енергію фонона для срібла (Ag), якщо відомо, що при температурі  $T = 65$  К молярна теплоємність срібла  $C_V = 15$  Дж/моль·К.

**Розв'язок:**

Згідно теорії Дебая молярна теплоємність кристалу є теплоємністю фононного газу (дивись попередній приклад 3.9) і визначається як

$$C_V^{\text{моль}} = 9R \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}, \text{ або } C_V^{\text{моль}} = 3R \cdot f_D \left( \frac{T_D}{T} \right),$$

де  $f_D \left( \frac{T_D}{T} \right) = 3 \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}$  – функція Дебая, яка протабульована

(додаток 8). За умови задачі  $C_V = 15$  Дж/моль·К, а газова стала  $R = 8,314$  Дж/моль·К, тому

$$\frac{C_V}{3R} = \frac{15}{3 \cdot 8,314} \approx 0,6.$$

Згідно табличних даних (додаток 8),  $f_D \left( \frac{T_D}{T} \right) \approx 0,6 \Rightarrow \frac{T_D}{T} \approx 3,4$ , отже,

$$T_D = 3,4 \cdot T = 3,4 \cdot 65 = 220 \text{ К}.$$

А відповідна максимальна енергія фонона для срібла:

$$\varepsilon_{\text{max}} = \hbar \omega_{\text{max}} = kT_D \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} \cdot 220 \text{ К} = 3,04 \cdot 10^{-21} \text{ Дж} \approx 1,89 \cdot 10^{-2} \text{ eВ}.$$

### Задачі для самостійного розв'язку

**3.1.** Отримати диференціальне рівняння малих коливань для нескінчених ґрат з однакових атомів масою  $M$ , використовуючи спрощену модель, в якій всі атоми зміщуються лише вздовж вісі  $y$ .

$$\text{Відповідь: } M \ddot{y}(\vec{n}) = - \sum_{\vec{n}'} \alpha(\vec{n} - \vec{n}') [y(\vec{n}) - y(\vec{n}')].$$

**3.2.** Використовуючи модель кристалічних ґрат, описану у попередній задачі, отримати для неї закон дисперсії, тобто функціональний зв'язок між циклічною частотою  $\omega$  і хвильовим вектором  $\vec{q}$ .

$$\text{Відповідь: } \omega^2 = \frac{1}{M} \sum_{\vec{n}} \alpha(\vec{n}) [\cos \vec{q} \vec{r}(\vec{n}) - 1].$$

**3.3.** Враховуючи взаємодію найближчих сусідів і результат попередньої задачі, отримати закон дисперсії для простих кубічних ґрат зі сталою  $a$ . Розглянути випадок довгохвильових коливань, коли  $qa \ll 1$ .

$$\text{Відповідь: } \omega^2 = \frac{2}{3} \frac{\alpha_0}{M} \frac{a^2}{4} (q_x^2 + q_y^2 + q_z^2) = \frac{\alpha_0 a^2}{6M} q^2, \text{ або } \omega = sq, \text{ де } s = a \sqrt{\frac{\alpha_0}{6M}};$$

$\alpha_0$  – силова константа з  $\vec{n} = 0$ .

**3.4.** Відшукати диференціальне рівняння малих коливань і закон дисперсії для плоских квадратних ґрат, в яких маса атомів однакова і вони зміщуються у напрямку, перпендикулярному площині ґрат. Вважати, що основний внесок в енергію взаємодії вносять найближчі сусіди.

$$\text{Відповідь: } \omega^2 = \frac{\alpha_0}{M} \left( \sin^2 \frac{q_1 a}{2} + \sin^2 \frac{q_2 a}{2} \right), \text{ де } a \text{ – стала ґрат, } \alpha_0 \text{ – силова}$$

константа з  $\vec{n} = 0$ ,  $q_1$  і  $q_2$  – проекції вектора  $\vec{q}$  на одиничні орти  $\vec{i}$  і  $\vec{j}$ .

**3.5.** Відшукати максимальну частоту  $\omega_{\max}$  теплових коливань кристалу срібла (Ag) у моделі Дебая, якщо відомо, що молярна теплоємність  $C_V$  срібла за температури  $T = 20$  К дорівнює  $1,7$  Дж/(моль К).

**Відповідь:**  $\omega_{\max} \approx 2,75 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ .

**3.6.** Оцінити максимальне значення енергії і квазіімпульсу фонона алюмінію (Al), якщо температура Дебая  $T_D = 374$  К і густину  $\rho = 2,7$  г/см<sup>3</sup> молярна маса  $\mu = 26,98$  г/моль. Врахувати, що у алюмінію кубічні гранецентричні ґрати.

**Відповідь:**  $\varepsilon_{\max} \approx 3,25 \cdot 10^{-2} \text{ eВ}$ ,  $p_{\max} \approx 10^{-24} \frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{с}}$ .

**3.7.** Для нагрівання срібла масою  $m = 10$  г від  $10$  К до  $20$  К було витрачено  $Q = 0,71$  Дж тепла. Визначити характеристичну температуру Дебая  $T_D$  для срібла, за умови, що  $T \ll T_D$ .

**Відповідь:**  $T_D = 267$  К.

**3.8.** Період  $d$  ґрат одновимірного кристала дорівнює  $0,3$  нм. Відшукати максимальну енергію  $\varepsilon_{\max}$  фононів, якщо усереднена швидкість звуку в кристалі дорівнює  $v = 5$  км/с.

**Відповідь:**  $\varepsilon_{\max} = 5,5 \cdot 10^{-21}$  Дж.

**3.9.** Визначити усереднену швидкість звуку у кристалі, характеристична температура якого  $T_D = 300$  К. Міжатомна відстань  $d$  у кристалі дорівнює  $0,25$  нм.

**Відповідь:**  $v = 3167$  м/с.

**3.10.** З таблиці, в якій вказані наближені значення температури Дебая для лужних металів, видно, що  $T_D$  спадає зі збільшенням атомного номера. Показати, що наведені дані в основному погоджуються з теорією Дебая.

Метал	Li	Na	K	Rb	Cs
$T_D$ , К	400	160	100	65	55

**Відповідь:** обґрунтуйте.

**3.11.** Припускаючи, що швидкості поширення поперечних і поздовжніх коливань не залежать від частоти, однакові та дорівнюють  $v$ , відшукати для двовимірного кристалу – квадратних ґрат, що містять  $N$  однакових атомів, площею  $S$  кількість коливань в інтервалі частот  $\omega - \omega + d\omega$  і характеристичну температуру  $T_D$ .

**Відповідь:**  $\omega_{\max} = 2v \left( \pi \frac{N}{S} \right)^{1/2}$ ;  $T_D = \frac{2\hbar v}{k} \left( \pi \frac{N}{S} \right)^{1/2}$ .

**3.12.** Оцінити температуру Дебая для двовимірного кристала, що містить  $10^{14}$  атомів/см<sup>2</sup>, вважаючи швидкість теплових коливань  $\sim 10^6$  см/с.

**Відповідь:**  $T_D = \frac{2\hbar v}{k} \left( \pi \frac{N}{S} \right)^{1/2} \approx 3 \cdot 10^2$  К.



**3.13.** Наближено визначити швидкість звуку в алмазі, знаючи, що температура Дебая  $T_D = 1860$  К, грати кубічні зі сталюю  $a = 1,54 \cdot 10^{-10}$  м.

**Відповідь:** 
$$v = \frac{kT_D a}{\hbar(6\pi^2 v)^{1/3}} = 1,2 \cdot 10^4 \text{ м/с.}$$

**3.14.** Відшукати вираз для температурної залежності внутрішньої енергії кристалічних ґрат з урахуванням енергії нульових коливань. Розглянути граничні випадки  $T \gg T_D$  і  $T \ll T_D$ .

**Відповідь:** за умови  $T \gg T_D$ ,  $E = E_0 + 3NkT$ ,  $E \sim T$ ; коли  $T \ll T_D$

$$E = E_0 + \frac{3\pi^4}{5} NkT \left( \frac{T}{T_D} \right)^3, E \sim T^4.$$

**3.15.** Використовуючи результат, отриманий у попередній задачі, обчислити відношення  $E/E_0$ , де  $E$  – енергія ґрат за температури Дебая,  $E_0$  – енергія нульових коливань. Також відшукати зміну енергії ґрат германію Ge, кількість речовини якого дорівнює 1 моль, під час нагрівання від  $T = 1/3 T_D$  до температури Дебая. Температуру Дебая Ge покласти рівною 365 К.

**Відповідь:**  $\frac{E}{E_0} = 2,8$ ;  $(\Delta E)_v = 1,74 \cdot RT_D$ ;  $(\Delta E)_{v}^{Ge} \approx 5,3 \cdot 10^3$  Дж/моль.

**3.16.** Відшукати температурну залежність теплоємності кристалічних ґрат твердих тіл, що мають двовимірну структуру. Розглянути випадок  $T \ll T_D$ .

**Відповідь:** 
$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{v,N} = 6Nk \int_0^{v_{\max}} \frac{e^{\frac{hv}{kT}}}{\left( e^{\frac{hv}{kT}} - 1 \right)^2} \left( \frac{hv}{kT} \right)^2 \frac{v dv}{v_{\max}^2} = 6Nk \left( \frac{T}{T_D} \right)^2 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx,$$

де  $x = \frac{hv}{kT}$ ,  $T_D = \frac{hv_{\max}}{k}$ ; коли  $T \ll T_D$ ,  $C_V \approx 6Nk \left( \frac{T}{T_D} \right)^2 \int_0^{\infty} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$ .

**3.17.** Відшукати енергію одновимірного кристалу – лінійного ланцюжка довжиною  $L$ , що складається з  $N$  однакових атомів.

**Відповідь:**  $E = \frac{1}{4} NkT_D + NkT$ ,  $E \sim T$ .

**3.18.** Показати, що теплоємність одновимірних ґрат з однакових атомів, в наближенні Дебая, в області низьких температур ( $T \ll T_D$ ), є прямопропорційною температурі.

**Відповідь:** 
$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2}{3T_D} NkT.$$

**3.19.** На основі законів термодинаміки показати, що різниця питомих теплоємностей твердих тіл виражається формулою:

$$c_p - c_V = \frac{9\alpha_T^2 T}{\rho\beta_T}$$

де  $\alpha_T$  – температурний коефіцієнт лінійного розширення,  $\rho$  – густина речовини,  $\beta_T$  – коефіцієнт ізотермічного стиску. Оцінити різницю ( $c_p - c_V$ ) для міді (Cu) за кімнатних температур і порівняти її зі значенням  $c_V^{\text{експ}} = 390$  Дж/(кг·К). Для міді  $\alpha_T$  і  $\beta_T$  дорівнюють відповідно  $1,7 \cdot 10^{-5}$  К<sup>-1</sup> та  $10^{-10}$  м<sup>3</sup>/Дж.

**Відповідь:** Для міді  $\alpha_T = 1,7 \cdot 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>,  $\beta_T = 10^{-10}$  м<sup>3</sup>/Дж,  $\rho = 8,9$  г/см<sup>3</sup> і  $c_p - c_V = 0,95$  Дж/(кг·К)  $\ll c_V^{\text{експ}}$ .

**3.20.** Відшукати температурну залежність середньоквадратичного відхилу і відносну флуктуацію енергії твердого тіла у наближенні Дебая в області низьких температур.

**Відповідь:**  $(\Delta \bar{E})^2 = \frac{12\pi^4 Nk^2 T^5}{T_D^3},$

$$\delta_E = \frac{\sqrt{(\Delta \bar{E})^2}}{\bar{E}} = \frac{2\sqrt{3N}\pi^2 kT^{\frac{5}{2}}}{T_D^{\frac{3}{2}} \frac{3}{\sqrt{5}} \pi^4 \frac{NkT^4}{T_D^3}} = \left(\frac{20}{3\pi^4}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{T_D}{T}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

**3.21.** Для деякого елемента, що перебуває у кристалічному стані, теплоємність  $C_V$  за сталого об'єму та температури  $T_1 = 373$  К дорівнює 16 Дж/(кг·К). Вважаючи температуру Дебая сталою, відшукати величину  $C_V$  за температури  $T_2 = 173$  К.

*Вказівка.* Використати табличні дані для функції Дебая (додаток 8).

**Відповідь:**  $C_V^{(2)} = 3R \cdot 0,21 = 5,2$  Дж/(моль·К).

**3.22.** Визначити максимальну частоту теплових коливань кристалічних ґрат міді (Cu), у якої за температури 125 К теплоємність  $C_V$  відрізняється від класичного значення на 25 %.

**Відповідь:**  $\omega_{\text{max}} = 4,1 \cdot 10^{13}$  рад/с.

**3.23.** Використовуючи табличні дані для функції Дебая, відшукати молярну теплоємність  $C_V$  алюмінію (Al) за температури 100 К, якщо за температури 280 К вона дорівнює 22,5 Дж/(кг·К).

**Відповідь:**  $C_V = 12,5$  Дж/(моль·К).

**3.24.** Розглядаючи процес розсіювання світла прозорим кристалічним тілом як розсіювання фотонів на фонах, показати, що світло, розсіюване під кутом  $\theta$ , крім незміщеної компоненти, містить дві зміщені лінії з частотами

$\omega_{1,2} = \omega \left( 1 \pm 2 \frac{v}{c} \sin \frac{\theta}{2} \right)$ , де  $\omega$  – частота падаючого світла,  $v$  – швидкість звуку,  $c$  – швидкість світла в даній речовині.

**Вказівка.** Використати закони збереження енергії й імпульсу, вважаючи вектор зворотних ґрат рівним нулю.

**Відповідь:** обґрунтувати.

#### 4. Зонна теорія твердих тіл

Багатоелектронна задача для кристалу за допомогою методу Хартрі-Фока зводиться до одноелектронної: за допомогою введення самоузгодженого поля система взаємодіючих частинок замінюється системою не взаємодіючих. Тоді рівняння Шредінґера для атома розщеплюється на  $zN$  ( $z$  – порядковий номер елемента в таблиці Менделєєва,  $N$  – кількість електронів в атомі) незалежних рівнянь для одного електрона і мають наступний вигляд:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_k^2 + V(\vec{r}) \right] \psi_k(\vec{r}) = E_k \psi_k(\vec{r}), \quad (1)$$

де  $m_e$  – маса,  $E_k$  – енергія  $k$ -го електрона з хвильовим вектором  $\vec{q}$ ,  $V(\vec{r})$  – потенціальна енергія, яка володіє властивістю періодичності кристалічних ґрат, що утворюються з відповідних атомів, тобто  $V(\vec{r} + \vec{l}) = V(\vec{r})$ .

Хвильовою функцією електрона є періодична функція Блоха:

$$\psi_k(\vec{r}) = \Theta_k(\vec{r}) e^{i(\vec{q}, \vec{r})}, \quad \Theta_k(\vec{r} + \vec{l}) = \Theta_k(\vec{r}), \quad (2)$$

періодичність якої пов'язана із періодичністю її амплітуди  $\Theta_k(\vec{r})$ .

У кристалі скінчених розмірів хвильова функція задовольняє умовам циклічності Борна-Кармана:

$$\psi_k(\vec{r}) = \psi_k(\vec{r} + N_1 \vec{a}_1) = \psi_k(\vec{r} + N_2 \vec{a}_2) = \psi_k(\vec{r} + N_3 \vec{a}_3), \quad (3)$$

де  $N_1 \cdot N_2 \cdot N_3 = N$  – загальна кількість елементарних комірок,  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  – основні вектори трансляцій, що є сталими ґрат кристалу. Хвильовий вектор  $\vec{q}$  можна подати як:

$$\vec{q} = \frac{2\pi n_1}{N_1} \vec{b}_1 = \frac{2\pi n_2}{N_2} \vec{b}_2 = \frac{2\pi n_3}{N_3} \vec{b}_3, \quad (4)$$

де  $n_1, n_2, n_3$  – цілі числа;  $\vec{b}_1 = \frac{1}{V_0} [\vec{a}_2, \vec{a}_3]$ ,  $\vec{b}_2 = \frac{1}{V_0} [\vec{a}_3, \vec{a}_1]$ ,  $\vec{b}_3 = \frac{1}{V_0} [\vec{a}_1, \vec{a}_2]$  – основні вектори обернених ґрат,  $V_0 = (\vec{a}_1 [\vec{a}_2, \vec{a}_3])$  – об'єм елементарної комірки. На один хвильовий вектор  $\vec{q}$  в  $\vec{q}$ -просторі припадає об'єм

$$V_1 = \frac{(2\pi)^3}{N} (\vec{b}_1 [\vec{b}_2, \vec{b}_3]). \quad (5)$$

Всі нееквівалентні хвильові вектори  $\vec{q}$  належать до першої зони Брілюєна:

$$-\pi < (\vec{q}, \vec{a}_i) < +\pi, \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (6)$$

Залежність енергії електрона у періодичному полі від хвильового вектора (у межах першої зони Брілюена) не є однозначною функцією, а утворюється з множини областей  $E_n(\vec{q})$ , де  $n$  – номер дозволеної зони енергії. У такий спосіб, енергетичний спектр електрона, що рухається у періодичному полі кристалу, має зонну структуру.

Так, у електрона, що рухається в одновимірному кристалі (модель Кроніга-Пенні, рис. 5.4) з потенціальною енергією

$$V(x + nc) = V(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a; \\ V_0, & a < x < c, \end{cases} \quad (7)$$

де  $a + b = c$  – період одновимірних ґрат,  $a$  – ширина потенціальної ями,  $b$  – ширина потенціального бар'єру, рівняння енергетичного спектра, за умови що  $E < V_0$ , матиме вигляд, згідно (5.16):

$$\frac{\gamma^2 - \beta^2}{2\beta\gamma} \operatorname{sh}\gamma b \sin \beta a + \operatorname{ch}\gamma b \cos \beta a = \cos(q(a + b)), \quad (8)$$

де  $\gamma^2 = \frac{2m_e}{\hbar^2}(V_0 - E)$ ,  $\beta^2 = \frac{2m_e}{\hbar^2}E$ . Графічний розв'язок цього рівняння для граничного випадку, коли  $b \rightarrow 0, V_0 \rightarrow \infty$  так, що прозорість потенціальних бар'єрів не змінюється, тобто  $bV_0 = \text{const}$  і прозорість бар'єру

$$P = \frac{\gamma^2 ab}{2} = \frac{m_e ab V_0}{\hbar^2} = \frac{3\pi}{2},$$
 зображено на рис. 5.7.

У наближенні слабкого зв'язку, на засадах теорії збурень, у тому випадку коли періодичний потенціал  $V(\vec{r})$  можна вважати малим збуренням для вільного руху електрона, енергію із точністю до членів другого порядку малості, можна подати як

$$E_{\vec{q}} = E_{\vec{q}}^{(0)} + V_{\vec{q}, \vec{q}} + \sum_{\vec{q}_1 \neq \vec{q}} \frac{|V_{\vec{q}_1, \vec{q}}|^2}{E_{\vec{q}}^{(0)} - E_{\vec{q}_1}^{(0)}}, \quad (9)$$

де  $V_{\vec{q}_1, \vec{q}} = \int_{\vec{r}} \psi_{\vec{q}_1}^{*(0)} \hat{V} \psi_{\vec{q}}^{(0)} d\vec{r}$  – матричний елемент оператора збурень  $\hat{V} = V(\vec{r})$ ;

$E_{\vec{q}}^{(0)} = \frac{\hbar^2 q^2}{2m_e}$ ,  $\psi_{\vec{q}}^{(0)} = (2\pi)^{-3/2} e^{i(\vec{q}, \vec{r})}$  – енергія і хвильова функція вільного електрона відповідно.

Поблизу меж зони Брілюена періодичний потенціал кристалічних ґрат зумовлює розщеплення енергетичних рівнів:

$$E_{\vec{q}} = \frac{1}{2} \left( E_{\vec{q}}^{(0)} + E_{\vec{q}+\vec{q}^{-1}}^{(0)} \right) + V_{\vec{q}, \vec{q}} \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left( E_{\vec{q}}^{(0)} - E_{\vec{q}+\vec{q}^{-1}}^{(0)} \right)^2 + |V_{\vec{q}+\vec{q}^{-1}, \vec{q}}|^2}, \quad (10)$$

де  $\vec{q}^{-1}$  – хвильовий вектор обернених ґрат.

Для електронів на глибоких енергетичних рівнях атомів краще наближення дає метод сильного зв'язку. У цьому випадку хвильова функція

електрона у періодичному полі кристалу подається як сума:

$$\psi_{\vec{q}n}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{l}} e^{i(\vec{q}, \vec{l})} \psi_n(\vec{r} - \vec{l}), \quad (11)$$

де  $N$  – кількість вузлів ґрат,  $\psi_n(\vec{r} - \vec{l})$  – сильно локалізована хвильова функція електрона в  $n$ -у стані атому, центр якого співпадає з вузлом кристалічних ґрат і визначається вектором ґрат  $\vec{l}$ .

Енергія електрона в наближенні сильного зв'язку розраховується за формулою

$$E_n(\vec{q}) = \sum_{\vec{h}} e^{i(\vec{q}, \vec{h})} E_n(\vec{h}), \quad (12)$$

де  $\vec{h} = \vec{l} - \vec{l}_1$ , а  $E_n(\vec{h})$  – інтеграл перекриття, який визначається як

$$E_n(\vec{h}) = \int_{\vec{r}} \psi_n^*(\vec{r} + \vec{h}) \hat{H} \psi_n(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (13)$$

Проста енергетична зона, що утворюється з невідродженого атомного  $s$ - рівня, містить  $N$  енергетичних рівнів і відповідно  $2N$  квантових станів. Отже, така зона може вмістити не більше ніж  $2(l+1)N$  електронів, де  $l$  – орбітальне квантове число.

Рух електрона у кристалі біля дна і стелі енергетичних зон у зовнішньому полі, діє на нього із силою  $\vec{F}$  і описується рівняннями

$$\frac{dv_i}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_j \frac{\partial^2 E_n(\vec{q})}{\partial q_i \partial q_j} F_j; \quad i, j = x, y, z, \quad (14)$$

де  $v_i$  – проекція вектора групової швидкості на відповідні вісі координат, коефіцієнти

$$\frac{1}{m_{\text{эф}ij}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\vec{q})}{\partial q_i \partial q_j} \quad (15)$$

є компонентами тензора другого рангу, який називають тензором оберненої ефективної маси.

## Приклади розв'язку задач

**Приклад 4.1.** В одиниці об'єму кристалу, який має прості кристалічні ґрати, міститься  $n$  атомів, а кожен атом має  $z$  валентних електронів. Отримати вираз для радіуса сфери Фермі в наближенні вільних електронів.

### Розв'язок:

В наближенні вільних електронів власні значення енергії електрона визначаються за формулою:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e} (q_x^2 + q_y^2 + q_z^2),$$

де  $q_x = \frac{2\pi}{L} n_1$ ,  $q_y = \frac{2\pi}{L} n_2$ ,  $q_z = \frac{2\pi}{L} n_3$ ;  $L$  – довжина ребра кристалу, який має

прості кубічні ґрати;  $n_1, n_2, n_3$  – цілі числа. Представляючи в  $\vec{q}$ -просторі дозволені енергетичні стани системою комірок об'єму  $\Delta q_x \Delta q_y \Delta q_z = (2\pi/L)^3$ , отримаємо їх кількість, що міститься в одиниці об'єму  $\vec{q}$ -простору

$$2 \cdot \frac{1}{(2\pi/L)^3} = \frac{L^3}{4\pi^3},$$

множник 2 в лівій частині співвідношення з'являється за рахунок урахування двох можливих орієнтацій спіна електрона.

Сферична поверхня Фермі радіусом  $q_F$  охоплює в  $\vec{q}$ -просторі комірки, які містять  $zN$  електронів, тобто

$$\frac{4}{3} \pi q_F^3 \cdot \frac{L^3}{4\pi^3} = zN,$$

де  $N$  – кількість атомів в кристалі. Звідси радіус сфери Фермі в наближенні вільних електронів:

$$q_F = \left( \frac{3N}{L^3} z\pi^2 \right)^{1/3} = (3nz\pi^2)^{1/3},$$

де  $nz$  – концентрація вільних електронів в кристалі.

**Приклад 4.2.** Перетворити рівняння (8) для енергетичного спектру електрона у моделі Кроніґа-Пенні до вигляду

$$\frac{P}{\beta a} \sin \beta a + \cos \beta a = \cos qa$$

для граничного випадку, коли висота потенціального бар'єру  $V_0 \rightarrow \infty$  та ширина бар'єру  $b \rightarrow 0$  таким чином, що прозорість бар'єру  $P = \frac{m_e ab V_0}{\hbar^2}$  є величиною сталою. Оцінити величину енергії електрона біля стелі енергетичних зон, приймаючи сталу ґрат  $a = 4 \cdot 10^{-10}$  м.

**Розв'язок:**

Згідно формули (8) енергетичний спектр електрона у періодичному полі одновимірного кристалу моделі Кроніґа-Пенні шукають з рівняння:

$$\frac{\gamma^2 - \beta^2}{2\beta\gamma} \operatorname{sh}\gamma b \sin \beta a + \operatorname{ch}\gamma b \cos \beta a = \cos(q(a+b)),$$

де  $\gamma^2 = \frac{2m_e}{\hbar^2}(V_0 - E)$ ,  $\beta^2 = \frac{2m_e}{\hbar^2}E$ .

Врахуємо, що для граничного випадку, коли  $b \rightarrow 0, V_0 \rightarrow \infty$  і прозорість бар'єру  $P = \frac{m_e ab V_0}{\hbar^2}$  не змінюється впливає, що  $bV_0 = \text{const}$ . Тоді,

$$a+b \rightarrow a, \quad \gamma = \sqrt{\frac{2m_e(V_0 - E)}{\hbar^2}} \rightarrow \infty, \quad \frac{\beta}{\gamma} \rightarrow 0, \quad \gamma b \rightarrow \sqrt{\frac{2m_e V_0 b}{\hbar^2}} \sqrt{b} \rightarrow 0;$$

$$\operatorname{ch}\gamma b = \frac{e^{\gamma b} + e^{-\gamma b}}{2} \rightarrow 1, \operatorname{sh}\gamma b = \frac{e^{\gamma b} - e^{-\gamma b}}{2} \approx \frac{(1 + \gamma b) - (1 - \gamma b)}{2} = \gamma b,$$

$$\frac{\gamma^2 - \beta^2}{2\beta\gamma} \operatorname{sh}\gamma b \approx \frac{\gamma^2 - \beta^2}{2\beta\gamma} \gamma b = (\gamma^2 - \beta^2) \frac{b}{2\beta} = \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} (V_0 - E) - \frac{2m_e}{\hbar^2} E \right) \frac{b}{2\beta} = \frac{m_e V_0 b}{\hbar^2 \beta}.$$

Тому за використаних наближень перетворюємо рівняння (8) до вигляду:

$$\frac{P}{\beta a} \sin \beta a + \cos \beta a = \cos qa.$$

На рис. 5.7. представлено графічний розв'язок цього рівняння для  $P = 3\pi/2$ . З рисунку видно, що дозволені значення енергії електрона біля стелі енергетичних зон визначаються співвідношенням  $\beta^2 a^2 = (\pi n)^2$ , де  $n^2 = 1, 2, 3, \dots$ ;  $n$  – номер зони. Враховуючи, що  $\beta^2 = \frac{2m_e}{\hbar^2} E$ , отримуємо відповідний дискретний спектр енергій:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m_e a^2}; \quad E_n (a = 4 \cdot 10^{-10} \text{ м}) \approx 2,35 n^2 \text{ eВ.}$$

**Приклад 4.3.** З умови попередньої задачі, вважаючи  $P \gg 1$  (проміжний випадок між дуже сильним та дуже слабким зв'язком електронів з атомами), отримати закон дисперсії для електронів в енергетичній зоні з номером  $n$ .

**Розв'язок:**

Дозволені значення  $\alpha a$  в енергетичних зонах (див. мал.1) представимо сумою  $\beta a = \pi n + \delta$ , де  $\delta \ll 1$ ,  $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ . Тоді

$$\sin \beta a = \sin(\pi n + \delta) = \sin \pi n \cos \delta + \sin \delta \cos \pi n = (-1)^n \sin \delta \approx (-1)^n \delta;$$

$$\cos \beta a \approx \cos \pi n = (-1)^n,$$

і рівняння

$$\frac{P}{\beta a} \sin \beta a + \cos \beta a = \cos qa$$

перетворюється до вигляду

$$(-1)^n \delta \frac{P}{\pi} + (-1)^n = \cos qa.$$

З якого знаходимо

$$\delta = \frac{n\pi}{P} [(-1)^n \cos qa - 1].$$

Отже, дозволені значення  $\beta a$  можна подати як

$$\beta a = \pi n \left[ 1 + (-1)^n \frac{1}{P} \cos qa - \frac{1}{P} \right].$$

Приймаючи до уваги, що  $\beta = \sqrt{\frac{2m_e E}{\hbar^2}}$  і, вважаючи що  $P \gg 1$ , отримаємо закон дисперсії:

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2m_e a^2} \left\{ 1 + (-1)^n \frac{1}{P} \cos qa - \frac{1}{P} \right\}^2 \approx \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2m_e a^2} \left[ 1 - \frac{2}{P} + (-1)^n \frac{2}{P} \cos qa \right].$$

**Приклад 4.4.** Використовуючи результати попередньої задачі, отримати вираз для ширини забороненої зони, що розміщена між дозволеними енергетичними зонами  $n$  та  $(n+1)$ .

**Розв'язок:**

Отриманий закон дисперсії попередньої задачі

$$E_n \approx \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2m_e a^2} \left[ 1 - \frac{2}{P} + (-1)^n \frac{2}{P} \cos qa \right].$$

Ширина забороненої зони  $E_g = E_{n+1} - E_n$ , тому

$$E_g = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e a^2} \left\{ (n+1)^2 \left[ 1 - \frac{2}{P} + (-1)^{n+1} \frac{2}{P} \cos qa \right] - n^2 \left[ 1 - \frac{2}{P} + (-1)^n \frac{2}{P} \cos qa \right] \right\}.$$

Якщо прийняти коефіцієнт біля  $n^2$  рівним одиниці, тобто

$$1 = 1 - \frac{2}{P} + (-1)^n \frac{2}{P} \cos qa, \text{ або } \frac{2}{P} = (-1)^n \frac{2}{P} \cos qa,$$

а також

$$(-1)^{n+1} \frac{2}{P} \cos qa = (-1)(-1)^n \frac{2}{P} \cos qa,$$

тоді

$$E_g = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e a^2} \left\{ (n+1)^2 \left[ 1 - \frac{2}{P} + -\frac{2}{P} \right] - n^2 \right\} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e a^2} \left\{ (n+1)^2 \left[ 1 - \frac{4}{P} \right] - n^2 \right\}.$$

**Приклад 4.5.** За допомогою виразу для ширини забороненої зони, отриманого в попередній задачі, показати, що із зростанням номера  $n$  енергетичної зони ширина забороненої зони між сусідніми  $n$  та  $(n+1)$  зонами зменшується (прозорість бар'єру  $P$  обрати рівною 10).

**Розв'язок:**

З попередньої задачі ширина забороненої зони для енергетичних рівнів  $n$  та  $(n+1)$  становить:

$$E_g = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e a^2} \left\{ (n+1)^2 \left[ 1 - \frac{4}{P} \right] - n^2 \right\}.$$

Нехай,  $A = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e a^2}$ , тоді вираз для  $E_g$  спрощується за представленням:

$$E_g^{n+1,n} = A \left\{ (n+1)^2 \left[ 1 - \frac{4}{P} \right] - n^2 \right\}.$$

Тоді із зростанням номеру енергетичної зони на одиницю, ширина забороненої зони для енергетичних рівнів  $(n+1)$  та  $(n+2)$  буде рівною:



$$E_g^{n+2,n+1} = A \left\{ (n+2)^2 \left[ 1 - \frac{4}{P} \right] - (n+1)^2 \right\}.$$

За умови  $P = 10$ , тоді відповідно  $1 - \frac{4}{P} = 1 - \frac{4}{10} = 1 - 0,4 = 0,6$ , тому різниця між рівнями  $E_g^{n+1,n}$  і  $E_g^{n+2,n+1}$ , дорівнюватиме

$$\Delta E_g = E_g^{n+1,n} - E_g^{n+2,n+1} = A \left\{ 0,6(n+1)^2 - n^2 - 0,6(n+2)^2 + (n+1)^2 \right\} = A \cdot 0,8(n-1) > 0,$$

за умови, що  $n > 1$ .

### Задачі для самостійного розв'язку

**4.1.** За допомогою хвильового рівняння Шредінгера відшукати енергетичний спектр електрона, що рухається в одновимірному кристалі, періодичне поле якого уявляється потенціальною «гребінкою» Дірака:

$$V(x) = \frac{\hbar^2 P}{m_e a} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x + na), \quad \delta(x) = \begin{cases} 0, & x \neq 0, \\ \infty, & x = 0, \end{cases}$$

де  $a$  – відстань між бар'єрами, відношення  $\frac{\hbar^2 P}{m_e a}$  відповідає площі потенціального бар'єру.

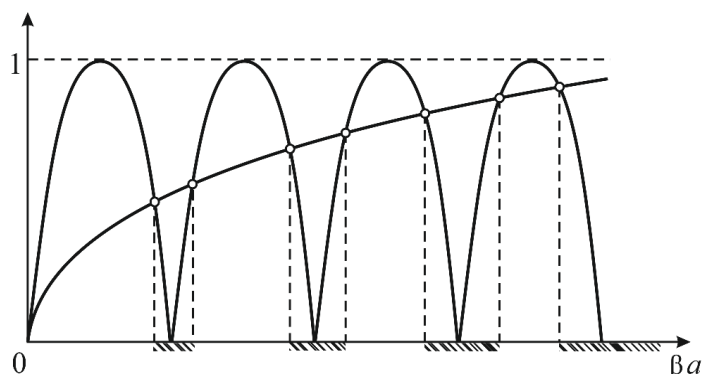
**Відповідь:** Енергетичний спектр електронів шукають з трансцендентного рівняння

$$\cos qa = \cos \beta a + \frac{P}{\beta a} \sin \beta a,$$

де  $\beta = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E}$ . Дозволені значення  $\beta$ , а отже, і зони дозволених значень енергії визначаються нерівністю

$$\left| \cos \beta a + \frac{P}{\beta a} \sin \beta a \right| \leq 1, \quad \text{або} \quad \left| \cos \left( \beta a - \arctg \frac{P}{\beta a} \right) \right| \leq \frac{1}{\sqrt{1 + (P/\beta a)^2}}.$$

Цю нерівність розв'язують графічно. Точки перетину кривих, аналітичне зображення яких – це ліва і права частини нерівності, позначені крапками, а інтервали значень  $\beta a$ , яким задовольняє нерівність, тобто дозволені енергетичні зони, позначені на вісі абсцис штриховкою.



До задачі 4.1.

**4.2.** За допомогою рівняння для енергетичного спектру, отриманого у попередній задачі, відшукати рівняння для мінімальних значень енергії

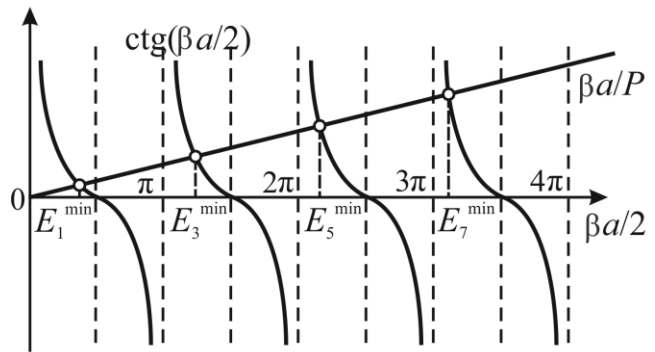
електрона у дозволених зонах.

**Відповідь:**  $\operatorname{ctg} \frac{\beta a}{2} = \frac{\beta a}{P}$  – для енергетичних зон з непарними номерами;

$\operatorname{tg} \frac{\beta a}{2} = -\frac{\beta a}{P}$  – для парних енергетичних зон. Обидва рівняння розв'язують графічно.

Так, наприклад, на рисунку абсиси точок перетину графіків  $\operatorname{ctg} \frac{\beta a}{2}$  і прямої  $\frac{\beta a}{P}$  (за умови заданої величини прозорості бар'єру  $P$ ) визначають  $E_{2n+1}^{\min}$ , де

$$\beta = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E} \text{ і } n = 0, 1, 2, \dots$$



До задачі 4.2.

**4.3.** Отримати рівняння для енергетичного спектру електрона, що рухається в періодичному полі одномірного кристалу, якщо потенціальна енергія апроксимується рядом прямокутних потенціальних ям та бар'єрів, що чергуються (модель Кроніга-Пенні):

$$V(x + nc) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a, \\ V_0, & a < x < c, \end{cases}$$

де  $a$  – ширина ями,  $b$  – ширина бар'єру,  $a + b = c$  – період ґрат,  $n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ; а також вважати, що енергія електрона  $E$  є меншою за висоту потенціального бар'єру  $V_0$ .

**Відповідь:**  $\frac{\gamma^2 - \beta^2}{2\beta\gamma} \operatorname{sh}\gamma b \sin \beta a + \operatorname{ch}\gamma b \cos \beta a = \cos(q(a + b))$ ,

де  $\gamma^2 = \frac{2m_e}{\hbar^2} (V_0 - E)$ ,  $\beta^2 = \frac{2m_e}{\hbar^2} E$ .

**4.4.** Для одновимірного кристалу, в якому періодичне поле для електрона уявляється потенціальною «гребінкою» Дірака (умова постановки задачі 4.1), отримати вираз для ширини  $n$ -ї енергетичної зони, покладаючи прозорість потенціального бар'єру  $P \gg 1$  і сталу кристалічних ґрат рівну  $a$ .

**Відповідь:**  $\Delta E_n = E_n^{\max} - E_n^{\min} = \frac{2\pi^2 \hbar^2 n^2}{P m_e a^2}$ .

**4.5.** Використовуючи наближення майже вільних електронів, відшукати енергетичну щілину на межі зони Брілюена в одномірному кристалі, якщо потенціальна енергія електрона в періодичному полі описується функцією

$$V(x) = V_1 \cos \frac{2\pi x}{a}.$$

**Відповідь:** Періодичне поле кристалу для майже вільних електронів можна уявляти як невелике збурення, оператор збурення якого

$$\hat{V}(x) = V_1 \cos \frac{2\pi}{a} x = \frac{V_1}{2} \left( e^{i\frac{2\pi}{a}x} + e^{-i\frac{2\pi}{a}x} \right).$$

Згідно теорії збурень енергія електрона у другому наближенні дорівнюватиме:

$$E_q = E_q^{(0)} + V_{qq} + \sum_{q_1 \neq q} \frac{|V_{q_1 q}|^2}{E_q^{(0)} - E_{q_1}^{(0)}},$$

де  $E_q^{(0)}$  – енергія вільного електрона, коли  $V = 0$ ;  $V_{qq}$ ,  $V_{q_1 q}$  – матричні елементи оператора збурення.

Ширина енергетичних зон у наближенні майже вільних електронів визначатиметься як

$$E_q = \frac{1}{2} \left( E_q^{(0)} + E_{q+q^{-1}}^{(0)} \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left( E_q^{(0)} - E_{q+q^{-1}}^{(0)} \right)^2 + (V_1/2)^2},$$

де  $q^{-1} = \frac{2\pi}{a}$  – вектор обернених ґрат,  $V_{q, q+q^{-1}} = V_{q+q^{-1}, q} = V_1/2$ ;  $E_q^{(0)} = E_{q+q^{-1}}^{(0)}$  і ширина енергетичної щілини на межі зони Брілюена дорівнює:

$$E_g = E_{q=\frac{\pi}{a}}^{\max} - E_{q=\frac{\pi}{a}}^{\min} = V_1.$$

**4.6.** Показати, що ізоенергетичні поверхні перетинають зони Брілюена під прямим кутом.

**Відповідь:** обґрунтувати.

**4.7.** Показати, що існування розривів в енергетичному спектрі електрона на межах зон Брілюена еквівалентно умові брегівського відбивання електронних хвиль.

**Відповідь:** обґрунтувати.

**4.8.** Показати, що хвильова функція електрона в періодичному полі кристалічних ґрат, записана в наближенні сильного зв'язку у вигляді

$$\Psi_{\vec{q}n}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{q}\vec{l}} \psi_n(\vec{r} - \vec{l}),$$

задовольняє умові Блоха.

**Відповідь:** обґрунтувати.

**4.9.** На основі методу сильного зв'язку показати, що енергія електрона у періодичному полі кристала описується формулою (12), що задовольняє умові періодичності  $E_n(\vec{q}) = E_n(\vec{q} - \vec{q}^{-1})$ , де  $\vec{q}^{-1}$  – вектор обернених ґрат. Спростити формулу (12) в наближенні найближчих сусідів.

**Відповідь:**  $E_n(\vec{q}) = E_n(0) + \sum_{\vec{h}_1} e^{i\vec{q}\vec{h}_1} E_n(\vec{h}_1)$ , де  $\vec{h}_1$  – вектори, що з'єднують

даний вузол ґрат з найближчими сусідніми вузлами.

**4.10.** За допомогою методу сильного зв'язку в наближенні найближчих сусідів відшукати закон дисперсії  $E_n = E_n(\vec{q})$  для електронів у кристалі з простими кубічними ґратами і вираз для ширини  $\Delta E_n$  дозволеної енергетичної зони.

**Відповідь:** Закон дисперсії матиме вигляд

$$E_n(\vec{q}) = E_n(0) + E_n(a) \left[ e^{iq_x a} + e^{-iq_x a} + e^{iq_y a} + e^{-iq_y a} + e^{iq_z a} + e^{-iq_z a} \right] = \\ = E_n(0) + 2E_n(a) \left[ \cos q_x a + \cos q_y a + \cos q_z a \right].$$

За умови, що  $-1 \leq \cos q_i a \leq 1$ , ширина енергетичної зони дорівнюватиме:

$$\Delta E_n = E_n^{\max} - E_n^{\min} = 12|E_n(a)|,$$

де  $a$  – стала кубічних ґрат.

**4.11.** На основі результатів отриманих у попередній задачі пояснити розщеплення атомних енергетичних рівнів і утворення енергетичних зон під час зближення атомів. Відшукати максимальну кількість електронів, що містяться у s-зоні (зони, що утворилася в результаті розщеплення s-рівня).

**Відповідь:** s-зона може вмістити  $2N$  електронів.

**4.12.** У наближенні сильного зв'язку відшукати закон дисперсії  $E = E(\vec{q})$  для електронів у s-зоні кристалу з об'ємноцентрованими кубічними (ОЦК) ґратами. Також показати, що біля дна зони ефективна маса ізотропна і додатня.

**Відповідь:**  $E_s(\vec{q}) = E_s(0) - 8\beta^2 + \beta^2 a^2 q^2$ , де  $E_n\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}\right) = -\beta^2$ ;

$$m_{\text{еф}} = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \vec{q}^2}} = \frac{\hbar^2}{2\beta^2 a^2} > 0 \text{ і однакова в усіх напрямках.}$$

**4.13.** За допомогою методу сильного зв'язку в наближенні найближчих сусідів відшукати енергію електронів у зоні, що утворилася з s-рівня, в кристалі з ГЦК ґратами. Показати, що поблизу центру зони Брілюена ізоенергетичні поверхні являють собою сфери.

**Відповідь:**  $E_s(\vec{q}) = E_{s_0} - 12\beta^2 + \beta^2 a^2 (q_x^2 + q_y^2 + q_z^2)$ , де  $E_s\left(\frac{a\sqrt{2}}{2}\right) = -\beta^2$  –

інтеграл перекриття,  $a$  – довжина ребра елементарного куба ґрат,  $E_{s_0}$  – енергія 1s-електрона в ізольованому атомі.

**4.14.** Закон дисперсії для електронів у кристалі з простими кубічними ґратами має вигляд:

$$E_n(\vec{q}) = E_n(0) + 2E_n(a) \left\{ \cos q_x a + \cos q_y a + \cos q_z a \right\},$$

де  $a$  – параметр ґрат;  $E_n(0)$  – енергія електрона в  $n$ -стані ізольованого атома.

Порівняти ефективні маси електронів у центрі та поблизу вершин зон Брілюена. Довести, що групова швидкість електронів на межі зони Брілюена

перетворюється в нуль.

**Відповідь:**  $m_{\text{еф}}^v = -m_{\text{еф}}^c$ ,  $\vec{v}_{\text{гр}} = \frac{1}{\hbar} \text{grad}_{\vec{q}} E_n(\vec{q}) = 0$ .

**4.15.** В однорідному кристалі з параметром  $a$  енергія електрона описується виразом:

$$E(\vec{q}) = \frac{\hbar^2}{m_e a^2} \left( \frac{7}{8} - \cos qa + \frac{1}{8} \cos 2qa \right).$$

Відшукати ефективну масу поблизу дна енергетичної зони:  
 а) розкладаючи  $E(\vec{q})$  за малим параметром  $qa$  до членів другого порядку малості; б) користуючись співвідношеннями для середньої швидкості електрона в кристалі:

$$\vec{v} = \frac{1}{m_{\text{еф}}} \hbar \vec{q} \quad \text{і} \quad \vec{v} = \frac{\partial E(\vec{q})}{\partial(\hbar \vec{q})}.$$

**Відповідь:**  $m_{\text{еф}} = 2m_e$ .

**4.16.** Нижня межа зони провідності вісмуту (Ві) характеризується тензором оберненої ефективної маси:

$$\frac{1}{m_{\text{еф}ij}} = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{vmatrix}.$$

Визначити характер ізоенергетичних поверхонь біля дна зони провідності, якщо відомо, що  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{zz}$  – додатні числа.

**Відповідь:**  $E = \frac{1}{2} \hbar^2 (\alpha_{xx} q_x^2 + \alpha_{yy} q_y^2 + \alpha_{zz} q_z^2)$ , поверхні сталої енергії мають форму еліпсоїдів.

**4.17.** Біля дна зони провідності деякого кристала енергію електрона як функцію компонент хвильового вектора можна подати як  $E = a_x q_x^2 + a_y q_y^2 + a_z q_z^2$ .

1. Відшукати компоненти тензора оберненої ефективної маси та рівняння руху електрона, що відповідає ньютонівським рівнянням  $m_i \frac{dv_i}{dt} = F_i$ ,  $i = x, y, z$ .

2. Показати, що напрямок квазіімпульсу  $\vec{p} = \hbar \vec{q}$  не завжди співпадає з напрямком швидкості  $\vec{v}$  руху електрона в кристалі.

**Відповідь:**  $\frac{1}{m_{\text{еф}ij}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial}{\partial q_i} \frac{\partial E}{\partial q_j} = \frac{1}{\hbar^2} 2a_j \delta_{ij}$ , де  $i = x, y, z$ .

Тензор оберненої ефективної маси

$$\frac{1}{m_{\text{еф}ij}} = \begin{vmatrix} 2a_x/\hbar^2 & 0 & 0 \\ 0 & 2a_y/\hbar^2 & 0 \\ 0 & 0 & 2a_z/\hbar^2 \end{vmatrix}.$$

Рівняння руху мають вигляд:  $\frac{\hbar^2}{2a_i} \frac{dv_i}{dt} = F_i$ , де  $i = x, y, z$  і  $\vec{F}(F_x, F_y, F_z)$  – зовнішня сила, що діє на електрон в кристалі. Електрон характеризується різною ефективною масою:  $m_{\text{еф}1} = \frac{\hbar^2}{2a_x}$ ,  $m_{\text{еф}2} = \frac{\hbar^2}{2a_y}$ ,  $m_{\text{еф}2} = \frac{\hbar^2}{2a_z}$  під час руху вздовж осей  $x, y, z$  відповідно.

## 5. Електронна теорія металів

Періодичне поле кристалічних ґрат суттєво впливає на характер енергетичного спектру електронів металу порівняно з енергетичним спектром вільних електронів. Проте для електронів провідності більшості металів можна вважати, що у першому наближенні, справджується ізотропний квадратичний закон дисперсії

$$E(\vec{q}) = \frac{\hbar^2 q^2}{2m_{\text{еф}}}, \quad (1)$$

де  $E(\vec{q})$  – кінетична енергія електрона з хвильовим вектором  $\vec{q}$  і ефективною масою  $m_{\text{еф}}$ .

У відповідності до принципу Паулі кількість заповнених електронами квантових станів з відповідним хвильовим вектором  $\vec{q}$  і проекцією спіна  $s_z$ , дорівнює 0 або 1. Тому рівноважна функція розподілу електронів  $f_F(E_{\vec{q}})$  із заданою проекцією спіна являє собою функцію розподілу Фермі-Дірака

$$f_F(E_{\vec{q}}) = \frac{1}{e^{\frac{E_{\vec{q}} - E_F}{kT}} + 1}, \quad (2)$$

де

$$E_F = E_{F_0} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{E_{F_0}} \right)^2 \right] - \quad (3)$$

хімічний потенціал або енергія Фермі. За абсолютного нуля температур, енергія Фермі  $E_{F_0}$  дорівнює:

$$E_{F_0} = \frac{\hbar^2}{2m_{\text{еф}}} \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}; \quad n = \frac{N}{V}. \quad (4)$$

Внутрішня енергія виродженого електронного газу, в якому міститься  $N$

частинок за температури  $T$ , визначається формулою

$$U = \frac{3}{4} N E_{F_0} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{E_{F_0}} \right)^2 \right]. \quad (5)$$

У зовнішньому електричному полі на тепловий рух електронів накладається дрейфовий рух зі швидкістю  $\vec{v}_d$ , яка визначає густину струму згідно співвідношення

$$\vec{j} = en\vec{v}_d. \quad (6)$$

Дрейфову швидкість, з розрахунку на одиницю напруженості електричного поля  $\vec{E}$ , називають дрейфовою рухливістю

$$u_d = \frac{v_d}{E}. \quad (7)$$

У відповідності до закону Ому  $\vec{j} = \sigma \vec{E}$  питому електропровідність  $\sigma$  можна подати через дрейфову рухливість як

$$\sigma = enu_d. \quad (8)$$

Щоб виразити рухомість через час релаксації  $\tau$ , необхідно відшукати густину струму за допомогою нерівноважної функції розподілу  $f(E)$ , що задовольняє у стаціонарному випадку кінетичному рівнянню Больцмана:

$$\vec{v} \frac{df}{d\vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m_{\text{еф}}} \frac{df}{d\vec{v}} = -\frac{f - f_0}{\tau}. \quad (9)$$

Електропровідність металів, як наслідок сильного виродження електронного газу, пов'язана з часом релаксації  $\tau$  співвідношенням

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau (E_F)}{m_{\text{еф}}}. \quad (10)$$

Тоді для дрейфової рухливості справджується формула

$$u_d = \frac{e \tau (E_F)}{m_{\text{еф}}}. \quad (11)$$

У перенесенні теплоти в металі визначальну роль відіграють електрони, тому електропровідність  $\sigma$  та теплопровідність  $K$  металів підкоряються закону Відемана-Франца:

$$\frac{K}{\sigma} = LT, \quad (12)$$

де  $L = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k}{e} \right)^2 = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}$  – стала Лоренца.

У провіднику, який перебуває в однорідному магнітному полі індукцією  $\vec{B}$ , що перпендикулярна густині струму (рис. 9.6), виникає холлівська напруга  $U_x$ . У слабкому магнітному полі, за умови що  $u_d B \ll 1$ , холлівська напруга пропорційна густині струму і магнітній індукції:

$$U_x = R_H a B j, \quad (13)$$

де  $a$  – ширина пластини,

$$R_H = -\frac{1}{en_e} \quad (14)$$

стала Холла.

## Приклади розв'язку задач

**Приклад 5.1.** Припустімо, що в зоні провідності металу з простими кубічними ґратами енергетичний спектр електронів має вигляд  $E(\vec{q}) = \frac{\hbar^2 q^2}{2m_{\text{еф}}}$ , де  $m_{\text{еф}}$  – ефективна маса електрона. Відшукати залежність густини квантових станів  $g(\epsilon)$  від енергії. За якої енергії поверхня Фермі доторкнеться з межею зони Брілюена?

### Розв'язок:

В наближенні вільних електронів власні значення енергії електрона визначаються за формулою:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e} (q_x^2 + q_y^2 + q_z^2),$$

де  $q_x = \frac{2\pi}{L} n_1$ ,  $q_y = \frac{2\pi}{L} n_2$ ,  $q_z = \frac{2\pi}{L} n_3$ ;  $L$  – довжина ребра кристалу, який має прості кубічні ґрати;  $n_1, n_2, n_3$  – цілі числа. Представляючи в  $\vec{q}$ -просторі дозволені енергетичні стани системою комірок об'єму  $\Delta q_x \Delta q_y \Delta q_z = (2\pi/L)^3$ , отримуємо їх кількість, що міститься в одиниці об'єму  $\vec{q}$ -простору

$$2 \cdot \frac{1}{(2\pi/L)^3} = \frac{L^3}{4\pi^3},$$

множник 2 в лівій частині співвідношення з'являється за рахунок урахування двох можливих орієнтацій спіна електрона. Тому, кількість квантових станів електрона з хвильовим вектором  $\vec{q}$  інтервалу  $q \div q + dq$  з розрахунку на одиницю об'єму і врахуванням того, що електрон має два різні спінові стани та, обираючи  $L = 1$ , визначатимемо як:

$$g(q) dq = \frac{2}{(2\pi)^3} dV_q = \frac{2}{(2\pi)^3} 4\pi q^2 dq.$$

Із закону дисперсії  $E(\vec{q}) = \frac{\hbar^2 q^2}{2m_{\text{еф}}}$  відшукаємо  $q^2 dq$  і підставимо в отриману

формулу для густини ймовірності квантових станів електрона в металі:

$$g(q) dq = \frac{8\pi}{(2\pi)^3} \frac{2m_{\text{еф}} E}{\hbar^2} d\sqrt{\frac{2m_{\text{еф}} E}{\hbar^2}} = \frac{8\pi}{(2\pi)^3} \frac{1}{2} \left( \frac{2m_{\text{еф}}}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} dE = A \sqrt{E} dE,$$



де  $A = \frac{8\pi}{(2\pi)^3} \frac{1}{2} \left( \frac{2m_{\text{эф}}}{\hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{4\pi}{(2\pi)^3 \hbar^3} (2m_{\text{эф}})^{3/2} = \frac{4\pi}{h^3} (2m_{\text{эф}})^{3/2}$ , враховуючи, що  $\hbar = h/2\pi$ .

Оскільки межі зони Брілюена кристалу з простими кубічними ґратами визначаються формулою

$$q_i = \pm \frac{\pi}{a}, \quad i = x, y, z,$$

$a$  – ребро елементарного куба. Енергетична поверхня Фермі дотикатиметься із межею першої зони Брілюена за енергії

$$E_0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{\text{эф}} a^2} = \frac{h^2}{8m_{\text{эф}} a^2}.$$

За умови  $a = 3 \cdot 10^{-10}$  м, тому для  $E_0 \approx 3,7$  еВ.

**Приклад 5.2.** Скільки вільних електронів припадає на один атом натрію за абсолютного нуля температур, якщо енергія Фермі  $E_F$  для натрію дорівнює 3,12 еВ, а густина натрію  $\rho = 970$  кг/м<sup>3</sup>.

**Розв'язок:**

Кількість електронів  $dN$  в елементі фазового простору  $d\Gamma = V \cdot 4\pi p^2 dp$  (де  $V$  – об'єм кристала;  $p$  – імпульс електрона) визначатиметься як

$$dN = 2 \cdot \frac{d\Gamma}{h^3} f_F(E),$$

де 2 означає кратність виродження енергетичних рівнів вільних електронів;

$$f_F(E) = \left( e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1 \right)^{-1}$$

– функція статистичного розподілу Фермі-Дірака. У нашому випадку  $T = 0$  К, тому  $E < E_F$ ,  $e^{\frac{E-E_F}{kT}} \rightarrow 0$  і  $f_F = 1$ , тоді

$$dN = \frac{8\pi V}{h^3} p^2 dp.$$

Для вільних електронів

$$E = \frac{p^2}{2m_e}, \quad \text{а} \quad dE = \frac{p}{m_e} dp.$$

Врахуємо, що

$$p = \sqrt{2m_e E}, \quad \text{а} \quad dp = \frac{m_e}{\sqrt{2m_e E}} dE.$$

Тоді кількість станів електрона в інтервалі енергій  $[E; E + dE]$ :

$$dN = \frac{2\pi V}{h^3} (2m_e)^{3/2} \sqrt{E} dE.$$

За абсолютного нуля температур максимальна енергія електронів у кристалі натрію дорівнює енергії Фермі. Враховуючи це, одержуємо відповідну концентрацію електронів

$$n = \frac{N}{V} = \frac{2\pi}{h^3} (2m_e)^{3/2} \int_0^{E_F} \sqrt{E} dE = \frac{4\pi}{3h^3} (2m_e E_F)^{3/2}.$$

Концентрація атомів

$$n_a = \frac{N_{AP}}{\mu},$$

де  $\mu(\text{Na}) = 63,5 \cdot 10^{-3}$  кг/моль – молярна маса речовини кристала.

Таким чином, маємо кінцеву формулу

$$\frac{n}{n_a} = \frac{4\pi}{3h^3} \frac{\mu}{N_{AP}} (2m_e E_F)^{3/2},$$

$$\frac{n}{n_a} = \frac{4 \cdot 3,14 \cdot 63,5 \cdot 10^{-5}}{3 \cdot (6,63 \cdot 10^{-34})^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 970} \cdot (2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 3,12 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19})^{3/2} \cong 0,9.$$

**Приклад 5.3.** Знаючи розподіл  $dn(v)$  електронів у металі за швидкостями, виразити  $\langle 1/v \rangle$  через максимальну швидкість  $v_{\max}$  електронів у металі за абсолютного нуля температур.

**Розв'язок:**

Розподіл електронів у металі за швидкостями за умови, що  $T = 0$  К можна відшукати з розподілу електронів за імпульсами, подібно до міркувань виконаних у попередньому прикладі, тобто

$$dN = \frac{8\pi V}{h^3} p^2 dp.$$

Для вільних електронів:

$$p = m_e v; dp = m_e v dv.$$

Тоді кількість станів електрона в інтервалі швидкостей  $[v; v + dv]$ :

$$dN = \frac{8\pi V}{h^3} m_e^3 v^2 dv, \text{ або } dn = \frac{8\pi}{h^3} m_e^3 v^2 dv.$$

Шукане  $\langle 1/v \rangle$  можна відшукати як середнє за відповідним розподілом ймовірностей

$$\langle 1/v \rangle = \int \frac{1}{v} dW(v),$$

де  $W$  – ймовірність того, що електрон має швидкість від  $v$  до  $v + dv$ . Ймовірність можна знайти так:

$$dW(v) = Av^2 dv; A = \frac{1}{\int_0^{v_{\max}} v^2 dv},$$

де  $A$  – стала нормування ймовірності. Таким чином, одержуємо

$$\langle 1/v \rangle = \frac{\int_0^{v_{\max}} \frac{1}{v} v^2 dv}{\int_0^{v_{\max}} v^2 dv} = \frac{3}{2} \frac{1}{v_{\max}}.$$

**Приклад 5.4.** Провідник у вигляді тонкої пластини шириною  $a = 1$  см і довжиною  $L = 10$  см помістили в однорідне магнітне поле з індукцією  $B = 0,2$  Тл. Вектор магнітної індукції перпендикулярний до площини пластини. До кінців пластини (у напрямку  $L$ ) прикладена стала напруга  $U = 300$ В. Визначити холлівську різницю потенціалів  $U_x$  на гранях пластини, якщо стала Холла  $R_H = 0,1$  м<sup>3</sup>/Кл, питомий опір  $\rho = 0,5$  Ом м.

**Розв'язок:**

Під дією магнітної складової сили Лоренца  $\vec{F}_M = -e[\vec{v}\vec{B}]$  електрони будуть рухатися до однієї з бічних граней пластини (рис. 9.6), у результаті чого виникне холлівська різниця потенціалів, зв'язана з напруженістю електричного поля Холла  $\vec{E}$  співвідношенням

$$U_x = E_x a.$$

Процес перерозподілу електронів буде продовжуватися до тих пір, поки сила Лоренца  $\vec{F}_M$  не зрівноважиться кулонівською силою  $F_M = F_e$ , тобто

$$-evB = -eE_x, \text{ або } E_x = vB,$$

і для холлівської напруги отримаємо

$$U_x = avB.$$

Дрейфову швидкість електронів  $v$  можна відшукати з формули для густини струму провідності

$$\vec{j} = -en\vec{v}, \text{ або } v = -\frac{j}{en},$$

де  $n$  – концентрація електронів, яка зі сталою Холла пов'язана формулою (14):

$$R_H = -\frac{1}{en},$$

тому

$$v = jR_H, \text{ або } v = \frac{I}{S} R_H,$$

де  $I$  – сила струму в провіднику;  $S$  – площа поперечного перерізу провідника. Згідно закону Ома для однорідної ділянки провідника, якою і є розглядувана пластинка

$$I = \frac{U}{R}; R = \rho \frac{L}{S} \Rightarrow I = \frac{US}{\rho L},$$

де  $R$ ,  $\rho$  – опір і питомий опір пластинки відповідно,  $U$  – прикладена напруга, тоді

$$v = \frac{R_H U}{\rho L}.$$

Отже, шукана холлівська напруга визначатиметься як

$$U_x = \frac{R_H U}{\rho L} \text{ аВ}; U_x = \frac{0,1 \cdot 300}{0,5 \cdot 0,1} 10^{-2} \cdot 0,2 = 1,2 \text{ В}.$$

**Приклад 5.5.** Під час розрахунків досить часто нехтують відмінностями між значеннями енергії Фермі  $E_F$  за температури  $T$  і енергії Фермі  $E_{F_0}$  коли  $T_0 = 0 \text{ К}$ . Оцініть у відсотках відносну зміну  $\frac{E_{F_0} - E_F}{E_{F_0}}$  для срібла за  $T = 300 \text{ К}$ , припускаючи, що ефективна маса електрона у металі дорівнює масі вільного електрона  $m_{\text{еф}} = m_e$  і те, що на кожний атом приходиться один такий електрон.

**Розв'язок:**

Енергія Фермі для електрона в металі є функцією від температури  $T$ , яка згідно (3), являє собою залежність типу

$$E_F = E_{F_0} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{E_{F_0}} \right)^2 \right].$$

Тоді відносна зміна енергій Фермі за температури  $T$  та абсолютного нуля температур дорівнюватиме

$$\frac{E_{F_0} - E_F}{E_{F_0}} = \frac{E_{F_0} - E_{F_0} \left( 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{E_{F_0}} \right)^2 \right)}{E_{F_0}} = \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{E_{F_0}} \right)^2,$$

де енергія Фермі  $E_{F_0}$  за абсолютного нуля температур, визначатиметься, згідно (4), як

$$E_{F_0} = \frac{h^2}{2m_{\text{еф}}} \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}; \quad n = \frac{N}{V}.$$

За умови задачі у наближенні вільних електронів  $m_{\text{еф}} = m_e$ , а їх концентрацію можна відшукати як концентрацію електронного Фермі-газу в металі через його густину і молярну масу як

$$n = \frac{N_A \rho_{\text{Ag}}}{\mu_{\text{Ag}}},$$

а отже,

$$E_{F_0} = \frac{h^2}{2m_e} \left( \frac{3N_A \rho}{8\pi m} \right)^{2/3}.$$

Для срібла  $\rho_{\text{Ag}} = 10,5 \cdot 10^3 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ ;  $\mu_{\text{Ag}} = 107,8 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$ , тому:

$$E_{F_0}(\text{Ag}) = \frac{(6,62 \cdot 10^{-34})^2}{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31}} \left( \frac{3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 10,5 \cdot 10^3}{8 \cdot 3,14 \cdot 107,8 \cdot 10^{-3}} \right)^{2/3} \approx 5,5 \text{ eВ.}$$

За умови  $T = 300\text{K}$ , тому  $kT = 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 = 4,14 \cdot 10^{-21}$  Дж,

$$\frac{kT}{E_{F_0}} = \frac{4,14 \cdot 10^{-21}}{5,5 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} \approx 4,7 \cdot 10^{-3}.$$

Отже, шукана відносна зміна енергій Фермі,

$$\frac{E_{F_0} - E_F}{E_{F_0}} = \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{E_{F_0}} \right)^2 = \frac{3,14^2}{12} (4,7 \cdot 10^{-3})^2 \approx 0,2 \cdot 10^{-4} = 0,2 \cdot 10^{-2}\%.$$

**Приклад 5.6.** Пояснити, чому теплоємність вільних електронів металу у моделі електронного Фермі-газу за низьких температур  $T \ll T_B$ , де  $T_B$  – температура виродження, є меншою ніж для газу, який складається з класичних частинок. Відшукати для натрію відношення  $\frac{C_V^e}{C_V^{\text{кл}}}$ , за умови, що  $T = 300 \text{ K}$  ?

**Розв'язок:**

Молярна теплоємність  $C_V^{\text{кл}}$  класичного одноатомного газу дорівнює

$$C_V^{\text{кл}} = \frac{3}{2} R$$

і не залежить від температури.

Внутрішня енергія виродженого електронного Фермі-газу є залежною від температури тому, користуючись відповідною залежністю (5), відшукаємо молярну теплоємність такого газу:

$$C_V^e = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{3}{5} N_A E_{F_0} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{E_{F_0}} \right)^2 \right] \right) = \frac{\pi^2}{2} N_A k \left( \frac{kT}{E_{F_0}} \right) = \frac{\pi^2}{2} R \left( \frac{kT}{E_{F_0}} \right),$$

де  $R$  – газова стала. Отже, шукане відношення

$$\frac{C_V^e}{C_V^{\text{кл}}} = \frac{\pi^2}{2} R \left( \frac{kT}{E_{F_0}} \right) \cdot \frac{2}{3R} = \frac{\pi^2}{3} \frac{kT}{E_{F_0}}.$$

Для Na  $E_{F_0} \approx 3,2 \text{ eВ}$ . За умови  $T = 300 \text{ K}$ , тому  $C_V^e / C_V^{\text{кл}} \approx 0,03$ .

**Приклад 5.7.** Виходячи з моделі вільних електронів, показати, що кількість електронів, які вилітають за одну секунду з одиничної площі поверхні металу зі швидкістю  $[v; v + dv]$ , визначається як

$$d\rho(v) = 2\pi \left( \frac{m_e}{h} \right)^3 e^{-\frac{1}{kT} \left( A_{\text{вих}} + \frac{m_e v^2}{2} \right)} v^3 dv,$$

де  $A_{\text{вих}}$  – робота виходу електрону з металу. Вважати, що  $A_{\text{вих}} \gg kT$ .

**Розв'язок:**

На межі розділу метал-середовище електрони провідності металу мають подолати потенціальний бар'єр  $U = A_{\text{вих}} + E_F$ . Тоді, згідно закону збереження енергії, у напрямку нормалі до поверхні (нехай  $\vec{n} \uparrow \uparrow 0\vec{x}$ ), матимемо

$$\frac{m_e v_x'^2}{2} = A_{\text{вих}} + E_F + \frac{m_e v_x^2}{2},$$

де  $\frac{m_e v_x'^2}{2} = E'$  – енергія вільних електронів у металі;  $A_{\text{вих}} + E_F + \frac{m_e v_x^2}{2} = E$  – енергія електронів, що подолали потенціальний бар'єр  $U$  і вийшли за його межі у середовище. Штрихом ми позначили величини, що відносяться до електронів, які перебувають всередині металу.

Кількість електронів, що вилітають за 1 с з одиничної поверхні металу із швидкістю  $[\vec{v}'; \vec{v}' + d\vec{v}']$  у напрямку  $\vec{n} \uparrow \uparrow 0\vec{x}$ , згідно статистики Фермі-Дірака, дорівнюватиме:

$$d\rho(\vec{v}') = v_x' \rho(\vec{v}') d\vec{v}' = 2 \left( \frac{m_e}{h} \right)^3 \frac{v_x' dv_x' dv_y' dv_z'}{e^{kT} + 1},$$

де  $\vec{v}'(v_x', v_y', v_z')$  – швидкість електронів в металі;  $dv_x' dv_y' dv_z' = dV_{v'}$  – елемент об'єму простору відповідних швидкостей.

Відшукаємо зміну енергії електрона, що долає потенціальний бар'єр  $U$ :

$$\frac{\partial}{\partial v_x} \left( \frac{m_e v_x'^2}{2} \right) = \frac{\partial}{\partial v_x} \left( A_{\text{вих}} + E_F + \frac{m_e v_x^2}{2} \right) \Rightarrow v_x' dv_x' = v_x dv_x,$$

що вказує на збереження фазового об'єму за такого переходу, тому кількість електронів Фермі-газу, що вилетіли за 1 с з одиниці площі металу в інтервалі швидкостей  $[\vec{v}; \vec{v} + d\vec{v}]$  дорівнюватиме

$$d\rho(\vec{v}) = 2 \left( \frac{m_e}{h} \right)^3 \frac{v_x dv_x dv_y dv_z}{e^{kT} + 1}, \text{ або } d\rho(\vec{v}) = 2 \left( \frac{m_e}{h} \right)^3 \frac{v_x dv_x dv_y dv_z}{e^{\frac{1}{kT} \left( A_{\text{вих}} + \frac{m_e v^2}{2} \right)} + 1},$$

де  $dv_x dv_y dv_z = dV_v$  – елемент об'єму простору швидкостей, який подамо у сферичній системі координат як  $dV_v = v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi$ , де  $0 < \varphi < 2\pi$ ;  $0 < \theta < \pi/2$ . Азимутальний кут  $\theta$  у нашому випадку є неповним і дорівнює лише його половині, тобто  $\pi/2$ , оскільки ми зауважуємо, що електрони, які вилетіли за межі металу назад до нього не повертаються. Такий підхід ми використали, щоб перейти від розподілу ймовірностей за проєкціями швидкостей до розподілу ймовірностей за модулем швидкості електрона. За таких умов слід врахувати також, що проєкція швидкості  $v_x = v \cos \theta$ , тоді відповідний статистичний розподіл набуде наступного вигляду:

$$d\rho(v, \theta, \varphi) = 2 \left( \frac{m_e}{h} \right)^3 \frac{v \cos \theta \cdot v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi}{e^{\frac{1}{kT} \left( A_{\text{вих}} + \frac{m_e v^2}{2} \right)} + 1}$$

Для отримання розподілу лише за модулем швидкості слід врахувати відповідні кути:  $0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$ ;  $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ , тобто

$$d\rho(v) = 2 \left( \frac{m_e}{h} \right)^3 \frac{v^3 dv \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi}{e^{\frac{1}{kT} \left( A_{\text{вих}} + \frac{m_e v^2}{2} \right)} + 1} = 2\pi \left( \frac{m_e}{h} \right)^3 \frac{v^3 dv}{e^{\frac{1}{kT} \left( A_{\text{вих}} + \frac{m_e v^2}{2} \right)} + 1}$$

За умови задачі  $A_{\text{вих}} \gg kT$ , тому  $e^{\frac{1}{kT} \left( A_{\text{вих}} + \frac{m_e v^2}{2} \right)} \gg 1$ , за такого наближення

$$d\rho(v) \approx 2\pi \left( \frac{m_e}{h} \right)^3 \frac{v^3 dv}{e^{\frac{1}{kT} \left( A_{\text{вих}} + \frac{m_e v^2}{2} \right)}}, \text{ або } d\rho(v) \approx 2\pi \left( \frac{m_e}{h} \right)^3 e^{-\frac{1}{kT} \left( A_{\text{вих}} + \frac{m_e v^2}{2} \right)} v^3 dv.$$

**Приклад 5.8.** Використовуючи результат, отриманий у попередній задачі, відшукати густину струму насичення термоелектронної емісії з металу, що має роботу виходу  $A_{\text{вих}}$  та нагрітого до температури  $T$ .

**Розв'язок:**

За означенням густини струму насичення:

$$j_s = e \int_0^{\infty} d\rho(v) = 2\pi e \left( \frac{m_e}{h} \right)^3 \int_0^{\infty} e^{-\frac{1}{kT} \left( A_{\text{вих}} + \frac{m_e v^2}{2} \right)} v^3 dv = 2\pi e \left( \frac{m_e}{h} \right)^3 e^{-\frac{A_{\text{вих}}}{kT}} \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{m_e v^2}{2kT}} dv.$$

Враховуючи, що інтеграл  $\int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{m_e v^2}{2kT}} dv$  є табличним (додаток 11)

$\int_0^{\infty} x^3 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha^2}$ , отримуємо шукану формулу Річардсона-Дешмана:

$$j_s = 2\pi e \left( \frac{m_e}{h} \right)^3 \frac{1}{2} \left( \frac{2kT}{m_e} \right)^2 e^{-\frac{A_{\text{вих}}}{kT}} = VT^2 e^{-\frac{A_{\text{вих}}}{kT}}, \text{ де } V = \frac{4\pi e m_e k^2}{h^3} = 120 \text{ А/см}^2 \text{К}^2.$$

**Задачі для самостійного розв'язку**

**5.1.** Відшукати інтервал (в електрон-вольтах) між сусідніми енергетичними рівнями електронів провідності поблизу рівня Фермі за абсолютного нуля температури для срібла (Ag), якщо об'єм металу  $V = 1 \text{ см}^3$ ,  $m_{\text{ef}} = m_e$ , на кожен атом припадає один вільний електрон.

$$\text{Відповідь: } \Delta E = \frac{h^2}{4\pi m_{\text{ef}} V} \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{1}{3}} \approx 1,3 \cdot 10^{-22} \text{ eВ.}$$

**5.2.** Вважаючи поверхню Фермі для срібла сферою, розрахувати: а) радіус сфери Фермі  $r_F$  у  $q$ -просторі; б) площу поперечного перерізу  $S_F$  сфери Фермі; в) швидкість  $v_F$  електронів з енергією Фермі.

Густина та молярна маса срібла (Ag) рівні відповідно  $\rho = 10,5 \text{ г/см}^3$ ,  $\mu = 107,87 \text{ г/моль}$ . Ефективну масу електрона вважати рівною масі вільного електрона  $m_e$ .

$$\text{Відповідь: а) } r_F = (3\pi^2 n)^{1/3}, n = \frac{N_A}{\mu}; r_F(\text{Ag}) = 1,2 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}.$$

$$\text{б) } S_F = \pi r_F^2; S_F(\text{Ag}) = 4,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}. \text{ в) } v_F = \frac{\hbar r_F}{m_e}; v_F(\text{Ag}) = 1,49 \cdot 10^6 \text{ м/с.}$$

**5.3.** Знаючи функцію розподілу електронів у металі за енергіями

$$dn = \frac{16\sqrt{2}\pi}{h^3} m_e^{3/2} \frac{\sqrt{E} dE}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1},$$

відшукати розподіл  $dn(p)$  за імпульсами: 1) за довільної температури  $T$ ; 2) за абсолютного нуля температур.

$$\text{Відповідь: } 1) dn(p) = \frac{8\pi}{h^3} \frac{p^2 dp}{e^{\left(\frac{p^2}{2m_e kT} - \frac{E_F}{kT}\right)} + 1}; 2) dn(p) = \frac{8\pi}{h^3} p^2 dp.$$

**5.4.** Відшукати за допомогою розподілу Фермі вираз для максимальної енергії електронів провідності в металі за абсолютного нуля температур, якщо їх концентрація дорівнює  $n$ . Розрахувати  $E_{\text{max}}$  для золота, враховуючи, що на кожен атом припадає один електрон з ефективною масою  $m_{\text{ef}} = 1,2m_e$ .

$$\text{Відповідь: } E_{\text{max}} = E_{F_0} \approx 4,73 \text{ eВ}; \bar{E} = \frac{3}{5} E_{F_0} \approx 2,8 \text{ eВ.}$$

**5.5.** Відшукати сумарну кінетичну енергію електронів провідності золота об'ємом  $1 \text{ см}^3$  за абсолютного нуля температури, враховуючи умову попередньої задачі. Густину станів  $g(E)$  вважати пропорційною  $\sqrt{E}$  ( $E$  – енергія електрона).

$$\text{Відповідь: } E_k = n\bar{E} = \frac{3}{5} E_{F_0} n \approx 25,8 \text{ Дж/см}^3.$$

**5.6.** Відшукати температуру ідеального газу, у якого середня кінетична енергія частинок дорівнює середній кінетичній енергії електронів срібла за абсолютного нуля температури. Вважати, що на кожен атом срібла припадає один вільний електрон і  $m_{\text{ef}} = m_e$ .



**Відповідь:**  $T = \frac{2 \bar{E}}{3 k} = 2,5 \cdot 10^4 \text{ К.}$

**5.7.** Показати, що тиск електронного газу в металі можна подати через середню кінетичну енергію  $\bar{E}_k$  його електронів як  $p = \frac{2 \bar{E}_k}{3 V}$ ,  $V$  – об'єм металу.

Відшукати тиск електронного газу у металевому натрію за абсолютного нуля температури, вважаючи, що ефективна маса електрона  $m_{\text{еф}} = m_e$ ,  $m_e$  – маса вільного електрона.

**Відповідь:**  $p_0 \approx 5 \cdot 10^9 \text{ Н/м}^2.$

**5.8.** Відшукати силу струму термоелектронної емісії від срібної дротини довжиною 5 см і діаметром 2 мм, нагрітої до температури 2000 К. Вказати також один із способів експериментального визначення роботи виходу електронів з металу, що ґрунтується на вивченні явища термоелектронної емісії.

**Відповідь:**  $I = \pi d l B_0 T^2 e^{-\frac{A_{\text{вих}}}{kT}} \approx 1,58 \cdot 10^{-2} \text{ А, } A_{\text{вих}} = k \text{ tg } \alpha$ , де  $\alpha$  – кут нахилу прямої до оберненого напрямку вісі  $x$ , зокрема  $x = 1/T$ .

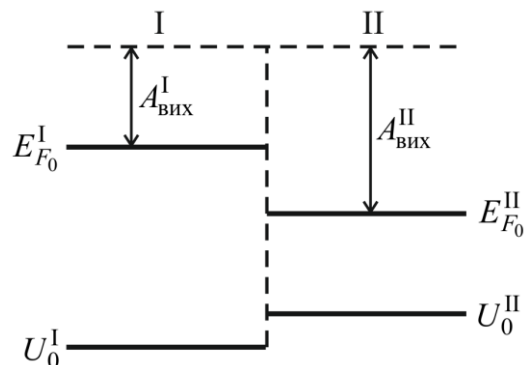
**5.9.** За формулою Річардсона-Дешмана відшукати роботу виходу металевого катода, за умови, що під час його нагрівання від температури  $T_1 = 1500 \text{ К}$  до температури  $T_2 = 2000 \text{ К}$  термоемісійний струм збільшувався в  $5 \cdot 10^3$  разів.

**Відповідь:**  $A_{\text{вих}} = \frac{k T_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{j_2}{j_1} \approx 6,56 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} \approx 4,1 \text{ eВ.}$

**5.10.** Для літію (Li) робота виходу дорівнює 2,36 eВ, а густина  $\rho_{\text{Li}} = 0,534 \text{ г/см}^3$ . Обчислити потенціальну енергію  $U_0$  (глибину потенціальної ями) електронів у літії.

**Відповідь:**  $U_0 = A_{\text{вих}} + \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} = 7,06 \text{ eВ.}$

**5.11.** Один з металів має глибину потенціальної ями для електронів  $U_0^I = 4 \text{ eВ}$  і енергію Фермі  $E_{F_0}^I = 3 \text{ eВ}$  для другого металу  $U_0^{II} = 3,5 \text{ eВ}$  і  $E_{F_0}^{II} = 2 \text{ eВ}$  (рис.). Якою буде контактна різниця потенціалів, якщо ці метали привести у дотик? Який з металів буде мати більш високий потенціал?



До задачі 5.11.

**Відповідь:**

$\varphi_{\text{конт}} = \frac{A_{\text{вих}}^{II} - A_{\text{вих}}^I}{e} = 0,5 \text{ В.}$  Метал I буде мати більш високий потенціал, оскільки

електрони з I металу переходять до II.

**5.12.** Використовуючи відомі значення енергії Фермі для Na  $E_{F_0} = 3,2 \text{ eV}$  і питомої електропровідності поблизу абсолютного нуля  $\sigma = 2,3 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ , оцінити час релаксації електронів провідності, якщо  $m_{\text{еф}} = m_e$ ,  $m_e$  – маса вільного електрона.

$$\text{Відповідь: } \tau = \frac{3\pi^2 \hbar^3 \sigma}{e^2 (2E_{F_0})^{\frac{3}{2}} \sqrt{m_{\text{еф}}}} \approx 3 \cdot 10^{-14} \text{ с.}$$

**5.13.** Енергія Фермі для калію (K)  $E_{F_0} = 2,1 \text{ eV}$ , а електропровідність за  $T = 0 \text{ K}$   $\sigma = 1,6 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ . Розрахувати за допомогою цих даних середню довжину вільного пробігу  $\Lambda$  електронів провідності, припускаючи, що  $m_{\text{еф}} = m_e$ ,  $m_e$  – маса вільного електрона.

$$\text{Відповідь: } \Lambda = \frac{3\pi^2 \hbar^3 \sigma}{2e^2 E_{F_0} m_e} \approx 3,7 \cdot 10^{-8} \text{ м.}$$

**5.14.** Концентрація електронів в одновалентному стандартному металі Піппарда дорівнює  $6,0 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ . Покажіть, що для середньої довжини вільного пробігу  $\Lambda$  електропровідність такого металу дорівнює  $\sigma = 1,21 \cdot 10^{13} \Lambda \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ .

$$\text{Відповідь: } \sigma = \frac{2e^2}{h} \left( \frac{\pi n^2}{3} \right)^{\frac{1}{3}} \Lambda = 1,2 \cdot 10^{13} \Lambda \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}.$$

**5.15.** Уздовж мідної дротиною з площею поперечного перерізу  $S = 0,01 \text{ см}^2$  проходить струм  $I = 20 \text{ А}$ . Оцінити величину швидкості дрейфу електронів в електричному полі та порівняти її зі швидкістю Фермі за  $T = 0 \text{ K}$ . Вважати, що  $m_{\text{еф}} = m_e$ ,  $m_e$  – маса вільного електрона.

$$\text{Відповідь: } v_d = \frac{I}{enS} \approx 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}, \quad v_{F_0} = \frac{h}{2m_e} \left( \frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \approx 1,6 \cdot 10^6 \text{ м/с},$$

$$v_{F_0} / v_d \approx 10^9.$$

**5.16.** Електропровідність натрію (Na) за  $T = 300 \text{ K}$  дорівнює  $2,17 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$  і  $m_{\text{еф}} = 1,2m_e$ . Відшукати: а) середню довжину вільного пробігу електрону за  $T = 300 \text{ K}$ ; б) дрейфову швидкість у полі напруженістю  $100 \text{ В/м}$ ; в) відстань, на яку зміститься електрон в нитці накалювання лампи довжиною  $1 \text{ м}$ , якщо до неї приклали змінну напругу  $110 \text{ В}$  з частотою  $60 \text{ Гц}$ .

$$\text{Відповідь: } \text{а) } \Lambda = \tau v_F \approx 2,7 \cdot 10^{-8} \text{ м}; \quad \text{б) } v_F = \frac{e\tau}{m_{\text{еф}}} \frac{U}{l} \approx 0,44 \text{ м/с};$$

$$\text{в) } l_1 = t_1 v_d^{(1)} \approx 0,4 \cdot 10^{-2} \text{ м.}$$

**5.17.** Використовуючи кінетичне рівняння Больцмана в наближенні часу

релаксації і вважаючи  $\tau$  скалярною функцією енергії електрона, показати, що електропровідність  $\sigma = \frac{e^2 n \tau(E_F)}{m_{\text{еф}}}$ , де  $n$  – концентрація електронів провідності.

**Відповідь:** обґрунтувати.

**5.18.** Показати, що коефіцієнт електронної теплопровідності  $K_e$  металів з ізотропним квадратичним законом дисперсії  $\varepsilon(\vec{q})$  і скалярним часом релаксації  $\tau(\varepsilon)$  визначається формулою:

$$K_e = \frac{1}{T} \left( k_3 - \frac{k_2^2}{k_1} \right); k_n = - \frac{2(2m_{\text{еф}})^{\frac{1}{2}}}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \tau(\varepsilon) \varepsilon^{n+\frac{1}{2}} \frac{\partial f_0(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} d\varepsilon,$$

$f_0(\varepsilon)$  – рівноважна функція розподілу Фермі-Дірака,  $m_{\text{еф}}$  – ефективна маса.

**Відповідь:** обґрунтувати.

**5.19.** Показати, що у випадку ізотропного квадратичного закону дисперсії й ізотропного розсіювання, якому характерним є час релаксації

$$\tau = \tau_0 \varepsilon^{r-\frac{1}{2}},$$

де  $\tau_0$  не залежить від енергії, а  $r = \text{const}$ ; дійсним є закон Відемана-Франца:

$$\frac{K}{\sigma T} = L; L = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k}{e} \right)^2 \text{ – стала Лоренца.}$$

**Відповідь:** обґрунтувати.

**5.20.** Використовуючи експериментальні значення електропровідності  $\sigma$  і теплопровідності  $K$  деяких металів за кімнатної температури (293 К), наведені у таблиці, і вважаючи, що справджується закон Відемана-Франца, обчислити експериментальне значення сталих Лоренца і порівняти їх з теоретичним значенням  $L = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}$ .

Метал	Ag	Cu	Au	Al	Cd	Ni	Fe
$\sigma, 10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	6,15	5,82	4,03	3,55	1,30	1,28	1,00
$K, \text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	459,8	384,6	296,8	209	100,3	58,5	66,9

**Відповідь:**

Метал	Ag	Cu	Au	Al	Cd	Ni
$L, 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}$	2,55	2,26	2,51	2,01	1,6	2,3

**5.21.** Питомий опір чистої міді за температури 273 К  $\rho_{\text{Cu}} = 1,55 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$  зростає приблизно на  $10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$  під час додавання 1 % атомів одновалентної домішки у твердому розчині. Припускаючи випадковий розподіл домішок і вважаючи їх сферично розсіювальними центрами, оцінити з наведених даних середню довжину вільного пробігу електронів, обумовлену розсіюванням на домішках, відшукати також переріз розсіювання домішок. На скільки відсотків зменшиться електропровідність за умови введення домішок?

**Відповідь:**  $\Lambda_1 = \frac{m_e v_F}{n e^2 \rho_1} \approx 6,7 \cdot 10^{-8} \text{ м}; \sigma_{\text{эф}} = \frac{1}{n_1 \Lambda_1} = 1,8 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2; \frac{|\Delta\sigma|}{\sigma_0} \approx 40\% .$

**5.22.** Пластинка зі срібла шириною  $b = 2 \text{ см}$  і товщиною  $d = 0,6 \text{ мм}$  поміщена в однорідне магнітне поле індукцією  $B = 1 \text{ Тл}$ , перпендикулярної широкій грані. Вздовж пластинки тече струм  $I = 30 \text{ А}$ . Різниця потенціалів, обумовлена ефектом Холла, дорівнює  $10 \text{ мкВ}$ , відповідна напруженість поля Холла утворює правоївнгову систему з векторами  $\vec{j}$  і  $\vec{B}$ . Відшукати сталу Холла, знак заряду носіїв та їх концентрацію. Заряд носія за модулем вважати рівним  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ .

**Відповідь:**  $R_H = \frac{\Delta\varphi d}{BI} \approx -2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{Кл};$  Знак «-» означає, що носіями

струму у металевому срібл є електрони;  $n = \frac{1}{e R_H} \approx 3 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}.$

**5.23.** За кімнатної температури  $T = 293 \text{ К}$  холлівська рухливість електронів і стала Холла натрію (Na) відповідно дорівнюють  $5,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  і  $-2,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{Кл}$ . Чи узгоджуються ці дані з електропровідність натрію  $\sigma = 2,17 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$  за кімнатної температури?

**Відповідь:**  $\sigma = e u_H n = 2,12 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}.$

**5.24.** Стала Холла алюмінію (Al) приблизно дорівнює  $R_H = 0,3 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{Кл}$ . Скільки електронів  $\nu$  розрахунку на 1 атом беруть участь у провідності? Які відомості можна з цього отримати відносно енергетичної зонної структури кристалічного алюмінію?

**Відповідь:** на 1 атом Al припадає  $\nu = \frac{n}{n_{\text{ат}}} = 3$  електрона провідності. Цей

факт говорить про те, що зона провідності  $3s$  алюмінію перекривається з зоною  $3p$ , що розташована вище.

**5.25.** За допомогою кінетичного рівняння Больцмана у наближенні часу релаксації, вважаючи  $\tau$  скалярною функцією енергії електрона, отримати вираз для диференціальної термо-ЕРС.

**Відповідь:**  $\alpha = -\frac{1}{eT} \left( \frac{k_2}{k_1} - E_F \right),$  де  $k_n = -k_0 \int_0^{\infty} \tau(\varepsilon) \varepsilon^{n+\frac{1}{2}} \frac{\partial f_0(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} d\varepsilon;$

$k_0 = \frac{2(2m_{\text{эф}})^{1/2}}{3\pi^2 \hbar^3} = \text{const},$   $f_0(\varepsilon)$  – рівноважна функція розподілу Фермі-Дірака,  $m_{\text{эф}}$  – ефективна маса.

**5.26.** Використовуючи результати попередньої задачі і, вважаючи, що  $\tau(\varepsilon) = \tau_0 \varepsilon^{3/2}$ , де  $\tau_0 = \text{const}$ , показати, що абсолютна диференціальна термо-ЕРС

металів визначається як  $\alpha = \frac{\pi^2 k^2 T}{e E_F}$ , де  $E_F$  – енергія Фермі. Закон дисперсії

$$\varepsilon(\vec{q}) \text{ вважати ізотропним і квадратичним } \varepsilon = \frac{\hbar^2 q^2}{2m_{\text{еф}}}.$$

**Відповідь:** обґрунтувати.

**5.27.** Оцінити абсолютну диференціальну термо-ЕРС натрію (Na) і міді (Cu) за кімнатної температури ( $T = 293$  К), враховуючи, що енергія Фермі  $E_{F_0}$  для них дорівнює відповідно 3,2 еВ і 7,04 еВ.

$$\text{Відповідь: } \alpha = \frac{\pi^2 k^2 T}{e E_F}; \alpha_{\text{Na}} \approx -6,7 \cdot 10^{-6} \text{ В/К}; \alpha_{\text{Cu}} \approx -3,0 \cdot 10^{-6} \text{ В/К}.$$

Під час розрахунків враховано, що  $kT \ll E_F$ , тому

$$E_F = E_{F_0} = \frac{\hbar^2}{2m_{\text{еф}}} \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}; \quad n - \text{концентрація електронів провідності.}$$

**5.28.** Використовуючи числові значення енергії Фермі для срібла  $E_F(\text{Ag}) = 5,5$  еВ і золота  $E_F(\text{Au}) = 4,7$  еВ, відшукати для них коефіцієнти Пельтьє і Томсона за температури  $T = 300$  К.

$$\text{Відповідь: } \Pi = -\frac{\pi^2 k^2 T^2}{e E_F} - \text{коефіцієнт Пельтьє, } \tau = \alpha = -\frac{\pi^2 k^2 T}{e E_F} -$$

коефіцієнт Томсона:

$$\Pi(\text{Ag}) = -1,2 \text{ мВ}, \quad \tau(\text{Ag}) = -4,02 \text{ мкВ/К};$$

$$\Pi(\text{Au}) = -1,4 \text{ мВ}, \quad \tau(\text{Au}) = -4,7 \text{ мкВ/К}.$$

## 6. Електронні властивості напівпровідників

За абсолютного нуля температур у кристалі напівпровідника всі енергетичні рівні валентної зони заповнені електронами, а рівні зони провідності вільні. Зони розмежовані забороненою зоною, ширина якої  $E_g$  у різних напівпровідників може набувати значень від сотої долі до 2 еВ. За інших температур частина електронів переходить з валентної зони до зони провідності.

Концентрація електронів  $n$  у зоні провідності і дірок  $p$  у валентній зоні визначаються згідно формул

$$n = \frac{2}{(2\pi)^3} \int f_n(E_{\vec{q}}) d\vec{q}, \quad (1)$$

$$p = \frac{2}{(2\pi)^3} \int f_p(E_{\vec{q}}) d\vec{q}, \quad (2)$$

в яких інтегрування за хвильовим вектором поширюється на зону Брілюена,

$f_n(E_{\vec{q}})$  і  $f_p(E_{\vec{q}}) = 1 - f_n(E_{\vec{q}})$  – функції розподілу електронів і дірок відповідно.

Дефекти кристалу спричинюють утворення енергетичних рівнів в його забороненій зоні. Домішкові енергетичні рівні атомів елементів п'ятої групи у кристалі германію (Ge) або кремнію (Si) розташовуються поблизу дна зони провідності. Оскільки енергія активації таких рівнів є значно меншою за ширину забороненої зони, тому навіть за невисоких температур провідність обумовлюють електрони, які переходять з донорних рівнів у зону провідності. Такий напівпровідник є напівпровідником *n*-типу. Домішкові локальні рівні атомів елементів третьої групи у кристалі германію Ge (або кремнію Si) розташовані поблизу стелі валентної зони. Енергетичні рівні домішок у цьому випадку є акцепторними, а напівпровідник, який містить такі домішки, є напівпровідником *p*-типу.

Хімічний потенціал  $\mu$  або рівень Фермі  $E_F$  напівпровідника визначається з рівняння його електричної нейтральності

$$p + \sum_j z_j N_j = n, \quad (3)$$

де  $N_j$  – концентрація домішкових йонів із зарядовим числом  $z_j$ .

Концентрації іонізованих одnorozрядних атомів акцепторної  $N_A^-$  ( $z_A = -1$ ) і донорної  $N_D^+$  ( $z_D = +1$ ) домішок можна подати через концентрації нейтральних домішкових атомів  $N_A$  і  $N_D$  згідно співвідношень

$$N_A^- = \frac{N_A}{1 + g_A e^{-\frac{E_A - E_F}{kT}}}, \quad (4)$$

$$N_D^+ = \frac{N_D}{1 + g_D e^{-\frac{E_F - E_D}{kT}}}, \quad (5)$$

де  $g_A$  ( $g_D$ ) – фактор виродження домішкового рівня,  $E_A$  ( $E_D$ ) – енергія акцепторного (або донорного) рівня.

Для простої параболічної зони справджується ізотропний квадратичний закон дисперсії

$$E_n(\vec{q}) = \frac{\hbar^2 q^2}{2m_{\text{еф}}^n}, \quad (6)$$

( $m_{\text{еф}}^n$  – ефективна маса електронів), концентрація електронів у зоні провідності неvirодженого напівпровідника визначається формулою

$$n = N_{\text{еф}}^n e^{-\frac{E_F - E_c}{kT}}, \quad (7)$$

в якій величина

$$N_{\text{еф}}^n = 2 \left( \frac{m_{\text{еф}}^n kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (8)$$

є ефективною густиною станів у зоні провідності;  $E_c$  – енергія дна зони провідності.

За тих самих умов концентрація дірок у валентній зоні визначається як

$$p = N_{\text{еф}}^p e^{-\frac{E_v - E_F}{kT}}, \quad (9)$$

де  $N_{\text{еф}}^p = 2 \left( \frac{m_{\text{еф}}^p kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$  – ефективна густина станів у валентній зоні;  $E_v$  – енергія стелі валентної зони.

Концентрацію  $n$  електронів провідності і валентних дірок  $p$  можна подати через ширину забороненої зони  $E_g = E_c - E_v$ . Для невиродженого напівпровідника справджується закон діючих мас

$$\sqrt{np} = 2 \left( \frac{\sqrt{m_{\text{еф}}^n m_{\text{еф}}^p} kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_g}{2kT}} = n_i, \quad (10)$$

де  $n_i$  – концентрація рівноважних носіїв струму власного напівпровідника.

Електропровідність  $\sigma$  і сталу Холла  $R_H$  напівпровідника можна подати через дрейфову швидкість електронів  $u_n$  і дірок  $u_p$  як співвідношення

$$\sigma = e(nu_n + pu_p), \quad (11)$$

$$R_H = \frac{A}{e} \frac{u_p^2 p - u_n^2 n}{(u_p p + u_n n)^2}, \quad (12)$$

де  $A$  – фактор Холла, що залежить від механізму розсіювання.

Вільні електрони і дірки, які не перебувають у термодинамічній рівновазі, є нерівноважними носіями заряду і зумовлюють зміну провідності напівпровідника:

$$\sigma = \sigma' + \Delta\sigma, \quad (13)$$

де  $\sigma'$  – прихована провідність,

$$\Delta\sigma = e(\Delta n u_n + \Delta p u_p) - \quad (14)$$

фотопровідність,  $\Delta n$  і  $\Delta p$  – концентрації нерівноважних електронів і дірок відповідно.

Релаксація нерівноважних носіїв у найпростішому випадку задовольняє рівнянням

$$\begin{cases} \frac{dn}{dt} = -\frac{\Delta n}{\tau_n}, \\ \frac{dp}{dt} = -\frac{\Delta p}{\tau_p}, \end{cases} \quad (15)$$

де  $\tau_n$ ,  $\tau_p$  – час життя електронів і дірок відповідно по відношенню до рекомбінації.

### Приклади розв'язку задач

**Приклад 6.1.** Застосовуючи модель атома Бора для опису станів домішкових атомів, оцінити радіус електронної орбіти п'ятивалентних домішкових атомів германію, якщо його відносна діелектрична проникність  $\epsilon = 16$ , а ефективна маса електронів  $m_{\text{еф}}^n = 0,5m_e$ ,  $m_e$  – маса вільного електрона.

#### Розв'язок:

У напівкласичній теорії Бора постулюється, що для електрона в атомі:

1) Існують стаціонарні енергетичні квантові стани  $E_n$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$ , в яких атом не випромінює і не поглинає енергії.

2) При переході електрона з одного стаціонарного стану до іншого відбувається випромінювання кванта енергії  $h\nu = E_m - E_n$ ,  $m > n$ , або його поглинання  $h\nu = E_m - E_n$ ,  $m < n$ .

Постулати Бора доповнює умова квантування орбітального моменту імпульсу  $\vec{L}_n = [\vec{p}_n, \vec{r}_n]$  електрона на коловій стаціонарній орбіті:  $m_e v_n r_n = n\hbar$ , де  $r_n$  – радіус  $n$ -ї орбіти,  $v_n$  – швидкість електрона на цій орбіті.

Проте, слід зазначити, що під час використання теорії Бора щодо опису домішкових атомів в кристалі напівпровідника масу вільного електрона  $m_e$  слід замінити на його ефективну масу  $m_{\text{еф}}^n$ . І тоді умова динамічної стійкості атома задовольнятиме класичному закону руху:

$$\vec{F}_k = m_{\text{еф}}^n \vec{a}_n,$$

де  $\vec{F}_k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{ze^2}{r_n^2} \frac{\vec{r}_n}{r_n}$  – сила кулонівської взаємодія електрона на  $n$ -й орбіті з ядром атома,  $\vec{a}_n = \frac{v_n^2}{r_n} \frac{\vec{r}_n}{r_n}$  – відповідне доцентрове прискорення руху електрона.

Отже,

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{ze^2}{r_n^2} = m_{\text{еф}}^n \frac{v_n^2}{r_n}. \quad (1)$$

З умови квантування стаціонарних орбіт знаходимо



$$v_n^2 = \frac{n^2 \hbar^2}{(m_{\text{еф}}^n)^2 r_n^2},$$

і, підставляючи  $v_n^2$  в (1), отримаємо шуканий радіус електронної орбіти

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0 \hbar^2}{m_{\text{еф}}^n e^2} n^2; \quad n = 1, 2, \dots$$

Для основного стану  $n = 1$  електрона п'ятивалентних домішкових атомів германію, з урахуванням умови задачі, маємо

$$r_1 = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0 \hbar^2}{m_{\text{еф}}^n e^2} = \frac{8\pi\epsilon\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \approx 17 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

**Приклад 6.2.** Концентрація електронів у власному провіднику за температури 400 К виявилась рівною  $1,38 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$ . Відшукати добуток ефективних мас електрона і дірки, якщо відомо, що ширина забороненої зони в залежності від температури змінюється за законом:  $E_g = (0,785 - 4 \cdot 10^{-4} T) \text{ eВ}$ .

**Розв'язок:**

Для не виродженого напівпровідника справджується закон діючих мас (10):

$$n_i = 2 \left( \frac{\sqrt{m_{\text{еф}}^n m_{\text{еф}}^p} kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_g}{2kT}}.$$

Враховуючи залежність ширини забороненої зони від температури, зазначеного в умові задачі як  $E_g = E_g^0 - aT$ , із закону діючих мас випливає:

$$n_i = 2 \frac{(m_{\text{еф}}^n m_{\text{еф}}^p)^{3/4} (kT)^{3/2}}{(2\pi\hbar^2)^{3/2}} e^{-\frac{E_g^0 - aT}{2kT}}.$$

Звідки отримаємо

$$(m_{\text{еф}}^n m_{\text{еф}}^p)^{3/4} = \frac{n_i}{2} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{a}{2k}} e^{\frac{E_g^0}{2kT}}, \text{ або } \frac{m_{\text{еф}}^n m_{\text{еф}}^p}{m_e^2} = \left( \frac{n_i}{2} \right)^{4/3} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{kT} \right)^2 \frac{1}{m_e^2} e^{-\frac{2a}{3k}} e^{\frac{2E_g^0}{3kT}},$$

тобто  $\frac{m_{\text{еф}}^n m_{\text{еф}}^p}{m_e^2} \approx 0,21$ , або  $m_{\text{еф}}^n m_{\text{еф}}^p \approx 0,21 m_e^2$ .

**Приклад 6.3.** Відшукати концентрацію електронів у кристалічному германії за температури 300 К, якщо зразок містить домішки атомів сурми з концентрацією  $2 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$ , кратність виродження домішкового рівня  $g_D = 2$ , а глибина його розташування відносно дна зони провідності дорівнює 0,01 eВ.

**Розв'язок:**

Концентрація іонізованих однозарядних атомів донорної  $N_D^+$  ( $z_D = +1$ )

домішки визначається через концентрацію нейтральних атомів  $N_D$  згідно формули (5):

$$N_D^+ = \frac{N_D}{1 + g_D e^{-\frac{E_F - E_D}{kT}}},$$

де  $g_D$  – фактор виродження домішкового рівня;  $E_D$  – енергія донорного рівня.

Умова електронейтральності напівпровідникового кристалу, згідно (3):

$$n = p + \sum_j z_j N_j,$$

де  $N_j$  – концентрація домішкових йонів із зарядовим числом  $z_j$ . У нашому випадку  $z_j = z_D = +1$ ,  $N_j = N_D^+$ , тому  $n = p + N_D^+$ . Але  $p \ll n$ , а тому  $n \approx N_D^+$ . Отже,

$$n = \frac{N_D}{1 + g_D e^{-\frac{E_F - E_D}{kT}}}, \text{ або } n = \frac{N_D}{1 + g_D e^{-\frac{E_F}{kT}} e^{-\frac{E_D}{kT}}}.$$

Концентрація електронів в зоні провідності невиродженого напівпровідника визначається формулою (7):

$$n = N_{\text{еф}}^n e^{-\frac{E_F - E_c}{kT}},$$

де  $N_{\text{еф}}^n = 2 \left( \frac{m_{\text{еф}}^n kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$  – ефективна густина станів у зоні провідності;  $E_c$  – енергія дна зони провідності. Виконаємо перетворення цієї формули:

$$\frac{n}{N_{\text{еф}}^n} = e^{-\frac{E_F}{kT}} e^{-\frac{E_c}{kT}}, \text{ або } e^{-\frac{E_F}{kT}} = \frac{n}{N_{\text{еф}}^n} e^{-\frac{E_c}{kT}}$$

і підставимо в

$$n = \frac{N_D}{1 + g_D e^{-\frac{E_F}{kT}} e^{-\frac{E_D}{kT}}} = \frac{N_D}{1 + g_D \frac{n}{N_{\text{еф}}^n} e^{-\frac{E_c - E_D}{kT}}}, \text{ де } n_D = N_{\text{еф}}^n e^{-\frac{E_D - E_c}{kT}};$$

тому

$$n = \frac{N_D}{1 + g_D \frac{n}{n_D}}.$$

Це рівняння щодо  $n$  є квадратним:

$$n^2 + n \frac{n_D}{g_D} - \frac{N_D n_D}{g_D} = 0,$$

корені якого будуть дорівнювати:

$$n = -\frac{n_D}{2g_D} \pm \sqrt{\frac{n_D^2}{4g_D^2} + \frac{N_D n_D}{g_D}}.$$

Додатнім з них ( $n > 0$ ) буде

$$n = \frac{1}{2g_D} \left( \sqrt{n_D^2 + 4g_D N_D n_D} - n_D \right).$$

1) За низьких температур,  $n_D \ll 4g_D N_D$ , або  $\frac{n_D}{4g_D N_D} \ll 1$ ,

$$n = \frac{1}{2g_D} \left( \sqrt{4g_D N_D n_D \left( \frac{n_D}{4g_D N_D} + 1 \right)} - n_D \right) \approx \sqrt{\frac{4g_D N_D n_D}{4g_D^2}} = \sqrt{\frac{N_D n_D}{g_D}},$$

або з урахуванням  $n_D = N_{\text{еф}}^n e^{\frac{E_D - E_c}{kT}}$

$$n = \sqrt{\frac{N_D N_{\text{еф}}^n e^{\frac{E_D - E_c}{2kT}}}{g_D}}.$$

2) За більш високих температур,  $n_D \gg 4g_D N_D$ , або  $\frac{4g_D N_D}{n_D} \ll 1$ ,

$$n = \frac{n_D}{2g_D} \left( \sqrt{1 + \frac{4N_D g_D}{n_D}} - 1 \right).$$

З урахуванням наближення  $\left| \sqrt{1+x} \cong 1 + \frac{1}{2}x \right|$ ,

$$n \approx \frac{n_D}{2g_D} \left( 1 + \frac{2N_D g_D}{n_D} - 1 \right) = N_D.$$

За умови задачі  $T = 300 \text{ К}$ ;  $g_D = 2$ , тоді

$$4g_D N_D = 4 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 10^{21} = 1,6 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}.$$

З урахуванням того, що  $E_D - E_c = -0,01 \text{ eВ}$ ,

$$n_D = N_{\text{еф}}^n e^{\frac{E_D - E_c}{kT}}, \quad N_{\text{еф}}^n = 2 \left( \frac{m_{\text{еф}}^n kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}; \quad n_D \approx 0,7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}.$$

У розглядуваному випадку  $n_D \gg 4g_D N_D \Rightarrow n \approx N_D = 2 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$ .

**Приклад 6.4.** В деякому зразку германія, у якого рухливість електронів у 2,1 рази більше рухливості дірок, ефект Холла не спостерігається. Відшукати для такого зразка відношення концентрації електронів  $n$  до концентрації дірок  $p$  та долю електропровідності, що обумовлена електронами.

**Розв'язок:**

У випадку двох видів носіїв зарядів у напівпровіднику стала Холла визначається згідно формули (12) як

$$R_H = \frac{A}{e} \frac{u_p^2 p - u_n^2 n}{(u_p p + u_n n)^2},$$

де  $A = \text{const}$  – фактор Холла, що залежить від механізму розсіювання.

За умови задачі ефект Холла у розглядуваному зразку не спостерігається, отже,  $R_H = 0$ , а тому

$$u_p^2 p - u_n^2 n = 0.$$

Звідки

$$\frac{n}{p} = \left( \frac{u_p}{u_n} \right)^2 = \frac{1}{2,1^2} \approx 0,226.$$

Питому електропровідність зразка відшукаємо, користуючись формулою (11):

$$\sigma = e(nu_n + pu_p) = enu_n \left( 1 + \frac{p u_p}{n u_n} \right) = enu_n \left( 1 + \left( \frac{u_n}{u_p} \right)^2 \frac{u_p}{u_n} \right) = enu_n \left( 1 + \frac{u_n}{u_p} \right) = \sigma_n \left( 1 + \frac{u_n}{u_p} \right).$$

Отже,  $\sigma = \sigma_n(1 + 2,1) = 3,1 \sigma_n$ , де  $\sigma_n = enu_n$  – питома електропровідність обумовлена електронами. Тому  $\sigma/\sigma_n = 3,1$ .

**Приклад 6.5.** Відшукати сталу Холла у напівпровідниковому зразку за температури 300К. Зразок містить акцепторну домішку концентрацією  $N_A = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Відомо, що  $\frac{u_n}{u_p} = 80$ , рівноважна концентрація носіїв у

власному напівпровіднику  $n_i = 1,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , магнітне поле слабке; розсіювання граткове, домішки повністю іонізовані.

**Розв'язок:**

Сталу Холла визначатимемо згідно (12):

$$R_H = \frac{A}{e} \frac{u_p^2 p - u_n^2 n}{(u_p p + u_n n)^2} = \frac{A}{e} \frac{u_p^2 \left( p - n \left( \frac{u_n}{u_p} \right)^2 \right)}{\left( u_p^2 \left( n \left( \frac{u_n}{u_p} \right)^2 + p \right) \right)^2} = \frac{A}{e} \frac{p - n \cdot 80}{(n \cdot 80 + p)^2},$$

де  $A = 1,18$  – фактор Холла для граткового розсіювання;  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$  – величина елементарного заряду електрона.

Концентрації  $p$  і  $n$  шукатимемо з рівняння електронейтральності  $p = n + N_A$  і відповідно  $pn = n_i^2$ , де  $n_i$  – концентрація носіїв власного напівпровідника. Тоді концентрація дірок задовольнятиме рівнянню:

$$p^2 = n_i^2 + N_A p, \text{ або } p^2 - N_A p - n_i^2 = 0.$$

Отже,

$$p = \frac{N_A}{2} + \sqrt{\frac{N_A^2}{4} + n_i^2} = 5,47 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3},$$

$$n = \frac{n_i^2}{p} = 0,47 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}.$$

Для сталої Холла отримаємо значення

$$R_H = \frac{1,18}{e} \frac{p - n \cdot 80}{(n \cdot 80 + p)^2} = -1,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{Кл}.$$

### Задачі для самостійного розв'язку

**6.1.** Брусок германію виготовлений зі сплаву германію масою 100 г і сурми масою  $6,44 \cdot 10^{-6}$  г. Зважаючи на те, що сурма рівномірно розчинена у зразку, відшукати концентрацію атомів сурми. Густина германію  $5,46 \text{ г/см}^3$ , атомна маса сурми 121,75 г/моль.

**Відповідь:**  $N_{\text{Sb}} = N_A \frac{\rho_{\text{Sb}}}{\mu_{\text{Sb}}} \approx 1,8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}.$

**6.2.** Антимонід галію (GaSb) має заборонену зону шириною  $E_g = 0,8 \text{ eВ}$  і діелектричну проникність  $\varepsilon = 15,2$ . Ефективні маси електронів і дірок розглядуваного напівпровідника дорівнюють відповідно  $m_{\text{еф}}^n = 0,047m_e$  і  $m_{\text{еф}}^p = 0,4m_e$ . Відшукати енергії іонізації донорів і акцепторів для основного стану домішок у GaSb і порівняти їх з енергією генерації пари «електрон+дірка».

**Відповідь:**  $E_D^i \approx 0,003 \text{ eВ}; \frac{E_D^i}{E_g} \approx 0,004; E_A^i \approx 0,0236 \text{ eВ}; \frac{E_A^i}{E_g} \approx 0,03.$

**6.3.** Визначити положення рівня Фермі у власному невиродженому напівпровіднику, якщо відомо, що ширина забороненої зони лінійно залежить від температури:  $E_g = E_g^{(0)} - \xi T$ , де  $\xi = \text{const} > 0$ .

**Відповідь:**  $E_F = \frac{E_g^{(0)}}{2} - \frac{1}{2} \xi T + \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_{\text{еф}}^p}{m_{\text{еф}}^n}.$

**6.4.** Показати, що концентрація електронів у зоні провідності невиродженого напівпровідника без домішок визначається згідно формули (10).

**Відповідь:** обґрунтувати.

**6.5.** Вважаючи ширину забороненої зони кремнію (Si) не залежною від температури і рівною 1,1 eВ, відшукати хімічний потенціал і концентрацію електронів і дірок в області власної провідності за температур  $T_1 = 300 \text{ К}$  і  $T_2 = 400 \text{ К}$ , якщо  $m_{\text{еф}}^p/m_{\text{еф}}^n = 6$  і  $m_{\text{еф}}^n/m_e = 0,8$  ( $m_e$  – маса вільного електрона).

**Відповідь:**  $\mu = \frac{E_g}{2} + \frac{3}{4}kT \ln \frac{m_{\text{еф}}^p}{m_{\text{еф}}^n}$ ;  $\mu_1 = \mu(T_1) \approx 0,589 \text{ eВ}$ ,  $\mu_2 = \mu(T_2) = 0,628 \text{ eВ}$ ;

$n = p = 2 \left( \frac{m_{\text{еф}}^p kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\mu}{kT}}$ ;  $n_1 = p_1 \approx 1,2 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-3}$ ,  $n_2 = p_2 \approx 0,8 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$ .

**6.6.** Виконати оцінку величини хімічного потенціалу і концентрації носіїв кристалічного бездомішкового германію (Ge) за температури 300 К, якщо ширина забороненої зони  $E_g = 0,68 \text{ eВ}$  і ефективні маси електронів і дірок вважати рівними масі вільного електрона  $m_e$ .

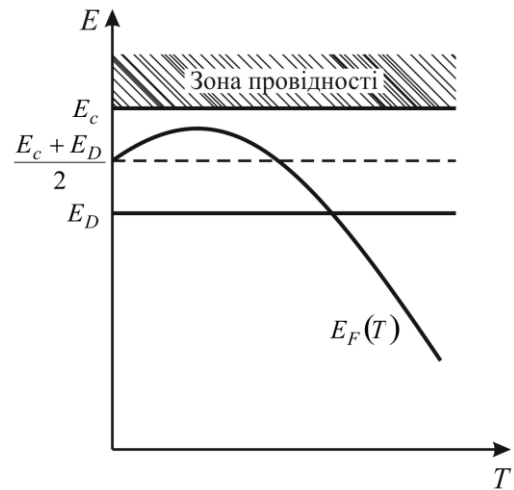
**Відповідь:**  $\mu = \frac{E_g}{2} = 0,34 \text{ eВ}$ ,  $n = p = 2 \left( \frac{m_e kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_g}{2kT}} \approx 3,1 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$ .

**6.7.** Використовуючи результати попередньої задачі і значення рухливостей електронів і дірок  $u_n = 0,39 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  і  $u_p = 0,39 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  германію, оцінити його питому електропровідність за температури 300 К. Якою має бути напруженість електричного поля, щоб густина струму у такому зразку дорівнювала  $10 \text{ А/см}^2$ ?

**Відповідь:**  $\sigma_i = ne(u_n + u_p) = 2,9 \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}$ ;  $\xi = \frac{J}{\sigma_i} \approx 3,5 \cdot 10^4 \text{ В/м}$ .

**6.8.** Дослідити температурну залежність енергії Фермі невідродженого домішкового напівпровідника, що містить один тип одновалентної донорної домішки з концентрацією атомів  $N_D$ . Енергія донорного рівня  $E_D$ .

**Відповідь:** за підвищення температури рівень Фермі спочатку зростає від  $(E_c + E_D)/2$ , а потім, пройшовши максимальне значення, починає спадати. Орієнтовний хід рівня Фермі у домішковій області напівпровідника  $n$ -типу зображено на рисунку.



До задачі 6.8.

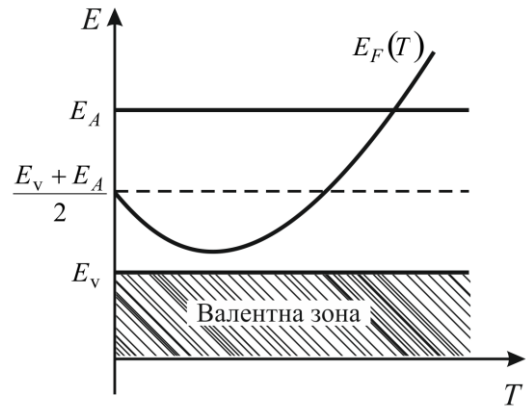
**6.9.** Відшукати концентрацію електронів у напівпровіднику з одним типом одновалентних донорів у домішковій області з концентрацією атомів  $N_D$ . Кратність виродження енергетичного домішкового рівня  $E_D$  дорівнює  $g_D$ .

**Відповідь:** в домішковій області невідродженого напівпровідника  $n$ -типу із підвищенням температури концентрація електронів зростає від

$\sqrt{\frac{N_D N_c}{g_D}} \cdot e^{-\frac{E_D - E_c}{2kT}}$  до  $N_D$ , що відповідає повній іонізації всіх домішкових атомів.

**6.10.** Дослідити температурну залежність хімічного потенціалу в домішковій області невідродженого напівпровідника, що містить один тип одновалентних акцепторів з концентрацією атомів  $N_A$ . Енергія акцепторного рівня  $E_A$ , кратність виродження  $g_A$ .

**Відповідь:** за підвищення температури рівень Фермі напівпровідника  $p$ -типу спочатку спадає від  $(E_v + E_A)/2$ , а потім, пройшовши мінімальне значення, починає майже лінійно зростати. Орієнтовний хід рівня Фермі у домішковій області напівпровідника  $p$ -типу зображено на рисунку.



До задачі 6.10.

**6.11.** Використовуючи кінетичне рівняння в наближенні часу релаксації  $\tau$  і вважаючи його ( $\tau$ ) функцією швидкості, показати, що електропровідність невідродженого напівпровідника виражається через концентрації носіїв  $n$ ,  $p$  та їх рухливості  $u_n$ ,  $u_p$  згідно формули  $\sigma = e(nu_n + pu_p)$ .

**Відповідь:** обґрунтувати.

**6.12.** Відшукати температурну залежність рухливості електронів невідродженого напівпровідника, за умови, що основним механізмом розсіювання електронів є їх розсіювання на акустичних коливаннях ґрат, для якого час релаксації є пропорційним  $(Tv)^{-1}$ , де  $v$  – швидкість електрона.

$$\text{Відповідь: } u_n = \frac{e \int_0^{\infty} \tau(v) e^{-\alpha v^2} v^4 dv}{3m_{\text{еф}}^n kT \int_0^{\infty} \tau(v) e^{-\alpha v^2} v^2 dv}, \text{ де } \alpha = \frac{m_{\text{еф}}^n}{2kT}.$$

Зважаючи на умову задачі  $\tau(v) = \tau_0 v^{-3}$ , де  $\tau_0 = \frac{\tau_0^*}{T}$  ( $\tau_0^*$  не залежить від

температури і енергії), тому  $u_n = \frac{2\tau_0^* e}{3m_{\text{еф}}^n} \sqrt{\frac{2m_{\text{еф}}^n}{\pi k}} T^{-\frac{3}{2}} = \gamma T^{-\frac{3}{2}}$ , де  $\gamma$  не залежить від  $T$ .

**6.13.** У кристалі кремнію (Si) масою 0,12 кг і густиною  $2,33 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> розподілені рівномірно за об'ємом фосфор (P) масою  $25,7 \cdot 10^{-9}$  кг і галій (Ga) масою  $38,2 \cdot 10^{-9}$  кг. Вважаючи атоми домішок повністю іонізованими та відомими рухливості носіїв  $u_n = 0,12 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ ,  $u_p = 0,05 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , розрахувати питомий опір провідника.

**Відповідь:**  $\rho = 4,3 \cdot 10^{-3}$  Ом·м.

**6.14.** Червона межа фотопровідності чистого бездомішкового германію (Ge) за низьких температур відповідає довжині хвилі  $\lambda_0 = 1,7$  мкм. Використовуючи ці дані, відшукати температурний коефіцієнт питомого опору  $\alpha = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$  германію за кімнатної температури  $T = 293$  К.

**Відповідь:**  $\alpha = -\frac{hc}{2k\lambda_0 T^2} = -0,045 \text{ K}^{-1}$ .

**6.15.** Відомо, що питомий опір телуру (Te) під час його нагріванні від  $T_1 = 300$  К до  $T_2 = 400$  К зменшиться приблизно в 5,2 рази. Визначити мінімальну енергію утворення пари «електрон+дірка» у чистому телурії за абсолютного нуля температури.

**Відповідь:**  $E_g = \frac{2kT_1 T_2}{(T_2 - T_1) \ln\left(\frac{\rho_2}{\rho_1}\right)} = 0,34 \text{ eV}$ .

**6.16.** Рухливість електронів у бездомішковому германію за температури 300 К дорівнює  $3800 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , відношення рухливостей електронів і дірок  $b = u_n/u_p = 2,1$ . Вважаючи, що ефективні маси носіїв не залежать від температури і дорівнюють  $m_{\text{ef}}^p = 0,37m_e$ , відшукати питому провідність германію за температур  $T_1 = 300$  К і  $T_2 = 30$  К, якщо рухливості пропорційні  $T^{-3/2}$ , а ширина забороненої зони змінюється у залежності від температури за лінійним законом  $E_g = (0,75 - 4 \cdot 10^{-4} T) \text{ eV}$ .

**Відповідь:**  $\sigma_2 = \sigma_1 \exp\left\{-\frac{E_g^{(2)}}{T_2} + \frac{E_g^{(1)}}{T_1}\right\} \approx 10^{-59} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ .

**6.17.** Визначити дрейфову рухливість і концентрацію електронів провідності в германії  $n$ -типу, за умови, що його питомий опір і стала Холла згідно зазначених умов відповідно дорівнюють  $\rho = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ ,  $R_H = 8,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{Кл}$ . Розсіювання носіїв ґраткове.

**Відповідь:**  $n = \frac{1,18}{|R_H|e} = 0,9 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$ ;  $u_n = \frac{1}{en\rho} \approx 0,39 \frac{\text{м}^2}{\text{В}\cdot\text{с}}$ .

**6.18.** Пластинку з напівпровідника  $p$ -типу шириною  $d = 0,5$  см і довжиною  $a = 2$  см помістили в однорідне магнітне поле індукцією  $B = 0,2$  Тл, перпендикулярне до її верхньої грані (рис. 9.6). Визначити сталу Холла і дрейфову рухливість дірок, за умови, що питомий опір зразку  $\rho = 0,03 \text{ Ом}\cdot\text{м}$  і повздовжньої напруги на кінцях 12 В виникає холлівська різниця потенціалів  $\Delta\phi_H = \phi_1 - \phi_2$ , що дорівнює 0,06 В. Розсіювання носіїв ґраткове.



**Відповідь:**  $R_H = \rho \frac{a}{d} \frac{\Delta\phi_H}{U} \frac{1}{B} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{Кл}; u_p = \frac{R_H}{1,18\rho} \approx 0,085 \frac{\text{м}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}.$

**6.19.** У напівпровідниковому зразку  $n$ -типу густина струму уздовж вісі  $Oy$  (рис. 9.6)  $j_y = 0,2 \text{ А/см}^2$ . Вектор магнітної індукції спрямований вздовж вісі  $Oz$ , а його модуль дорівнює  $B = 0,1 \text{ Тл}$ . Відшукати напруженість поля Холла, сталу Холла, якщо відомо, що концентрація електронів  $n = 10^{21} \text{ м}^{-3}$ . Розсіювання граткове.

**Відповідь:**  $R_H = -\frac{1,18}{en} \approx -7,4 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{Кл}; E_H = |R_H| j_y B \approx 2,96 \text{ В/м}.$

**6.20.** Використовуючи закон діючих мас, показати, що питома електропровідність неvirодженого домішкового напівпровідника мінімальна за умови, що концентрація електронів  $n = \frac{n_i}{\sqrt{b}}$ , де  $n_i$  – концентрація носіїв зарядів у власному напівпровіднику,  $b = \frac{u_n}{u_p}$  – відношення рухливостей електронів і дірок. Чому дорівнює у цьому випадку стала Холла?

**Відповідь:**  $R_H = \frac{r_H(1-b)}{4en_i\sqrt{b}}$ , де  $r_H$  – фактор Холла, що залежить від

механізму розсіювання.

**6.21.** Питомий опір чистого бездомішкового германію за кімнатної температури  $\rho_0 = 0,6 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ . Після ввімкнення джерела світла він став  $\rho_1 = 0,5 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ , а за час  $t = 5 \cdot 10^{-2} \text{ с}$ , після вимкнення джерела, –  $\rho_2 = 0,58 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ . Відшукати середній час життя електронів і дірок.

**Відповідь:**  $\tau = \frac{t}{\ln \frac{(\rho_0 - \rho_1)\rho_2}{(\rho_0 - \rho_2)\rho_1}} \approx 1,23 \cdot 10^{-2} \text{ с}.$

**6.22.** У момент часу  $t_1 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ с}$  після вимкнення рівномірної за об'ємом генерації електронно-діркових пар нерівноважна концентрація носіїв виявилась в  $k = 8$  раз більшою за рівноважну. Відшукати середній час життя електронів і дірок по відношенню до їх рекомбінації.

**Відповідь:**  $\tau = \frac{t_2 - t_1}{\ln \frac{\Delta n(t_1)}{\Delta n(t_2)}} \approx 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}.$

## 7. Контактні явища

У приконтактній області двох різнорідних кристалічних твердих тіл виникають ряд фізичних явищ, спричинених обміном через границю розділу вільних носіїв заряду.

Контакт двох металів характерний зовнішньою різницею потенціалів, яку можна подати через роботу виходу електронів із першого  $A_1$  і другого металу  $A_2$  як

$$U^e = \frac{1}{e}(A_2 - A_1). \quad (1)$$

і внутрішньою різницею потенціалів

$$U^i = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_1}{n_2}, \quad (2)$$

де  $n_1$  і  $n_2$  – концентрації вільних електронів в металах.

У місці контакту металу з напівпровідником, що володіє меншою роботою виходу у порівнянні з металом, утворюється запірний шар з односпрямованою провідністю. Контактне поле запірного шару викривлює енергетичні рівні напівпровідника. Рівняння вольт-амперної характеристики випрямляючого контакту є наступним:

$$I = I_s \left( e^{\pm \frac{eU}{kT}} - 1 \right), \quad (3)$$

де знак «+» відповідає прямому напрямку зовнішнього поля, знак «-» – зворотному,  $I_s$  – струм насичення.

Контакт двох напівпровідників з різним типом провідностей називають електрично-дірковим переходом або  $p-n$ -переходом. Вольт-амперна характеристика ідеального  $p-n$ -переходу (рис. 1) визначається рівнянням (3). Струм насичення  $p-n$ -переходу  $I_s$  дорівнює:

$$I_s = eS \left( \frac{D_p p_n}{L_p} + \frac{D_n n_p}{L_n} \right), \quad (4)$$

де  $S$  – площа переходу;  $L_n$ ,  $L_p$ ,  $D_n$ ,  $D_p$  – дифузійні довжини і коефіцієнти дифузії електронів і дірок відповідно;  $n_p$ ,  $p_n$  – рівноважні концентрації неосновних носіїв.

Вольт-амперна характеристика (3) отримана для одновимірної моделі  $p-n$ -переходу у стаціонарному режимі за відсутності генерації і рекомбінації носіїв у ньому та за умови зосередження поля всередині переходу (ідеальний  $p-n$ -перехід).

Контактна різниця потенціалів  $U_k$   $p-n$ -переходу для невідроджених напівпровідників визначається рівністю

$$U_k = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_n n_p}{n_i^2}, \quad (5)$$

де  $n_n$  і  $n_p$  – концентрації основних носіїв,  $n_i$  – концентрація вільних носіїв.

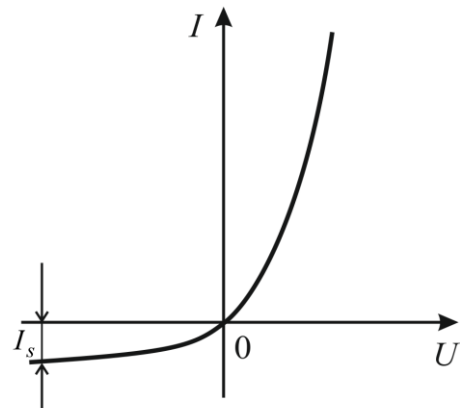


Рис. 1. Вольт-амперна характеристика ідеального  $p-n$ -переходу.

В області  $p$ - $n$ -переходу перебувають нерухомі, некомпенсовані додатньо заряджені донори з концентрацією  $N_D^+$  і від'ємно заряджені акцептори, концентрація яких  $N_A^-$ . Донори і акцептори утворюють електричне поле. Як наслідок  $p$ - $n$ -перехід є подібним до конденсатора певної ємності, яку називають бар'єрною ємністю.

Бар'єрна ємність різкого  $p$ - $n$ -переходу, поза межами якого заряди іонізованих домішок повністю скомпенсовані, визначається зарядами власних носіїв, а всередині нього, де відсутній рух зарядів, – формулою ємності плоского конденсатора

$$C_{\sigma} = \frac{\varepsilon_a S}{h}, \quad (6)$$

де  $\varepsilon_a$  – абсолютна діелектрична проникність напівпровідника,  $S$  – площа і  $h$  – товщина  $p$ - $n$ -переходу.

Електронно-дірковий перехід може бути джерелом ЕРС, перетворюючим випромінювальну або теплову енергію в електричну (напівпровідникові фото- і термоелементи), а також використовуваним для підсилення і генерування високочастотних струмів (транзистори).

## Приклади розв'язку задач

**Приклад 7.1.** Вважаючи товщину подвійного електричного шару, який утворюється у місці контакту двох металів, порядку сталої ґрат  $d \approx 3 \cdot 10^{-10}$  м, контактну різницю потенціалів порядку 1 В, а концентрацію вільних електронів рівною  $n \approx 10^{29} \text{ м}^{-3}$ . Оцінити зміну концентрації електронного газу в контактному шарі. Як впливає ця зміна на електропровідність контактного шару?

### Розв'язок:

Змоделюємо подвійний електричний шар, який утворюється у місці контакту двох металів як плоский конденсатор ємності  $C$ . Нехай, віддаль між його обкладками дорівнює  $d$ , заряд  $q$ , а різниця потенціалів  $U_k$ . Тоді

$$q = CU_k; C = \frac{\varepsilon_0 S}{d} \Rightarrow q = \frac{\varepsilon_0 S U_k}{d}.$$

Поверхнева густина заряду такого контакту дорівнюватиме

$$\sigma = \frac{q}{S} = \frac{\varepsilon_0 U_k}{d}.$$

Відповідно, кількість вільних носіїв заряду  $e$  електронного газу металу на одиничній його площі дорівнюватиме

$$\Delta n = \frac{\sigma}{e} = \frac{\varepsilon_0 U_k}{de}.$$

З іншого боку, поверхнева густина електронного газу може бути знайдена згідно співвідношення: сумарний об'єм приконтактного шару є  $V = Sd$ , а

кількість електронів в ньому є  $N = nV = nSd$  (ці електрони і зосереджені на поверхні  $S$ ), тобто:

$$n_S S = nSd; \Rightarrow n_S = nd.$$

Тому відносна зміна концентрації електронів у контактному шарі

$$\frac{\Delta n}{n_S} = \frac{\varepsilon_0 U_k}{end^2}; \frac{\Delta n}{n_S} = \frac{8,854 \cdot 10^{-12} \cdot 1}{1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{29} \cdot 9 \cdot 10^{-20}} \approx 0,614 \cdot 10^{-2} \approx 0,6\%.$$

це означає, що такий подвійний шар практично не може змінити електропровідності контакту.

**Приклад 7.2.** Використовуючи формулу Річардсона-Дешмана для термоструму, який тече із металу у напівпровідник і із напівпровідника у метал, відшукати рівняння вольт-амперної характеристики випрямляючого контакту метал-напівпровідник.

**Розв'язок:**

Формула Річардсона-Дешмана для термоструму (вивід формули див. у прикладі 5.8) має наступний вигляд:

$$j_s = BT^2 e^{-\frac{A_{\text{вих}}}{kT}}, \text{ де } B = \frac{4\pi e m_e k^2}{h^3} = 120 \text{ А/см}^2\text{К}^2.$$

Для нашого випадку, коли до контакту прикладене зовнішнє поле  $U$ , потенціальний бар'єр з боку напівпровідника буде рівними  $A_{\text{вих}} = e(U_k \pm U)$ , а сила струму обумовлена емісією електронів із напівпровідника у метал буде рівною:

$$I_1 = B e^{-\frac{e(U_k \pm U)}{kT}},$$

у формулі для струму  $I_1$  знак «+» вказує на те, що струм тече з металу у напівпровідник і «-» – з напівпровідника у метал. Величина бар'єру з боку металу за таких умов не зміниться, тому сила струму, обумовлена емісією електронів з металу у напівпровідник, дорівнюватиме

$$I_2 = I_s = B e^{-\frac{eU_k}{kT}}.$$

Тому результуюча сила струму визначатиметься як

$$I = I_1 - I_2 = B e^{-\frac{eU_k}{kT}} \left( e^{\pm \frac{eU}{kT}} - 1 \right) = I_s \left( e^{\pm \frac{eU}{kT}} - 1 \right),$$

де  $I_s = B e^{-\frac{eU_k}{kT}}$  – обернений струм насичення.

**Приклад 7.3.** Відшукати товщину ідеального  $p$ - $n$ -переходу, за умови ступінчастої зміни концентрації іонізованих домішок:

$$N^-(x) = N_D - N_A = \begin{cases} -p_0, & x < 0; \\ N_0, & x > 0. \end{cases}$$

Вісь  $0x$  напрямлена перпендикулярно площині переходу, а початок

відліку обрано у площині контакту. Розглянути випадок, коли  $p_0 \gg N_0$ .

**Розв'язок:**

Розподіл потенціалу в ідеальному  $p$ - $n$ -переході задовольняє рівнянню Пуассона

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon\varepsilon_0}$$

з граничними умовами

$$\left. \frac{d\varphi}{dx} \right|_{x=x_p} = \left. \frac{d\varphi}{dx} \right|_{x=x_n} = 0,$$

де  $x_p, x_n$  – границі  $p$ - $n$ -переходу в областях  $p$  і  $n$  (див. рисунок).

Густину об'ємного заряду можна подати через різницю концентрацій донорів  $N_D$  і акцепторів  $N_A$ :

$$\rho = e(N_D - N_A) = eN(x).$$

Модулі додатніх і від'ємних зарядів у  $p$ - $n$ -переході рівні між собою, тобто

$$q = eS \int_{x_p}^0 |N(x)| dx = eS \int_0^{x_n} |N(x)| dx.$$

Підставляючи сюди  $N(x)$  з умови задачі і інтегруючи, отримаємо:

$$-p_0 x_p = N_0 x_n,$$

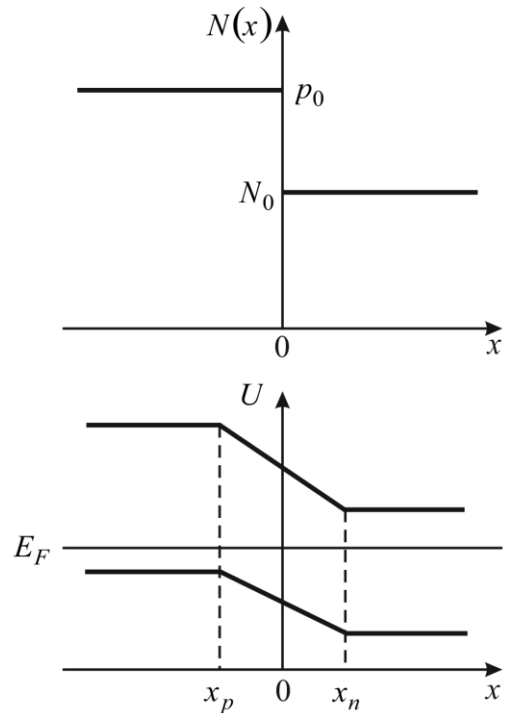
звідки випливає, що глибина проникнення електричного поля в область  $n$  і в область  $p$  відповідно обернено пропорційна концентрації домішок у цих областях. Інтегрування рівняння Пуассона з урахуванням граничних умов та виразу для модуля заряду дає:

$$-U + U_k = \frac{ep_0 N_0 h^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon (p_0 + N_0)},$$

де  $U_k$  – контактна різниця потенціалів. Отже,

$$h = \sqrt{\frac{2(U_k - U)\varepsilon_0 \varepsilon (p_0 + N_0)}{ep_0 N_0}}.$$

У випадку  $p_0 \gg N_0$ , що має місце у сплавних діодах з однорідною базою із напівпровідника  $n$ -типу, товщина переходу дорівнюватиме:



До прикладу 7.3.

$$h \approx \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon(U_k - U)}{eN_0}}.$$

**Приклад 7.4.** Відшукати контактну різницю потенціалів ідеального  $p$ - $n$ -переходу за температури  $T = 300\text{K}$  із лінійним законом зміни концентрації домішок, якщо градієнт концентрації  $a = 10^{19}\text{см}^{-4}$ , товщина переходу  $h = 1,7\text{мкм}$ , а концентрація власних носіїв за вказаної температури  $n_i = 2 \cdot 10^{13}\text{см}^{-3}$ .

**Розв'язок:**

Контактна різниця потенціалів  $U_k$  ідеального  $p$ - $n$ -переходу для невідроджених напівпровідників визначається згідно формули (5) як

$$U_k = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_n n_p}{n_i^2},$$

де  $n_n$  і  $n_p$  – концентрації основних носіїв, кількісна різниця між якими обумовлена відповідним градієнтом концентрації  $a$  і товщиною переходу  $h$  як  $n_n - n_p = ah$ ;  $n_i$  – концентрація вільних носіїв. Разом з тим для ідеального  $p$ - $n$ -переходу концентрації основних носіїв заряду є рівноважними, тобто  $n_p = -n_n$ , тому,

$$\begin{cases} n_n = n_p + ah, \\ -n_n = n_p; \end{cases} \quad (\div) \Rightarrow -1 = 1 + \frac{ah}{n_p} \Rightarrow \begin{cases} n_p = -ah/2, \\ n_n = ah/2. \end{cases}$$

Отже,

$$U_k = \frac{kT}{e} \ln \frac{\left(\frac{ah}{2}\right)^2}{n_i^2} = \frac{2kT}{e} \ln \frac{ah}{2n_i}; \quad U_k = \frac{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{1,602 \cdot 10^{19}} \ln \frac{10^{19} \cdot 10^8 \cdot 1,7 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 10^{13} \cdot 10^6} \approx 0,61\text{В}.$$

**Приклад 7.5.** Із напівпровідника  $p$ -типу із концентрацією дірок  $p_n = 10^{16}\text{см}^{-3}$  і напівпровідника  $n$ -типу, провідність якого  $\sigma_n = 2(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ , виготовлений  $p$ - $n$ -перехід. Відшукати відношення діркового струму до електронного, якщо відомі рухливість дірок  $u_p = 1000\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ , дифузійні довжини дірок та електронів  $L_p = 10^{-2}\text{см}$ ,  $L_n = 10^{-1}\text{см}$ . Перехід вважати ідеальним.

**Розв'язок:**

Струм насичення  $p$ - $n$ -переходу  $I_s$ , згідно формули (4), дорівнює:

$$I_s = eS \left( \frac{D_p p_n}{L_p} + \frac{D_n n_p}{L_n} \right), \quad I_s = I_p + I_n;$$

$$I_p = \frac{eSD_p p_n}{L_p}, \quad I_n = \frac{eSD_n n_p}{L_n};$$

де  $S$  – площа переходу;  $L_n$ ,  $L_p$ ,  $D_n$ ,  $D_p$  – дифузійні довжини і коефіцієнти дифузії

електронів і дірок відповідно;  $n_p, p_n$  – рівноважні концентрації неосновних носіїв.

Питомі провідності, спричинені наявністю у напівпровіднику різнорідних носіїв струму визначається через їх концентрацію  $n$  і рухливість  $u$  відповідно:

$$\sigma_n = en_p u_n, \quad \sigma_p = ep_n u_p.$$

Для невідроджених напівпровідників коефіцієнти дифузії електронів і дірок відповідно дорівнюють:

$$D_n = \frac{u_n kT}{e}, \quad D_p = \frac{u_p kT}{e}.$$

Тоді відношення

$$\frac{I_n}{I_p} = \frac{D_n n_p}{L_n D_p p_n} \frac{L_p}{L_p} = \frac{L_p u_n n_p}{L_n u_p p_n} = \frac{L_p \sigma_n}{L_n e u_p p_n}; \quad \frac{I_n}{I_p} \approx 1,2 \cdot 10^{-2}.$$

**Приклад 7.6.** Використовуючи вольт-амперну характеристику різкого  $p$ - $n$ -переходу, відшукати за  $T = 290\text{К}$  і заданій напрузі  $U = 0,1\text{В}$  густину струму через  $p$ - $n$ -перехід та його опір, якщо густина струму насичення дорівнює  $1\text{ А/м}^2$ .

**Розв'язок:**

Густину струму через  $p$ - $n$ -перехід відшукаємо з рівняння (3), враховуючи, що  $j = I/S$ , де  $S$  – площа переходу, тобто

$$I = I_s \left( e^{\pm \frac{eU}{kT}} - 1 \right), \text{ або } j = j_s \left( e^{\pm \frac{eU}{kT}} - 1 \right); \quad j = 1 \cdot \left( e^{\frac{1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 0,1}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 290}} - 1 \right) = 53,6 \text{ А/м}^2.$$

Диференціальний опір  $R_g$   $p$ - $n$ -переходу будемо шукати шляхом диференціювання рівняння (3) за напругою. Оскільки  $U > 0$ , тоді

$$\frac{1}{R_g} = \frac{\partial I}{\partial U} = \frac{\partial}{\partial U} \left[ I_s \left( e^{\frac{eU}{kT}} - 1 \right) \right] = I_s \frac{e}{kT} e^{\frac{eU}{kT}}.$$

Виконаємо перетворення рівняння (3), враховуючи отриману формулу:

$$I = I_s \left( e^{\pm \frac{eU}{kT}} - 1 \right) = I_s e^{\frac{eU}{kT}} - I_s; \quad \Rightarrow \quad I_s e^{\frac{eU}{kT}} = I + I_s; \quad \frac{1}{R_g} = \frac{e}{kT} (I + I_s),$$

тому

$$\frac{1}{R_g} = \frac{e}{kT} (I + I_s), \text{ або } R_g = \frac{kT}{e(I + I_s)} [\text{Ом}], \text{ або } R_g = \frac{kT}{e(j + j_s)} [\text{Ом} \cdot \text{м}^2];$$

$$R_g = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 290}{1,602 \cdot 10^{-19} (53,6 + 1)} = 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{м}^2.$$

**Задачі для самостійного розв'язку**

**7.1.** Показати, що за кімнатної температури зовнішня контактна різниця потенціалів двох металів  $V^e$  є набагато більшою за внутрішню  $V^i$ . Вважати відомими роботи виходу електронів з металу та відношення концентрацій

вільних електронів, що дорівнює  $n_1/n_2 = 3$ .

**Відповідь:** обґрунтувати.

**7.2.** Оцінити товщину подвійного електричного шару, що утворюється у місці контакту метал-напівпровідник, якщо концентрація вільних електронів у напівпровіднику  $n \approx 10^{21} \text{ м}^{-3}$ , його відносна діелектрична проникність  $\epsilon \approx 10$ , контактна різниця потенціалів  $U_k \approx 1 \text{ В}$ , стала ґрат  $d = 5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ , а із напівпровідника у метал ( $S=1 \text{ м}^2$ ) переходять  $\Delta n \approx 10^{17}$  електронів. Показати, що такий шар має володіти питомим опором, що значно перевищує опір усього об'єму провідника.

$$\text{Відповідь: } h = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon U_k}{e \Delta n}} \approx 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ м.}$$

Поверхнева густина електронів у напівпровіднику  $n_s \approx nd \approx 5 \cdot 10^{11} \text{ м}^{-2}$ , це пов'язано з «оголенням»  $k = \Delta n/n_s \approx 2 \cdot 10^5$  атомних шарів напівпровідника. Товщина граничного шару майже не містить вільних електронів і має величину, що значно перевищує довжину вільного пробігу електронів. Тому цей шар володіє значним опором, отже, у місці контакту утворюється запірний шар.

**7.3.** Обчислити опір запірного шару метал-напівпровідник постійного струму за малих додатних зміщень і кімнатної температури, тобто коли  $eV \ll kT$ , якщо зворотній струм насичення за сталої температури  $I_s = 10 \text{ мкА}$ .

$$\text{Відповідь: } R = \frac{kT}{eI_s} = 2,6 \cdot 10^3 \text{ Ом.}$$

**7.4.** Відшукати температурну залежність диференціального опору у випрямляючому контакті метал-напівпровідник за нульового зміщення та обґрунтувати метод експериментального визначення контактної різниці потенціалів.

$$\text{Відповідь: } U_k = \frac{k \ln(R_{01}/R_{02})}{e(1/T_1 - 1/T_2)}, \text{ де } R_{01}, R_{02} - \text{диференціальні опори}$$

контакту за температур  $T_1, T_2$  відповідно.

**7.5.** Відшукати концентрацію дірок в  $p$ -шарі для германієвого переходу за кімнатної температури, якщо контактна різниця потенціалів  $U_k = 0,32 \text{ В}$ , концентрація електронів в  $n$ -шарі  $n_n = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , а концентрація власних носіїв  $n_i = 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ .

$$\text{Відповідь: } p_p = \frac{n_i^2}{n_n} e^{\frac{eU_k}{kT}} \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}.$$

**7.6.** Відшукати залежність контактної різниці потенціалів  $U_k$   $p-n$ -переходу від питомих провідностей  $\sigma_n, \sigma_p$  і рухливостей  $u_n, u_p$  електронів і дірок.



**Відповідь:**  $U_k = \frac{kT}{e} \ln \frac{\sigma_n \sigma_p}{e^2 u_n u_p n_i^2}$ .

**7.7.** Визначити товщину ідеального  $p-n$ -переходу за умови ступінчатої зміни концентрації іонізованих домішок:

$$N^-(x) = N_D - N_A = \begin{cases} -p_0, & x < 0, \\ N_0, & x > 0. \end{cases}$$

Вісь  $x$  напрямлена перпендикулярно площині переходу, а початок координат обрано в площині контакту. Розглянути випадок, коли  $p_0 \gg N_0$ .

**Відповідь:**  $h = \sqrt{\frac{2(U_k - U)\epsilon_0\epsilon(p_0 + N_0)}{ep_0N_0}}$ , коли  $p_0 \gg N_0$   $h \approx \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon(U_k - U)}{eN_0}}$ .

**7.8.** Відшукати товщину ідеального  $p-n$ -переходу для випадку, коли концентрації іонізованих домішок змінюються за лінійним законом:  $N(x) = N_D - N_A = ax$ , де  $a = \text{const}$ . Вісь  $0x$  і початок відліку обрати так як у прикладі 7.3.

**Відповідь:** Рівняння Пуассона для потенціалу згідно заданого розподілу домішок має вигляд:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{eax}{\epsilon\epsilon_0}.$$

З умови симетричності очевидно, що  $-x_p = x_n = 0,5h$ . Інтегруючи рівняння Пуассона з урахуванням умов прикладу 7.3, шуканий результат є

$$h = \sqrt[3]{\frac{12\epsilon_0\epsilon(U_k - U)}{ea}}.$$

**7.9.** Відшукати силу струму, що йде через ідеальний  $p-n$ -перехід за кімнатної температури, якщо площа переходу  $S = 1 \text{ мм}^2$ , коефіцієнт дифузії дірок  $D_p = 50 \text{ см}^2/\text{с}$ , їх середній час життя  $\tau_p = 3 \cdot 10^{22} \text{ с}$ ,  $\sigma_n \ll \sigma_p = 5 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ ,  $n_i = 10^{20} \text{ м}^{-3}$ . На перехід накладено напругу у пропускному напрямі  $U = 0,3 \text{ В}$ .

**Відповідь:** За умови, що  $\sigma_n \ll \sigma_p$  через перехід буде йти переважно дірковий струм

$$I \approx I_p = eS \frac{D_p p_n}{L_p} \left( e^{\frac{eU}{kT}} - 1 \right).$$

Оскільки  $p_n \approx n_i$  і  $L_p = \sqrt{D_p \tau_p}$ , тому

$$I \approx eS \frac{D_p n_i}{\sqrt{D_p \tau_p}} \left( e^{\frac{eU}{kT}} - 1 \right) \approx 0,65 \text{ А}.$$

**7.10.** Діод з  $p-n$ -переходом виготовлений з матеріалу, для якого відомі

відношення дифузійних довжин і провідностей:  $\frac{L_n}{L_p} = 10$ ,  $\frac{\sigma_p}{\sigma_n} = 12$ . Вважаючи

$p-n$ -перехід ідеальним, визначити, у скільки разів електронний струм менший діркового.

**Відповідь:**  $\frac{I_p}{I_n} = 120$ .

**7.11.** За температурною залежністю зворотнього струму насичення площинного діоду  $I_s = C e^{-\frac{E_g}{kT}}$ , де  $C = \text{const}$ , відшукати ширину забороненої зони  $E_g$  матеріалу діода.

**Відповідь:**  $E_g = \frac{k \ln I_{s1}/I_{s2}}{1/T_2 - 1/T_1}$ .

**7.12.** За вольт-амперною характеристикою різкого  $p-n$ -переходу, відшукати за  $T = 290$  К і додатньою напругою  $U = 0,1$  В густину струму через  $p-n$ -перехід, якщо густина струму насичення дорівнює  $1 \text{ А/м}^2$ .

**Відповідь:**  $I = I_s \left[ e^{\pm \frac{e|U|}{kT}} - 1 \right] = 53,6 \text{ А/м}^2$ ;  $r_E = \frac{kT}{e(I + I_s)} = 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{м}^2$ .

**7.13.** Індій вплавається в кристал германію, що містить миш'як у кількості  $10^{15}$  атомів/см<sup>3</sup>. Після охолодження сплаву індію у ньому міститься  $10^{17}$  атомів/см<sup>3</sup>. Відшукати різницю потенціалів у такому  $p-n$ -переході за  $T = 300$  К, припускаючи, що всі домішки іонізовані і концентрація носіїв у власному напівпровіднику дорівнює  $2,4 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup>.

**Відповідь:**  $\Delta\phi = \frac{kT}{e} \ln \frac{N_A N_D}{n_i^2} = 0,32 \text{ В}$ .

**7.14.** Відшукати вираз для бар'єрної ємності  $p-n$ -переходу, якому притаманний ступінчатий розподіл домішок (приклад 7.3). Розглянути випадок  $p_0 \gg N_0$  і вказати спосіб експериментального визначення концентрацій домішок у базі, т.т.  $N_0$ .

**Відповідь:**  $(S/C_\sigma)^2 = b(U_k - U)$ ,  $b = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon e N_0}$ . Значення  $b$ , а отже, і  $N_0$  (за

сталої  $\epsilon$ ) визначають за нахилом експериментальної прямої, що описує залежність  $(S/C_\sigma)^2$  від  $(U_k - U)$ .

**7.15.** Відшукати бар'єрну ємність  $p-n$ -переходу з лінійним розподілом домішок у ньому (як у задачі 7.8). Вказати на можливість експериментального визначення градієнта концентрації домішок.

**Відповідь:**  $(S/C_6)^3 = \beta(U_k - U)$ ,  $\beta = \frac{12}{(\epsilon_0 \epsilon)^2 e a}$ . Величину коефіцієнта  $\beta$ ,

що містить градієнт концентрації домішки  $a$ , можна відшукати за нахилом прямої, що описує залежність  $(S/C_6)^3$  від  $(U_k - U)$ .

**7.16.** Відшукати фото-ЕРС напівпровідникового фотоелемента в залежності від струму короткого замкнення  $I_\phi$  і струму насичення  $I_s$ . Розглянути окремий випадок, коли  $I_\phi \ll I_s$ .

**Відповідь:**  $U_\phi = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{I_\phi}{I_s} + 1\right)$ ; коли  $I_\phi \ll I_s$   $U_\phi = I_\phi \frac{kT}{I_s e} = I_\phi R$ , де  $R$  –

опір  $p - n$ -переходу постійному струмові за умови малих зміщень.

## 8. Поляризація діелектриків

Електричний стан діелектрика в електричному полі напруженості  $\vec{E}$  описують за допомогою вектора поляризації  $\vec{P}$ , що визначається як

$$\vec{P} = \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^N \vec{p}_{li}, \quad (1)$$

де  $\vec{p}_{li}$  – дипольний момент  $i$ -ї молекули у нескінченно малому об'ємі  $\Delta V$  діелектрика,  $N$  – кількість поляризованих молекул у розглядуваному об'ємі. У випадку йонного кристалу під  $\vec{p}_{li}$  слід розуміти електричний момент елементарної комірки.

За механізмом поляризації розрізняють:

1) Діелектрики з квазіупружними диполями. За відсутності зовнішнього електричного поля молекули таких діелектриків не володіють електричними дипольними моментами. Проте у зовнішньому полі дипольні моменти молекул індукуються. *Індукований дипольний момент молекули* є прямопропорційним величині напруженості локального поля  $\vec{E}_d$ , що діє всередині поляризованого діелектрика на розглядувану молекулу:

$$\vec{p}_l = \alpha \epsilon_0 \vec{E}_d, \quad (2)$$

де  $\alpha$  – молекулярна електрична сприйнятливість діелектрика – макропараметр, що характеризує здатність структурних одиниць діелектрика до поляризації, тобто до зміщення зарядів (в атомах або молекулах). У (2) він є коефіцієнтом пропорційності між дипольним моментом молекули і величиною напруженості локального електричного поля тому його досить часто називають *коефіцієнтом поляризованості* або просто *поляризованістю* молекули;  $\epsilon_0$  – діелектрична стала.

Оскільки локальне поле  $\vec{E}_d$  пов'язано із макроскопічним  $\vec{E}$  співвідношенням

$$\vec{E}_d = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}, \quad (3)$$

де  $\vec{E}$  – напруженість зовнішнього поля. Для діелектриків з квазіупружними диполями справджується формула *Клаузіуса-Моссотті*:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3} \alpha n, \quad (4)$$

що встановлює зв'язок між діелектричною проникністю густих газів та рідин і поляризованістю їх атомів або молекул;  $n$  – концентрація атомів (молекул).

Для хімічно однорідного діелектрика, який складається з однакових молекул, формулу (4) можна записати й інакше:

$$\frac{\mu}{\rho} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3} \alpha N_A = R, \quad (5)$$

де  $R$  називають *молекулярною (молярною) рефракцією*, а величину  $R/\mu = r$  – питомою рефракцією;  $\rho$  – густина речовини,  $\mu$  – її молярна маса;  $\epsilon$  – відносна діелектрична проникність діелектрика.

2) Полярні діелектрики. Їх молекули володіють дипольними моментами  $\vec{p}_l$  і за відсутності зовнішнього електричного поля. У полярних діелектриків головну роль відіграє орієнтаційний механізм поляризації.

Для полярного діелектрика у слабких полях і за відносно високих температур  $p_l E_d \ll kT$  справджується *закон Кюри*:

$$\epsilon = 1 + \frac{np_l^2}{3\epsilon_0 kT} = \text{const.} \quad (6)$$

У сильних полях і за низьких температур ( $p_l E_d \gg kT$ ) дипольні моменти усіх молекул  $\vec{p}_l$  зорієнтовані уздовж поля, і має місце явище *насичення* дипольного моменту діелектрика:

$$P = np_l = P_{\text{max}}. \quad (7)$$

3) Йонні діелектрики у зовнішньому полі поляризуються не лише за рахунок зміщення під впливом поля різнойменних зарядів всередині кожного йона, але й за рахунок зміщення різнойменних йонів.

Сегнетоелектрикам (титан барію, сегнетова сіль і ін.) притаманна нелінійність залежності поляризації від напруженості зовнішнього поля. У малих частинах простору (доменах) у сегнетоелектриків спостерігається спонтанна поляризація. Відносна діелектрична проникність сегнетоелектриків є досить значною, інколи досягає декілька тисяч за своєю величиною.

Залежність абсолютного показника заломлення  $n_{\text{абс}}$  від частоти  $\omega$  електромагнітної хвилі називають дисперсією:

$$n_{\text{абс}} = f(\omega). \quad (8)$$

Якщо  $\frac{dn_{\text{абс}}}{d\omega} > 0$ , що виконується для прозорої частини спектру, то

дисперсію називають нормальною. Для аномальної дисперсії  $\frac{dn_{\text{абс}}}{d\omega} < 0$ .

Поза межами резонансних частот  $\omega_k$  показник заломлення розріджених газів визначається формулою

$$n_{\text{абс}}^2 = 1 + \frac{1}{\epsilon_0} \sum_k \frac{n_k^* e_k^2}{m_k (\omega_k^2 - \omega^2)}, \quad (9)$$

де  $e_k$  і  $m_k$  – заряд і маса відповідного осцилятора,  $n_k^* = n_k f_k$ ,  $n_k$  – кількість осциляторів одного сорту в одиниці об'єму,  $f_k$  – сила осцилятора, що вказує на ступінь його причетності до заломлення світла. Величина цієї сили розраховується за допомогою методів кантової механіки.

Згідно формули (9) у прозорій частині спектру дисперсія є нормальною. Аномальна дисперсія спостерігається для частот  $\omega$ , близьких до власної частоти  $\omega_k$ .

За допомогою співвідношення  $n_{\text{абс}} = \sqrt{\epsilon}$ , що справджується для слабромагнітних середовищ з магнітною проникністю  $\mu \approx 1$ , із формули Клаузіуса-Моссотті (5) отримується формула *Лоренц-Лоренца*:

$$\frac{\mu n_{\text{абс}}^2 - 1}{\rho n_{\text{абс}}^2 + 2} = \frac{n_0 e^2}{3\epsilon_0 m_0 (\omega_0^2 - \omega^2)}. \quad (10)$$

Величина  $R = \frac{\mu n_{\text{абс}}^2 - 1}{\rho n_{\text{абс}}^2 + 2}$  (молярна рефракція) володіє властивістю адитивності і є характерною для кожної речовини, вона майже не залежить від температури і тиску,  $\omega_0$  – резонансна частота.

Речовини, молекули яких володіють властивістю анізотропії поляризованості, у незмінному електричному полі  $\vec{E}_0 = \text{const}$  набувають властивостей одноосних кристалів з оптичною віссю, що є паралельною вектору  $\vec{E}_0$ .

Подвійне променезаломлення, що виявляється під впливом незмінного електричного поля називають *ефектом Керра*. Стала Керра визначається рівністю:

$$K = \frac{n' - n''}{\lambda_0 E_0^2}, \quad (11)$$

де  $\lambda_0$  – довжина хвилі у вакуумі,  $n'$  і  $n''$  – показники заломлення двох лінійно поляризованих перпендикулярно до сталого вектору напруженості електричного поля  $\vec{E}_0$  і відносно одна одній електромагнітних хвиль.

## Приклади розв'язку задач

**Приклад 8.1.** Використовуючи модель атома Томсона, відшукати

поляризованість гідрогену. Згідно цієї моделі атом являє собою щільно заряджену кулю, в центрі якої перебуває точковий електрон із зарядом  $(-e)$ . Додатній заряд атома  $(+e)$  розподілений за об'ємом кулі радіуса  $a$ .

**Розв'язок:**

У зовнішньому однорідному електричному полі напруженості  $\vec{E}$  електрон зміститься від центру кулі у нове положення рівноваги, що визначатиметься радіус-вектором  $\vec{r}$ . З боку додатньо зарядженої частини атома на електрон діятиме сила

$$\vec{F}_1 = \frac{-e^2 \vec{r}}{4\pi\epsilon_0 a^3},$$

де  $a$  – радіус атома.

Враховуючи силу, о діє на електрон з боку електричного поля,

$$\vec{F}_2 = -e\vec{E}_d,$$

де  $\vec{E}_d$  – напруженість діючого поля, з умови рівноваги

$$\vec{F}_1 + \vec{F}_2 = 0$$

отримаємо:

$$\vec{r} = -\frac{4\pi\epsilon_0 a^3}{e} \vec{E}_d.$$

Отже, електричний дипольний момент атома  $\vec{p}_l$  дорівнюватиме:

$$\vec{p}_l = -e\vec{r} = 4\pi\epsilon_0 a^3 \vec{E}_d.$$

**Приклад 8.2.** Відшукати поляризованість гідрогену за допомогою моделі Резерфорда-Бора, припускаючи, що електрон обертається навколо ядра на першій стаціонарній орбіті радіусом  $0,529 \cdot 10^{-10}$  м.

**Розв'язок:**

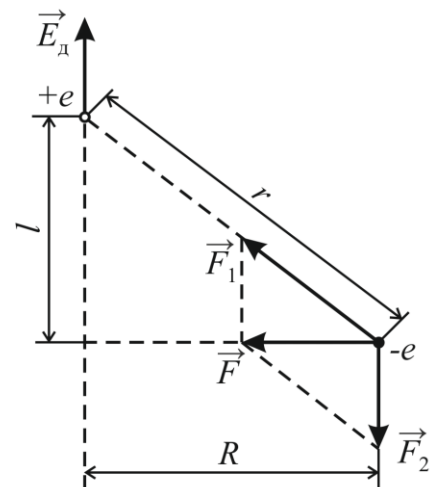
Припустимо для спрощення розрахунків, що напруженість діючого електричного поля  $\vec{E}_d$  спрямована перпендикулярно до площини орбіти електрона. Це поле зміщуватиме центр орбіти відносно ядра на відстань  $l$  (див. рисунок). Сила кулонівського притягання електрона до ядра

$$\vec{F}_1 = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \frac{\vec{r}}{r},$$

де  $r$  – радіус-вектор електрона відносно ядра, разом із силою

$$\vec{F}_2 = -e\vec{E}_d,$$

де  $\vec{E}_d$  – напруженість діючого поля, дають рівнодійну силу  $\vec{F}$ , що належить площині орбіти. Звідки випливає, що



До прикладу 8.2.

$$\frac{l}{r} = \frac{F_2}{F_1} = \frac{4\pi\epsilon_0 r^2 E_{\text{д}}}{e}$$

Тоді за наявності зовнішнього поля дипольний момент атома дорівнюватиме

$$\vec{p}_l = -e\vec{l} = 4\pi\epsilon_0 r^3 \vec{E}_{\text{д}},$$

де  $r = \sqrt{l^2 + R^2} \approx R$ , за умови, що  $l \ll R$ . Тоді для поляризованості гідрогену в основному стані, з урахуванням (2), отримаємо

$$\alpha\epsilon_0 \vec{E}_{\text{д}} = 4\pi\epsilon_0 r^3 \vec{E}_{\text{д}} \Rightarrow \alpha = 4\pi r^3 \approx 4\pi R^3 \approx 4\pi a^3,$$

де  $a$  – радіус першої борівської орбіти. Підрахунки дають величину поляризованості  $\alpha \approx 1,57 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ .

**Приклад 8.3.** Використовуючи квантово-механічну модель атома, показати, що поляризованість гідрогену в основному стані у слабкому зовнішньому електричному полі визначатиметься згідно формули  $\alpha = 3\pi a_0^3$ , де  $a_0$  – радіус першої борівської орбіти.

**Розв'язок:**

Зовнішнє електричне поле спричинює виникнення в атомі дипольного моменту

$$p_l = el,$$

де  $l$  – відстань між центром симетрії електронної хмарини і ядром. Віддаль  $l$  визначають з умови рівноваги ядра, яке з урахуванням діючого поля  $\vec{E}_{\text{д}}$  і кулонівського поля збоку електронної хмарини  $\vec{E}_0$ , матиме вигляд:

$$\vec{E}_{\text{д}} = \vec{E}_0.$$

Напруженість поля  $\vec{E}_0$  визначаємо за теоремою Остроградського-Гауса:

$$\oint_S \vec{E}_0 d\vec{S} = \frac{e}{\epsilon_0}.$$

Обираємо у якості замкненої поверхні сферу радіусом  $l$  з центром у точці 0, перетворимо використовувану формулу до вигляду

$$4\pi l^2 E_0 = \frac{1}{\epsilon_0} \int_0^l e |\psi_{1s}|^2 4\pi r^2 dr,$$

де  $\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$  – хвильова функція основного 1s- стану електрона у

гідрогені. Отже, підставляючи цю функцію у підінтегральний вираз і інтегруючи його, отримаємо

$$E_0 = \frac{el}{3\pi\epsilon_0 a_0^3}.$$

Тоді шуканий дипольний момент атома гідрогену у зовнішньому полі  $\vec{E}_{\text{д}}$  дорівнюватиме

$$p_l = 3\pi\epsilon_0 a_0^3 E_d.$$

Звідки шукана поляризованість  $\alpha$  гідрогену, враховуючи (2), дорівнюватиме

$$\alpha = 3\pi a_0^3.$$

**Приклад 8.4.** За нормальних умов відносна діелектрична проникність газоподібного дисульфиду вуглецю  $\text{CS}_2$   $\epsilon_1 = 1,0029$ . Густина рідкого  $\text{CS}_2$  за температури 293 К є у 381 раз більшою ніж газоподібного. Припускаючи, що атомарна поляризованість дисульфиду вуглецю не змінюється під час його конденсації у рідкий стан, відшукати діелектричну проникність  $\epsilon_2$  рідкого  $\text{CS}_2$ .

**Розв'язок:**

Згідно формули Клаузіуса-Моссотті

$$\frac{\epsilon_2 - 1}{\epsilon_2 + 2} = \frac{1}{3} \alpha n_2, \text{ або } \epsilon_2 = 1 + \frac{\alpha n_2}{1 - \frac{\alpha n_2}{3}},$$

де  $\alpha$  – поляризованість молекули,  $n_2$  – концентрація молекул рідкого дисульфиду вуглецю.

Оскільки для газоподібного стану справджується рівність

$$\alpha = \frac{\epsilon_1 - 1}{n_1},$$

( $n_1$  – концентрація молекул газу  $\text{CS}_2$  за нормальних умов), тоді

$$\epsilon_2 = 1 + \frac{n_2}{n_1} \frac{\epsilon_1 - 1}{1 - \frac{n_2}{n_1} \frac{\epsilon_1 - 1}{3}}.$$

За умови задачі  $n_2/n_1 = 381$ ,  $\epsilon_1 - 1 = 2,9 \cdot 10^{-3}$ , тому

$$\epsilon_2 = 1 + 381 \cdot \frac{2,9 \cdot 10^{-3}}{1 - 381 \cdot \frac{2,9 \cdot 10^{-3}}{3}} = 2,74,$$

що є досить близьким до експериментального результату  $\epsilon_2^{\text{екс}} = 2,64$ .

**Приклад 8.5.** Газоподібний аміак  $\text{NH}_3$ , молекули якого володіють сталим дипольним моментом  $p_0 = 4,9 \cdot 10^{-30}$  Кл·м, помістили в однорідне електричне поле напруженості  $E = 500$  В/м. У якій частки молекул за температури 273 К дипольні моменти утворюватимуть із напрямком вектора напруженості кут, що не перевищує  $45^\circ$ ?

**Розв'язок:**

Використовуючи розподіл Больцмана, відносна частка молекул аміаку, які перебувають у рівноважному стані  $T = \text{const}$ , у зовнішньому електричному полі  $E = \text{const}$ , в елементі фазового об'єму  $d\Gamma_\theta = \sin\theta d\theta$  для відповідної азимутальної змінної  $0 < \theta < \pi$  сферичної системи координат, дипольні моменти яких утворюють із напрямком вектора напруженості кут, що не перевищує  $\pi/4$ , визначатиметься як



$$\frac{\Delta N}{N_{\max}} = \frac{\int_0^{\pi/4} e^{-\frac{p_0 E \cos \theta}{kT}} \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi} e^{-\frac{p_0 E \cos \theta}{kT}} \sin \theta d\theta}.$$

У розглядуваному випадку

$$\beta = \frac{p_0 E \cos \theta}{kT} = \frac{4,9 \cdot 10^{-30} \cdot 500 \cdot \sqrt{2}/2}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 273} \approx 0,7 \cdot 10^{-6} \ll 1.$$

Тоді

$$\frac{\Delta N}{N_{\max}} = \frac{\beta(1 - 1/\sqrt{2})}{2\beta} \approx \frac{0,41}{2 \cdot 1,41} \approx 14,5\%.$$

**Приклад 8.6.** Відшукати сталу Керра для газу, що складається з повністю анізотропних молекул зі сталим дипольним моментом  $p_0$ , напрямком якого співпадає з напрямком поляризованості молекули. Вважати, що безрозмірний параметр  $\beta_1 = \frac{p_0 E_0}{kT} \ll 1$  та  $p_{\text{інд}} \ll p_0$ .

**Розв'язок:**

За наявності однорідного електричного поля вздовж вісі  $Oz$ , розподіл осей анізотропних молекул залежить від кута  $\theta$  між напрямком поляризації і віссю  $z$ , і для електромагнітної хвилі, поляризованої вздовж вісі  $z$ , маємо:

$$\varepsilon_z = 1 + \alpha n \cos^2 \theta,$$

де  $\alpha$  – молекулярна електрична сприйнятливість діелектрика,  $n$  – концентрація молекул діелектрика. Для хвилі поляризованої уздовж вісі  $Oy$ ,

$$\varepsilon_y = 1 + \alpha n \sin^2 \theta \cos^2 \varphi = 1 + \frac{1}{2} \alpha n \sin^2 \theta.$$

Звідки

$$\begin{aligned} \varepsilon_z - \varepsilon_y &= \alpha n \left( \overline{\cos^2 \theta} - \frac{1}{2} \overline{\sin^2 \theta} \right) = \frac{3}{2} \alpha n \left( \frac{2}{3} \overline{\cos^2 \theta} - \frac{1}{3} \overline{\sin^2 \theta} \right) = \frac{3}{2} \alpha n \left( \overline{\cos^2 \theta} - \frac{1}{3} \overline{\cos^2 \theta} - \frac{1}{3} \overline{\sin^2 \theta} \right) = \\ &= \frac{3}{2} \alpha n \left( \overline{\cos^2 \theta} - \frac{1}{3} \left\{ \overline{\cos^2 \theta} + \overline{\sin^2 \theta} \right\} \right) = \frac{3}{2} \alpha n \left( \overline{\cos^2 \theta} - \frac{1}{3} \right). \end{aligned}$$

Зв'язок між діелектричною проникністю  $\varepsilon$  і абсолютним показником заломлення  $n'$  у слабوماгнітному середовищі є наступним:

$$n' = \sqrt{\varepsilon}, \text{ або } (n')^2 = \varepsilon.$$

Тому

$$\varepsilon_z - \varepsilon_y = (n'_z)^2 - (n'_y)^2 = \frac{3}{2} \alpha n \left( \overline{\cos^2 \theta} - \frac{1}{3} \right).$$

Враховуючи, що  $p_{\text{інд}} \ll p_0$ , тому й  $n'_z - n'_y \ll n'_0$ , де  $n'_0$  – показник заломлення у випадку ізотропного розподілення молекул. Отже, маємо

$$n'_z - n'_y = \frac{9}{2} \frac{n'_0 - 1}{n'_0} \left( \overline{\cos^2 \theta} - \frac{1}{3} \right).$$

Потенціальна енергія молекули у сталому за величиною і напрямком зовнішньому електричному полі  $\vec{E}_0$  визначається згідно співвідношення

$$U = -p_0 E_0 \cos \theta,$$

де  $\theta$  – кут між векторами дипольного моменту  $\vec{p}_0$  молекули і вектором напруженості поля  $\vec{E}_0$ . Якщо підставити це співвідношення у розподіл Больцмана, тоді для  $\overline{\cos^2 \theta}$  запишемо:

$$\overline{\cos^2 \theta} = \frac{\int_0^\pi \cos^2 \theta \cdot e^{-\frac{p_0 E_0 \cos \theta}{kT}} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{-\frac{p_0 E_0 \cos \theta}{kT}} \sin \theta d\theta} \approx \frac{1}{3} + \frac{2}{45} \left( \frac{p_0 E_0}{kT} \right)^2.$$

Тоді

$$n'_z - n'_y = \frac{1}{5} \frac{n'_0 - 1}{n'_0} \left( \frac{p_0 E_0}{kT} \right)^2$$

і шукана стала Керра, згідно формули (11), дорівнюватиме

$$K = \frac{n'_0 - 1}{5n'_0 \lambda_0} \left( \frac{p_0}{kT} \right)^2.$$

### Задачі для самостійного розв'язку

**8.1.** Відносна діелектрична проникність гелію  $\epsilon$  за нормальних умов дорівнює 1,000074. Обчислити дипольний момент атома гелію за нормальних умов: а) в однорідному електричному полі напруженістю  $E_1 = 10^5$  В/м; б) в полі світлової хвилі сонячного випромінювання, якщо відомо, що середня напруженість електричного поля світлової хвилі у земної поверхні дорівнює 7 В/см. Порівняти знайдені значення зі сталим дипольним моментом полярних молекул  $p_0 \approx 10^{-30}$  Кл·м.

**Відповідь:** а)  $p_1 = 2,4 \cdot 10^{-36}$  Кл·м,  $p_1/p_0 \approx 2,4 \cdot 10^{-6}$ .

б)  $p_2 = 1,68 \cdot 10^{-38}$  Кл·м,  $p_2/p_0 \approx 1,68 \cdot 10^{-8}$ .

**8.2.** Відшукати відносну діелектричну проникність аміаку за нормальних умов ( $T = 273$  К;  $n = 2,69 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ ), якщо сталий дипольний момент молекули  $\text{NH}_3$   $p_0 = 4,6 \cdot 10^{-30}$  Кл·м та її поляризованість  $\alpha = 1,37 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$ .

**Відповідь:**  $\epsilon = 1 + n \left( \alpha + \frac{p_0^2}{3\epsilon_0 kT} \right) = 1,0060$ .

**8.3.** За величиною відносної діелектричної проникності та густини газів  $\text{O}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{CCl}_4$  за нормальних умов, наведеним у таблиці, визначити за

допомогою формули Клаузіуса-Моссотті діелектричну проникність вказаних речовин у рідкому стані та порівняти з експериментальними значеннями, вказаними у тій же таблиці.

Речовина	Газ		Речовина	
	$\epsilon$	$\rho \cdot 10^3$ , кг/м <sup>3</sup>	$\rho \cdot 10^3$ , кг/м <sup>3</sup>	$\epsilon_{\text{експ}}$
O <sub>2</sub>	1,00055	0,00178	1,44	1,54
Ar	1,00052	0,00143	1,19	1,507
CCl <sub>4</sub>	1,0030	0,0090	1,59	2,24

**Відповідь:**  $\epsilon_{\text{Ar}}^{\text{теор}} = 1,52$ ;  $\epsilon_{\text{O}_2}^{\text{теор}} = 1,509$ ;  $\epsilon_{\text{CCl}_4}^{\text{теор}} = 2,45$ .

**8.4.** У газоподібного аргону відносна діелектрична проникність за нормальних умов складає 1,000517. Рідкий аргон за температури 83 К і тискові в 1 атм має  $\epsilon = 1,53$ . Вважаючи дійсною формулу Клаузіуса-Моссотті, відшукати густину рідкого аргону.

**Відповідь:**  $\rho = 15 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

**8.5.** Для газоподібного хлористого водню, що перебуває в рівноважному стані за температури 300 К, відшукати, за якої напруженості діючого поля другий член розкладу функції Ланжевена  $L(\beta)$  за ступенем малості  $\beta = \frac{p_0 E_{\text{д}}}{kT}$  дає оправку порядку 1% до наближеного виразу  $L(\beta) \approx 1/3\beta$ . Дипольний момент молекули HCl дорівнює  $3,5 \cdot 10^{-30}$  Кл·м.

**Відповідь:**  $E_{\text{д}} = 1,46 \cdot 10^9$  В/м. Отже, за умови, що  $E_{\text{д}} < 10^9$  В/м можна використовувати наближений вираз для функції Ланжевена  $L(\beta) \approx 1/3\beta$ .

**8.6.** Припускаючи, що на електрон в атомі діє квазіпружна сила, і використовуючи класичне співвідношення між поляризованістю  $\alpha$  і радіусом атома  $a$ , обчислити напруженість діючого поля, якщо відомо, що  $a = 0,53 \cdot 10^{-10}$  м. Які заряди спричиняють утворення діючого поля?

**Відповідь:**  $E_{\text{д}} = \frac{k}{e} a = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 a^2} \approx 5,1 \cdot 10^{11}$  В/м. Діюче поле створюється

зарядами, що розташовані поза межами атомом, а не точковим зарядом  $e$ .

**8.7.** Аргон у твердому стані містить близько  $2,5 \cdot 10^{28}$  атомів в об'ємі 1 м<sup>3</sup>. Його поляризованість дорівнює  $2,03 \cdot 10^{-29}$  м<sup>3</sup>. Обчислити відношення діючого поля до прикладеного, вважаючи дійсною формулу (3).

**Відповідь:**  $\frac{E_{\text{д}}}{E} - 1 \approx 10^{-29}$ .

**8.8.** У наведеній таблиці представлені дослідні дані температурної залежності відносної діелектричної проникності водяної пари. Вважаючи водяну пару ідеальним газом, відшукати поляризованість як функцію температури і дипольний момент молекули води.

$T, K$	393	423	453	483
$p, Pa$ $(\epsilon - 1) \cdot 10^5$	75314 53356	81233 49556	87113 46503	92992 43823

**Відповідь:** З табличних даних за допомогою рівняння стану визначають концентрацію молекул  $n$ . Звертаємо увагу на те, що  $n$  у всіх випадках однакова:

$$n = \frac{P_1}{kT_1} = \frac{P_2}{kT_2} = \frac{P_3}{kT_3} = \frac{P_4}{kT_4} \approx 1,4 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}.$$

За сталої концентрації температурна залежність для поляризованості має вигляд

$$\alpha = \frac{A}{T}, \text{ де } A = \frac{p_0^2}{3\epsilon_0 k}.$$

Для  $\alpha = \frac{\epsilon - 1}{n}$  отримуємо наступну таблицю величин:

$\alpha \cdot 10^{28}, \text{ м}^3$	2,9	2,69	2,5	2,38
$(1/T) \cdot 10^4, \text{ К}^{-1}$	25,4	23,6	22,0	20,7

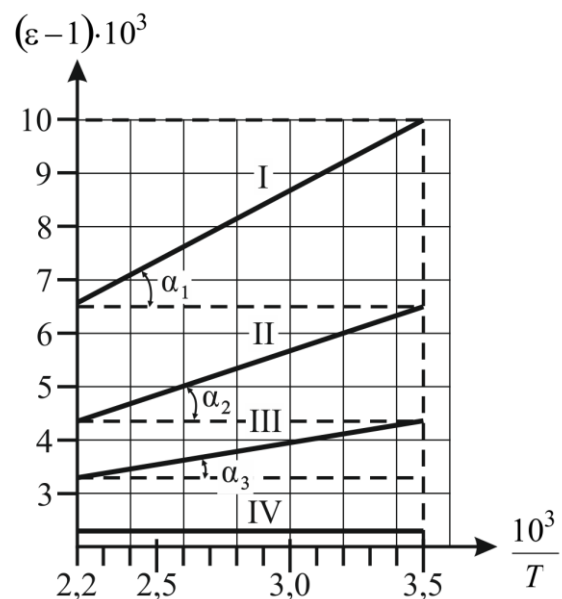
Будуємо графічну залежність  $\alpha = f(1/T)$ , пересвідчуємося у тому, що експериментальні точки накладаються на пряму. За тангенсом кута нахилу шукаємо  $A = 1,12 \cdot 10^{-25} \text{ м}^3 \cdot \text{К}$ . Тоді  $p_0 = \sqrt{3\epsilon_0 k A} = 6,42 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$ .

**8.9.** На рисунку до задачі зображені графіки експериментальної залежності діелектричної проникності від абсолютної температури для різних речовин: I – для  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ; II – для  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; III – для  $\text{CHCl}_3$ ; IV – для  $\text{CCl}_4$ . Що можна сказати про дипольні моменти молекул цих речовин? Вважаючи концентрацію молекул у всіх речовин приблизно однаковою, відшукати відношення дипольних моментів молекул  $p_0^{\text{I}}/p_0^{\text{II}}$  і  $p_0^{\text{II}}/p_0^{\text{III}}$ , де  $p_0^{\text{I}}, p_0^{\text{II}}, p_0^{\text{III}}$  – дипольні моменти молекул  $\text{CH}_3\text{Cl}, \text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{CHCl}_3$  відповідно.

**Відповідь:** з рисунку видно, що молекули  $\text{CCl}_4$  не володіють дипольним моментом. Найбільший дипольний момент у молекули  $\text{CH}_3\text{Cl}$ :

$$\frac{p_0^{\text{I}}}{p_0^{\text{II}}} = \sqrt{\frac{\text{tg } \gamma_1}{\text{tg } \gamma_2}} \approx 2; \quad \frac{p_0^{\text{II}}}{p_0^{\text{III}}} \approx 1,2.$$

**8.10.** Спостережуване значення поляризації насичення титанату барію  $\text{BaTiO}_3$   $P_s = 16 \cdot 10^{-2} \text{ Кл/м}^2$ . За довжиною ребра елементарного кубу



До задачі 8.9.

$a = 4 \cdot 10^{-10}$  м, відшукати дипольний момент елементарного куба і оцінити зміщення центрального йона  $Ti^{4+}$ , вважаючи, що поляризація кристалу обумовлена зміщенням таких йонів.

**Відповідь:**  $p = P_s V_0 \approx 10^{-29}$  Кл·м, де  $V_0 = a^3$  – об'єм елементарного куба;  
 $\frac{\delta}{a} = \frac{0,16}{4} \cdot 100\% = 4\%$ , де  $\delta = \frac{p}{4e} \approx 0,16 \cdot 10^{-10}$  м – зміщення центрального йона  $Ti^{4+}$  із зарядом  $4e$ .

**8.11.** Водень за температури  $0^\circ\text{C}$  і тискові  $10^5$  Па має густину  $\rho_1 = 8,96 \cdot 10^{-2}$  кг/м<sup>3</sup>, його показник заломлення  $n'_1$  дорівнює 1,000138. Густина рідкого водню  $\rho_2 = 68$  кг/м<sup>3</sup>. Вважаючи, що формула Лоренц-Лоренца може бути застосовною до цього випадку, відшукати показник заломлення рідкого водню.

**Відповідь:**  $n'_2 = 1,107$ .

**8.12.** Визначити поляризованість молекули  $\text{CO}_2$ , якщо відомо, що за нормальних умов показник заломлення дорівнює 1,000449.

**Відповідь:**  $\alpha \approx \frac{2(n'_1 - 1)}{n_1} \approx 3,34 \cdot 10^{-29}$  м<sup>3</sup>.

**8.13.** Відшукати максимальну швидкість руху вільного електрона під час його вимушених коливань у полі сонячного випромінювання поблизу поверхні Землі. Показати, що максимальна сила з боку магнітного поля  $F_m$  є набагато меншою за максимальну силу  $F_e$ , що діє на електрон з боку електричного поля світлової хвилі. Поле сонячного випромінювання у даній точці вважати монохроматичним випромінюванням типу  $E = E_0 \cos \omega t$  з частотою  $\omega = 3,42 \cdot 10^{15}$  с<sup>-1</sup> і  $E_0 \approx 10^3$  В/м.

**Відповідь:**  $v_{\max} = \frac{e_0 E_0}{m_e \omega} \approx 5,14 \cdot 10^{-2}$  м/с;  $\frac{F_m}{F_e} \approx \frac{v_{\max}}{c} \ll 1$ .

**8.14.** У хлористого натрію показник заломлення  $n' = 1,5$ , статична діелектрична проникність  $\epsilon_{\text{ст}} = 5,62$ . Різниця між  $n'$  і  $\sqrt{\epsilon_{\text{ст}}}$  у випадку йонних кристалів обумовлена йонною поляризованістю. Визначити частку відносної діелектричної проникності монокристалу  $\text{NaCl}$ , що пов'язана з йонною поляризованістю. Під час виконання розрахунків  $\Delta\epsilon$  використовувати наступні експериментальні дані: власна частота молекули  $\text{NaCl}$  дорівнює  $5,6 \cdot 10^6$  с<sup>-1</sup>; об'єм, що припадає на одну молекулу в кристалі,  $V_0 = 2a^3 = 4,48 \cdot 10^{-29}$  м<sup>3</sup>; знехтувати відмінністю між діючим і макроскопічним електричними полями.

**Відповідь:**  $\Delta\epsilon^i = \frac{\Delta P}{\epsilon_0 E} = \frac{e^2}{\epsilon_0 \omega_0^2 V_0} \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \approx 2,7$ , де  $M_1$  і  $M_2$  – маси йонів

$\text{Na}^+$  та  $\text{Cl}^-$  відповідно. Таке знайдене значення  $\Delta\epsilon^i$  є досить близьким до

експериментального  $\Delta\varepsilon_{\text{експ}}^i = 5,62 - 2,25 = 3,37$ .

**8.15.** На засадах класичної електронної теорії та з урахуванням діючого поля показати, що у прозорій частині спектру для показника заломлення справджується вираз:

$$(n')^2 = \varepsilon = 1 + \frac{ne^2}{\varepsilon_0 \left[ m_e (\omega_0^2 - \omega^2) - \frac{ne^2}{3\varepsilon_0} \right]},$$

де  $n$  – кількість електронів в одиниці об'єму;  $\omega$  – частота зовнішньої електричної монохроматичної хвилі;  $\omega_0$  – власна частота оптичних електронів.

**Відповідь:** обґрунтувати.

**8.16.** На основі результатів попередньої задачі, визначити, за яких тисків газу і частотах падаючого світла для гідрогену та температури 5000 К для показника заломлення в прозорій частині спектру справджується співвідношення:

$$n' \approx 1 + \frac{ne^2}{2\varepsilon_0 m_e (\omega_0^2 - \omega^2)}.$$

Відшукати на основі класичних уявлень резонансну частоту електрона в гідрогені діаметром  $d \approx 10^{-10}$  м.

**Відповідь:**  $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m_e}} = \sqrt{\frac{e^2}{\varepsilon_0 m_e \alpha}} = \frac{e}{d \sqrt{\frac{\pi \varepsilon_0 m_e d}{2}}} \approx 4,5 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1};$

З нерівності  $\frac{ne^2}{3\varepsilon_0} \ll m_e |\omega_0^2 - \omega^2|$ , де  $n = \frac{p}{kT}$  ( $p$  – тиск) отримуємо умову:

$$p \ll 2 \cdot 10^{-23} |2 \cdot 10^{33} - \omega^2| \text{ Па.}$$

**8.17.** Відшукати наближено кількість оптичних електронів в одиниці об'єму речовини, якщо для рентгенівського випромінювання з довжиною хвилі  $\lambda = 3 \cdot 10^{-10}$  м показник заломлення  $n' = 0,99999$ .

**Відповідь:**  $n \approx 2 \cdot 10^{29} \text{ м}^{-3}$ .

**8.18.** Нехтуючи зіткненнями між йонами й електронами та дією магнітного поля на заряджені частинки, отримати вираз для відносної діелектричної проникності  $\varepsilon(\omega)$  і показника заломлення  $n'$  розрідженої плазми в полі монохроматичної хвилі  $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - qz)}$ .

**Відповідь:**  $\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{1}{\varepsilon_0 \omega^2} \left( \frac{e^2 n_e}{m_e} + \sum_k \frac{e_k^2 n_k}{M_k} \right)$ , де  $m_e$  і  $M_k$  – маси електрона і

йона,  $n_e$  і  $n_k$  – їх концентрації;  $(n')^2 = 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2}$ , де  $\omega_0$  – частота плазми.

**8.19.** Показник заломлення іоносфери для радіохвиль з частотою  $100 \text{ мкс}^{-1}$  дорівнює  $n' = 0,90$ . Визначити концентрацію електронів іоносфери.

**Відповідь:**  $n_e = \frac{(1 - (n')^2) \omega^2 \epsilon_0 m_e}{e^2} \approx 5 \cdot 10^{11} \text{ м}^{-3}$ .

**8.20.** Припускаючи, що на електрон в атомі діє квазіупружна сила, відшукати поляризованість атома  $\alpha(\omega)$  в полі електромагнітної монохроматичної хвилі частотою  $\omega$ , враховуючи силу променевого тертя  $\vec{F}_T = -2m_e \gamma \vec{v}$ , де  $\gamma = \frac{\mu_0 e^2 \omega_0^2}{12\pi m_e c}$ ,  $\omega_0$  – власна частота електрона.

**Відповідь:**  $\alpha(\omega) = \frac{e^2}{\epsilon_0 m_e (\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\omega\gamma)}$ .

**8.21.** Електричне поле  $\vec{E}$  світлової хвилі, що проходить через середовище з показником заломлення  $n'$ , дорівнює  $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega \left( t - \frac{n'z}{c} \right)}$ .

а) Показати, що якщо  $n' = n'_0 - i\chi$ , тоді

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-\frac{\chi \omega z}{c}} e^{i\omega \left( t - \frac{n'_0 z}{c} \right)}.$$

б) Використовуючи вираз

$$n' - 1 = \frac{ne^2}{2\epsilon_0 m_e} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma},$$

відшукати, за яким законом зменшується інтенсивність світлової хвилі з частотою  $\omega$ , що дорівнює власній частоті  $\omega_0$  електрона.

**Відповідь:** а) обґрунтувати; б)  $I = I_0 e^{-\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e \gamma c} z}$ .

**8.22.** Відшукати показник заломлення алюмінію та графіту для рентгенівських променів з довжиною хвилі  $\lambda = 1,56 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ , припускаючи, що власна частота електронів є на багато меншою за частоту рентгенівського випромінювання.

**Відповідь:**  $n'_{\text{Al}} \approx 1 - 6,5 \cdot 10^{-7}$ ,  $n'_C \approx 1 - 7,1 \cdot 10^{-10}$ .

**8.23.** Обчислити різницю показників заломлення  $n'_z$  і  $n'_y$  газу, що складається з повністю анізотропних молекул, для електромагнітних хвиль, електричні вектори яких коливаються відповідно вздовж осей  $y$  і  $z$  в залежності від розподілу осей молекул за кутами  $\theta$  (кут між  $Oz$  і віссю молекули). Вважати, що різниця  $(n'_z - n'_y) \ll n'_0$  і  $n'_0$  (показник заломлення для ізотропного розподілу молекул) є наближено рівним одиниці.

**Відповідь:**  $n'_z - n'_y = \frac{9}{2} \frac{n'_0 - 1}{n'_0} \left( \cos^2 \bar{\theta} - \frac{1}{3} \right)$ .

**8.24.** Знайти сталу Керра для газу, що складається з повністю анізотропних молекул без сталого дипольного моменту. Напруженість сталого електричного поля  $\vec{E}_0$  паралельна вісі  $z$ . Безрозмірний параметр  $\beta = (\alpha E_0^2 / 2kT) \ll 1$ .

**Відповідь:** 
$$K = \frac{n'_0 - 1}{5\lambda_0 n'_0} \left( \frac{\alpha}{kT} \right).$$

## 9. Магнітні властивості речовини

### Діа- і парамагнетизм

Діамагнетизм притаманний усім тілам, але у чистому вигляді зустрічається лише у тих речовин, у яких власний магнітний момент атомів дорівнює нулю. Індукований магнітний момент атома, обумовлений прецесією електронів навколо напрямку зовнішнього магнітного поля  $\vec{B}$ , дорівнює:

$$\vec{M}_{\text{інд}} = -\frac{e^2}{6m_e} \vec{B} \sum_{i=1}^Z \overline{r_i^2}, \quad (1)$$

де  $Z$  – кількість електронів в атомі,  $\overline{r_i^2}$  – середнє значення квадрата віддалі  $i$ -го електрона від ядра.

Діамагнітна сприйнятливість  $\chi_{\mu}^{\text{діа}}$  ідеального газу визначається формулою

$$\chi_{\mu}^{\text{діа}} = \frac{J_m}{H} = -\frac{\mu_0 n e^2}{6m_e} \sum_{i=1}^Z \overline{r_i^2}, \quad (2)$$

де  $\vec{J}_m$  – намагніченість або магнітний момент одиниці об'єму речовини,  $\vec{H}$  – напруженість магнітного поля,  $n$  – концентрація атомів,  $\mu_0$  – магнітна стала.

Речовини, атоми яких володіють власним магнітним моментом  $\vec{M}$  є парамагнітними, якщо взаємодія між магнітними моментами атомів є незначною. Намагніченість парамагнетика у магнітному полі  $\vec{B}$  без урахування явища просторового квантування визначається формулою

$$J_m = nM \left( \text{cth}\beta - \frac{1}{\beta} \right) \equiv nML(\beta), \quad (3)$$

де  $\beta = \frac{MB}{kT}$ ,  $L(\beta)$  – функція Ланжевена.

З урахуванням просторового квантування намагніченість дорівнюватиме:

$$J_m = ng\mu_B J \left( \frac{2J+1}{2J} \text{cth} \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \text{cth} \frac{x}{2J} \right) \equiv ng\mu_B JB_J(x), \quad (4)$$

де  $x = \frac{g\mu_B JB}{kT}$ ,  $B_J(x)$  – функція Брілюена,  $g$  – фактор Ланде,  $J$  – квантове



число повного механічного моменту. Коли  $x \ll 1$  (слабкі магнітні поля і не дуже низькі температури) розклад функції  $B_J(x)$  за нескінченно малим параметром  $x$  дає

$$J_m = \frac{ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3kT} \mu_0 H. \quad (5)$$

Звідки випливає закон Кюрі для парамагнітної сприйнятливості:

$$\chi_\mu^{\text{пара}} = \frac{C}{T}, \quad (6)$$

де  $C$  – стала Кюрі

$$C = \frac{ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k} \mu_0 = \frac{n\mu_0 (p_B \mu_B)^2}{3k}, \quad (7)$$

$p_B$  – ефективне число магнетонів Бора, що припадають на один атом.

Магнітна сприйнятливість  $\chi_\mu$  твердого тіла складається з діамагнітної сприйнятливості кристалічних ґрат  $\chi_\mu^{\text{діа}}$  і сприйнятливості носіїв заряду  $\chi_\mu^e$ :

$$\chi_\mu = \chi_\mu^{\text{діа}} + \chi_\mu^e. \quad (8)$$

Магнітна сприйнятливість електронів провідності металу дорівнює:

$$\chi_\mu^e = \chi_\mu^{\text{пара}} + \chi_\mu^{\text{діа}} = \frac{n\mu_0\mu_B^2}{2E_{F0}} \left( 3 \frac{m_{\text{еф}}}{m_e} - \frac{m_e}{m_{\text{еф}}} \right), \quad (9)$$

де  $n$  – концентрація;  $m_{\text{еф}}$ ,  $m_e$  – ефективна і маса спокою електрона відповідно;

$E_{F0}$  – енергія Фермі за абсолютного нуля температур;  $\mu_0$  – магнітна стала;  $\mu_B$  – магнетон Бора.

## Феромагнетизм

Речовини, атоми яких володіють власним магнітним моментом  $\vec{M}$  є феромагнітними, якщо моменти  $\vec{M}$  сусідніх атомів унаслідок їх взаємодії орієнтуються паралельно один до одного. Самовільна паралельна орієнтація формально може бути пояснена за рахунок введення внутрішнього або молекулярного поля  $\vec{B}_M$  (поле Вейса):

$$B_M = A_J J_m, \quad (10)$$

де  $A_J$  – стала молекулярного поля. Тоді, враховуючи діюче поле на йон ґрат як  $\vec{B}_d = \vec{B} + \vec{B}_M$ , намагніченість  $J_m$  речовини визначатиметься формулою

$$J_m = ng\mu_B s \left( \frac{2s+1}{2s} \text{cth} \frac{2s+1}{2s} x - \frac{1}{2s} \text{cth} \frac{x}{2s} \right) \equiv ng\mu_B s B_s(x), \quad (11)$$

де  $s$  – спін вузла кристалічних ґрат;  $x = \frac{g\mu_B B_d}{kT}$ ;  $B_s(x)$  – функція Брілюена;  $g$  – фактор Ланде;  $n$  – кількість атомів в одиниці об'єму.

Температура переходу речовини із феромагнітного стану до парамагнітного (температура Кюрі) дорівнює:

$$T_c = \frac{A_J n \mu_B^2 g^2 s(s+1)}{3k}. \quad (12)$$

Коли  $T > T_c$ , магнітна сприйнятливість задовольняє закону Кюрі-Вейса:

$$\chi_\mu = \frac{C}{T - T_c}, \quad C = \text{const}. \quad (13)$$

Згідно моделі Ізінга кожен вузол ґрат феромагнетика володіє спіном  $\vec{s}$ , який може орієнтуватися або в одному напрямку ( $\sigma = +1$ ), або у протилежному ( $\sigma = -1$ ); також враховується лише парна обмінна взаємодія електронів сусідніх вузлів ґрат. Енергія електронів, пов'язана із взаємною орієнтацією їх спінів у вузлах кубічних ґрат, і може бути записана як

$$E_{\text{обм}} = -A \sum_{i \neq j} \sigma_i \sigma_j, \quad (14)$$

де  $A$  – обмінний інтеграл, який відповідає парі сусідніх вузлів. Якщо  $A > 0$ , тоді у нерівноважному стані кристалу спіни сусідніх вузлів будуть вишикуватися паралельно, тобто тіло буде феромагнітним. Якщо ж  $A < 0$ , тоді сусідні спіни прагнутимуть вишикуватися антипаралельно один до одного, речовина у цьому випадку буде антиферомагнетиком або ферімагнетиком (нескомпенсований антиферомагнетизм).

## Приклади розв'язку задач

**Приклад 9.1.** Гідроген в основному стані перебуває в однорідному магнітному полі  $\vec{B}$ . Відшукати напруженість магнітного поля  $\vec{H}_0$ , обумовлену прецесією електронної хмарини, у центрі атома.

### Розв'язок:

В основному стані гідрогену має місце сферично-симетричний розподіл електричного заряду, оскільки хвильова функція 1s- стану має вигляд

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}},$$

де  $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$  – радіус першої борівської орбіти.

Нехай елементарний заряд електронної хмарини, з урахуванням її сферично-симетричного розподілу, дорівнюватиме

$$dq(r, \theta) = \int_0^{2\pi} (e |\psi_{1s}|^2 r^2 \sin \theta d\theta dr) d\phi = 2\pi \rho(r) r^2 \sin \theta d\theta dr; \quad \rho(r) = e |\psi_{1s}|^2.$$

Тоді струм прецесії навколо  $\vec{B} \uparrow \uparrow 0\vec{z}$ :

$$di(r, \theta) = \frac{\omega_L dq(r, \theta)}{2\pi} = \frac{eB}{2m_e} \rho(r) r^2 \sin \theta d\theta dr.$$

У центрі атома цей струм утворює магнітне поле

$$d\vec{H}_0 = -\frac{e\vec{B}}{4m_e} \rho(r) r dr \sin^3 \theta d\theta.$$

Інтегруючи цей вираз за змінними  $r$  та  $\theta$ , отримуємо:

$$\vec{H}_0 = -\frac{e^2 \vec{B}}{4m_e \pi a_0^3} \int_0^\infty e^{-\frac{2r}{a_0}} r dr \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta = -\frac{e^2 \vec{B}}{12\pi m_e a_0}.$$

**Приклад 9.2.** Відшукати діамагнітну сприйнятливість атомарного водню за нормальних умов (температура 273 К і тиск  $10^5$  Па), якщо розподіл густини заряду електронної хмарини гідрогену дорівнює  $\rho_e(r) = \frac{e}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0}$ , де  $a_0$  – радіус першої борівської орбіти.

**Розв'язок:**

Скористаємось формулою (2):

$$\chi_\mu^{\text{діа}} = -\frac{\mu_0 n Z e^2}{6m_e} \overline{r^2},$$

де  $Z = 1$  – порядковий номер гідрогену у таблиці Менделєєва, який вказує на кількість електронів в атомі;  $n = \frac{N_A}{V_A} = \frac{6,022 \cdot 10^{23}}{2,24 \cdot 10^{-2}} = 2,687 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$  – концентрація гідрогену в атомарному водні.

Враховуючи, що за умови  $\rho_e(r) = \frac{e}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0}$ , впевнюємося, що гідроген перебуває в 1s- стані, де

$$\Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}.$$

Тому

$$\overline{r^2} = \int r^2 |\Psi_{100}|^2 dV = 3a_0^2,$$

тоді

$$\chi_\mu^{\text{діа}} \approx -1,314 \cdot 10^{-9}.$$

**Приклад 9.3.** Визначити молярну діамагнітну сприйнятливість газоподібного гелію, враховуючи, що амплітуда ймовірності атома  $\text{He}_2^4$  в основному стані:

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{(Z')^2}{\pi a_0^3} e^{-\frac{Z'(r_1+r_2)}{a_0}},$$

де  $Z' = \frac{27}{16}$ ,  $a_0 = 0,528 \cdot 10^{-10}$  м.

**Розв'язок:**

Використовуючи формулу для відшукування середніх значень спостережуваних величин,

$$\overline{r_1^2 + r_2^2} = \iint (r_1^2 + r_2^2) |\psi(r_1, r_2)|^2 dV_1 dV_2 =$$

$$= \frac{(Z')^6 \cdot 16}{a_0^6} \left\{ \int_0^\infty e^{-\frac{2Z'}{a_0} r_1} r_1^4 dr_1 \int_0^\infty e^{-\frac{2Z'}{a_0} r_2} r_2^2 dr_2 + \int_0^\infty e^{-\frac{2Z'}{a_0} r_1} r_1^2 dr_1 \int_0^\infty e^{-\frac{2Z'}{a_0} r_2} r_2^4 dr_2 \right\} = 6 \frac{a_0^2}{(Z')^2}.$$

Скористаємось формулою (2) і знаходимо:

$$\chi_{\mu\nu}^{\text{діа}} = -\frac{Ze^2 N_A \mu_0 a_0^2}{2m_e (Z')^2} = -\frac{2 \cdot (1,6 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 4\pi \cdot 10^{-7} \cdot (0,528 \cdot 10^{-10})^2}{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \cdot (27/16)^2} \approx -2,08 \cdot 10^{-11} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}.$$

**Приклад 9.4.** Молярна магнітна сприйнятливість  $\chi_{\mu\nu}^{\text{пара}}$  окису хрому  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  дорівнює  $5,8 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{моль}$ . Визначити магнітний момент  $M$  молекули  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (у магнетонах Бора), якщо температура  $T=300$  К.

**Розв'язок:**

Магнітна сприйнятливість  $\chi_{\mu}^{\text{пара}}$  парамагнітних речовин згідно теорії Ланжевена визначається формулою

$$\chi_{\mu}^{\text{пара}} = \mu_0 n \frac{M^2}{3kT},$$

де  $n$  – концентрація молекул;  $M$  – магнітний момент молекули,  $\mu_0$  – магнітна стала. Тоді молярна магнітна сприйнятливість  $\chi_{\mu\nu}^{\text{пара}}$  одиниці об'єму магнетика дорівнюватиме

$$\chi_{\mu\nu}^{\text{пара}} = \mu_0 N_A \frac{M^2}{3kT},$$

де  $N_A$  – стала Авогадро. Отже, шуканий магнітний момент молекули

$$M = \sqrt{3kT \chi_{\mu\nu}^{\text{пара}} / (\mu_0 N_A)}.$$

Враховуючи параметри задані в умові задачі, розрахунки дають  $M \approx 3,09 \cdot 10^{-23} \text{ А} \cdot \text{м}^2$ . Магнетон Бора  $\mu_B = 0,927 \cdot 10^{-23} \text{ А} \cdot \text{м}^2$ , тому шуканий магнітний момент у магнетонах Бора:  $M \approx 3,34 \mu_B$ .

**Приклад 9.5.** На основі моделі молекулярного поля Вейса для феромагнітного кристала і використовуючи вираз для намагніченості через функцію Ланжевена, оцінити величину сталої  $A_J$  молекулярного поля. Розрахунки виконати для заліза, вважаючи, що температура Кюрі  $T_c = 1043$  К, магнітний момент атома  $M = 2,8 \mu_B$ , а кількість атомів в одиниці об'єму  $n = 10^{29} \text{ м}^{-3}$ .

**Розв'язок:**

Запишемо формулу для відносної спонтанної намагніченості феромагнетика

$$\frac{J_m(T)}{J_m(0)} = L(y), \quad y = \frac{MB_M}{kT}.$$

З іншого боку,

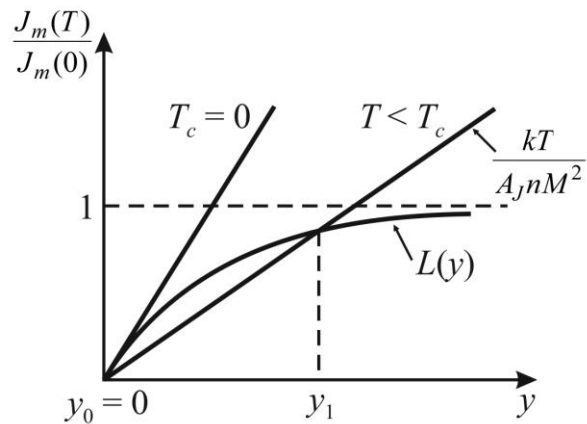
$$\frac{J_m(T)}{J_m(0)} = \frac{B_M}{A_J M n} \equiv \frac{kT}{A_J n M^2} y, \quad A_J = \text{const.}$$

Рівняння типу

$$L(y) = \frac{kT}{A_J n M^2} y$$

можна розв'язати графічно (див. рисунок до прикладу). За достатньо низької температури  $T < T_c$ , це рівняння має два корені:  $y_0 = 0$ ,  $y_1 \neq 0$ . У наближенні молекулярного поля ( $B_M \neq 0$ ) та за умови, що  $T < T_c$  слід зважати на те, що значення другого кореня  $y_1 \neq 0$ . Температуру Кюрі відшукаємо з умови

$$\frac{kT}{A_J n M^2} = \left( \frac{\partial L(y)}{\partial y} \right)_{y=0}.$$



До прикладу 9.5.

З якої для сталої молекулярного поля отримуємо:

$$A_J = \frac{3kT}{nM^2}; \quad A_J \approx 6 \cdot 10^{-4} \text{ (Тл}\cdot\text{м)/А.}$$

**Приклад 9.6.** Відшукати енергію обмінної взаємодії з розрахунку на один атом заліза. Розрахунки виконати, вважаючи, що температура Кюрі  $T_c = 1043 \text{ К}$ , магнітний момент атома  $M = 2,22\mu_B$ . Показати також, що обмінна взаємодія не ототожнюється з магнітною взаємодією.

**Розв'язок:**

Зважаючи на те, що за температури Кюрі руйнується спонтанне упорядкування спінів атомів феромагнетика, енергію обмінної взаємодії  $E_{\text{обм}}$ , з розрахунку на один атом речовини, за порядком величини можна вважати рівною  $kT_c$ . Тоді для заліза  $E_{\text{обм}} \approx kT_c \approx 0,1 \text{ еВ}$ .

Енергію магнітної взаємодії виконаємо за допомогою формули

$$W = -(\vec{M}_1 \vec{B}),$$

де  $\vec{M}_1$  – магнітний момент атома,  $\vec{B}$  – індукція магнітного поля, створювана сусіднім атомом з магнітним моментом  $\vec{M}_2$ . У розрахунку на один атом

енергію магнітної взаємодії можна подати через магнітні моменти взаємодіючих атомів як

$$E_{\text{магн}} = \frac{\mu_0 M_1 M_2}{r^3},$$

де  $r = a = 2,86 \cdot 10^{-10}$  м – відстань між сусідніми атомами заліза.

Отже,  $E_{\text{магн}} \approx 0,003 \text{ eВ} \ll E_{\text{обм}}$ . Таким чином, взаємодія, яка впорядковує магнітні моменти атомів, не спричинюється магнітною взаємодією.

### Задачі для самостійного розв'язку

**9.1.** Використовуючи результати отримані у прикладі 9.3, обчислити магнітний момент атома гелію  ${}^2\text{He}^4$ , що перебуває в основному стані і магнітному полі індукцією  $B = 1$  Тл.

**Відповідь:**  $M = 3 \cdot 10^{-6} \mu_B$ .

**9.2.** Діамагнітна молярна сприйнятливість іонізованого літію  $\text{Li}^+$  дорівнює  $\chi_{\text{дв}}^{\text{діа}} = -8,8 \cdot 10^{12} \text{ м}^3/\text{моль}$ . Відшукати середню відстань електронів від ядра, вважаючи розкид значень відстаней незначним.

**Відповідь:**  $\bar{r} = 3,52 \cdot 10^{-11} \text{ м}$ .

**9.3.** Вважаючи, що основний внесок у діамагнетизм вносять зовнішні електрони атома, оцінити радіуси зовнішніх оболонок йонів  $\text{Na}^+$  та  $\text{Cl}^-$ , якщо їх молярні діамагнітні сприйнятливості дорівнюють відповідно  $-7,6 \cdot 10^{-11}$  і  $-3,04 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{моль}$ .

**Відповідь:**  $5,2 \cdot 10^{-11} \text{ м}$ ;  $1,04 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ .

**9.4.** Розріджений парамагнітний газ, що містить  $N = 10^9$  молекул, перебуває у магнітному полі  $B = 10$  Тл за  $T = 100$  К. Магнітний момент кожної молекули дорівнює магнетону Бора. Відшукати кількість молекул  $N_1$ , магнітні моменти яких утворюють з напрямком поля кут, що не перевищує  $30^\circ$ .

Просторове квантування не враховувати. Як впливають на кількість  $N_1$  підвищення температури і зменшення величини магнітної індукції?

**Відповідь:**  $N_1 = N \frac{e^\beta - e^{\frac{\sqrt{3}}{2}\beta}}{e^\beta - e^{-\beta}} \approx 7,1 \cdot 10^7$ , де  $\beta = \frac{\mu_B B}{kT} \approx 6,72 \cdot 10^{-2}$ .

Підвищення температури і зменшення величини магнітної індукції спричинюють зменшення  $N_1$ .

**9.5.** Визначити намагніченість розрідженого газу, молекули якого володіють магнітним моментом  $M = 2,5\mu_B$ , поміщеного за температури  $T = 300$  К у зовнішнє магнітне поле з індукцією 2 Тл. Концентрація газу  $n = 10^{20} \text{ м}^{-3}$ .

**Відповідь:**  $\frac{MB}{kT} \approx 0,0112 \ll 1$ , тому  $J_m = \frac{nM^2 B}{3kT} \approx 8,65 \cdot 10^{-6} \text{ А/м}$ .

**9.6.** Молярна намагніченість деякого розрідженого парамагнітного газу, що перебуває за температури 300 К у слабкому магнітному полі  $B = 10^{-2}$  Тл, дорівнює  $1,5 \cdot 10^{-4}$  Дж/(Тл·моль). Визначити сталу Кюрі, віднесену до 1 моля газу, і магнітний момент молекули.

**Відповідь:**  $C_v \approx 5,65 \cdot 10^{-6}$  (К·м<sup>3</sup>)/моль,  $M = 1,9\mu_B$ .

**9.7.** Обчислити парамагнітну сприйнятливість (одиниці об'єму) кисню за нормальних умов у слабкому магнітному полі. Магнітний момент молекули O<sub>2</sub> дорівнює  $2,8\mu_B$ .

**Відповідь:**  $\chi_\mu^{\text{пара}} \approx 2,01 \cdot 10^{-6}$ .

**9.8.** Показати, що намагніченість парамагнетика з урахуванням явища просторового квантування описується формулою (4). Спростити отриманий вираз для: а) класичної межі  $J \rightarrow \infty$ , коли магнітний момент атома має нескінчену множину дозволених орієнтацій в магнітному полі  $\vec{B}$ ; б) слабких магнітних полів і високих температур; в) квантової межі  $J = 1/2$ .

**Відповідь:** а)  $J_m = nM \left( \text{cth} \frac{MB}{kT} - \frac{kT}{MB} \right) \equiv nML \left( \frac{MB}{kT} \right)$ ,  $M$  – магнітний момент атома; б)  $J_m = n \frac{g^2 \mu_B^2 J(J+1) \mu_0}{3kT} H$ ; в)  $J_m = n \mu_B \text{th} \frac{\mu_B B}{kT}$ .

**9.9.** Парамагнітний газ, що містить атоми в стані <sup>1</sup>P, перебуває за температури 300 К у магнітному полі індукцією  $B = 1$  Тл. Обчислити відношення  $\Delta N/N$ , де  $\Delta N$  – різниця кількості атомів з додатньою і від'ємною проекціями магнітних моментів на напрямок поля,  $N$  – загальна кількість атомів. Обрахунки виконати: а) з урахуванням правил просторового квантування; б) згідно класичних уявлень – без урахування правил просторового квантування.

**Відповідь:** а)  $\frac{\Delta N}{N} \approx \frac{2\alpha}{3} \approx 0,0015$ , де  $\alpha = \frac{\mu_B B}{kT}$ ;

б)  $\frac{\Delta N}{N} = \frac{\beta}{2} \approx 0,0016$ , де  $\beta = \frac{\sqrt{2}\mu_B B}{kT}$ .

**9.10.** Парамагнітний одноатомний газ перебуває у магнітному полі індукцією  $B = 2$  Тл за температури 300 К. Відшукати магнітний момент газу об'ємом 1 м<sup>3</sup>, що містить  $N = 10^{25}$  атомів у <sup>2</sup>S<sub>1/2</sub> стані.

**Відповідь:** Для атомів в <sup>2</sup>S<sub>1/2</sub> стані  $L = 0$ ;  $J = 1/2$ ;  $S = 1/2$ ;  $g = 2$ , тому  $M_z = 2\mu_B m_y = \pm \mu_B$  і  $J_m = N \mu_B \text{th} \frac{\mu_B B}{kT}$ . Оскільки  $\frac{\mu_B B}{kT} \approx 0,0045 \ll 1$ , тому  $J_m = N \frac{\mu_B B}{kT} = 0,42$  А/м.

**9.11.** Відшукати сталу Кюрі парамагнітного газу ( $\nu = 1$  моль), що

складається з атомів Na в основному стані. Визначити також питому намагніченість цього газу за температури  $T = 300$  К в магнітному полі індукцією  $B = 0,1$  Тл.

**Відповідь:**  $C_v \approx 4,7 \cdot 10^{-6}$  (К·м<sup>3</sup>)/моль;  $j_m \approx 5,5 \cdot 10^{-2}$  А/(м·кг).

**9.12.** Відшукати питому парамагнітну сприйнятливість атомарного кисню у слабкому магнітному полі за температури  $T = 1500$  К, якщо атоми газу перебувають в основному стані.

**Відповідь:**  $\chi_{\mu \text{ пит}}^{\text{пара}} = n_{\text{пит}} \frac{g^2 \mu_B^2 J(J+1) \mu_0}{3kT} \approx 8,83 \cdot 10^{-7}$  м<sup>3</sup>/кг.

**9.13.** Відшукати величину намагніченості  $J_m$  та магнітної індукції  $B$  у зразку металевого ніобію, який помістили у магнітне поле напруженістю  $10^6$  А/м, якщо магнітна сприйнятливість ніобію дорівнює  $2,4 \cdot 10^{-4}$ . Як змінюється  $B$  в ніобії у порівнянні з  $B_0$  у вакуумі?

**Відповідь:**  $J_m = 200$  А/м,  $B = 1,25694$  Тл,  $\Delta B = B - B_0 = 0,0003$  Тл.

**9.14.** Германій володіє діамагнітною сприйнятливістю  $\chi_{\mu}^{\text{діа}} = -0,8 \cdot 10^{-5}$ .

Відшукати магнітну індукцію  $B$  для Ge в полі  $H = 10^6$  А/м.

**Відповідь:**  $B \approx 1,25664$  Тл.

**9.15.** Оцінити парамагнітну сприйнятливість вільних електронів за  $T = 0$  К, враховуючи, що зменшення енергії електрона, обумовлене переорієнтацією магнітного моменту полем  $\vec{B}$ , є більшим ніж збільшення енергії під час переходу на більш високий енергетичний рівень.

**Відповідь:**  $\chi_{\mu}^e = \mu_0 \mu_B^2 \frac{4\pi}{h^3} (2m_e)^{3/2} E_F^{1/2}$ .

**9.16.** Визначити температурну залежність спінової парамагнітної сприйнятливості електронів у зоні провідності металу у слабкому магнітному полі.

**Відповідь:**  $\chi_{\mu}^e = \frac{3}{2} \mu_0 \mu_B^2 \frac{n}{E_{F_0}} \left( \frac{m_{\text{еф}}}{m_e} \right) \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{E_{F_0}^{\text{еф}}} \right) \right]$ ,

де  $E_{F_0}^{\text{еф}}$  – енергія Фермі за абсолютного нуля температур для електронів з ефективною масою  $m_{\text{еф}}$ . Звідси видно, що  $\chi_{\mu}^e$  майже не залежить від температури, тому остаточно

$$\chi_{\mu}^e = \frac{3}{2} \mu_0 \mu_B^2 \frac{n}{E_{F_0}} \left( \frac{m_{\text{еф}}}{m_e} \right).$$

**9.17.** Отримати вираз для парамагнітної сприйнятливості невироджених електронів провідності у напівпровіднику у слабкому магнітному полі.



**Відповідь:**  $\chi_{\mu}^e = \frac{\mu_0 \mu_B^2 n}{kT}$ .

**9.18.** Показати, що у квазікласичному наближенні діамагнітна сприйнятливість вільних електронів дорівнює нулю.

**Відповідь:** обґрунтувати.

**9.19.** Оцінити спінову парамагнітну сприйнятливість металевого натрію (Na), приймаючи, що концентрація електронів провідності дорівнює  $n = 2,5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$  і, розглядаючи їх вільними частинками.

**Відповідь:**  $\chi_{\mu}^e = 8,1 \cdot 10^{-6}$ .

**9.20.** Розрахувати магнітну сприйнятливість металевого натрію (Na), якщо відомі концентрація  $n = 2,55 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$  і ефективна маса  $m_{\text{еф}} = 1,5m_e$  електронів у зоні провідності. Молярна діамагнітна сприйнятливість йонів кристалічних ґрат практично співпадає з відповідною величиною для неону ( $\chi_{\mu \text{v}}^{\text{Ne}} = -9,04 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3/\text{моль}$ ).

**Відповідь:**  $\chi_{\mu}^{\text{Na}} = 7,6 \cdot 10^{-6}$ .

**9.21.** Визначити ефективну масу електронів провідності металевого калію (K), якщо відомі експериментальні значення магнітної сприйнятливості  $(\chi_{\mu}^{\text{K}})_{\text{експ}} = 6,03 \cdot 10^{-6}$  і діамагнітної сприйнятливості ґрат  $(\chi_{\mu}^{\text{dia}})_{\text{Г}} = -3,64 \cdot 10^{-6}$ .

**Відповідь:**  $m_{\text{еф}} = 1,6m_e$ .

**9.22.** Магнітна сприйнятливість міді (Cu) у твердому стані дорівнює  $\chi_{\mu}^{\text{Cu}} = -0,95 \cdot 10^{-5}$ . Визначити середню відстань 3d електронів від ядра в атомі Cu, вважаючи, що вони вносять основний внесок у діамагнітну сприйнятливість ґрат. Концентрація атомів міді в кристалі  $n = 6 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ , ефективна маса електронів провідності  $m_{\text{еф}} = m_e$ .

**Відповідь:**  $\bar{r} = 0,73 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ .

**9.23.** У наближенні молекулярного поля відшукати температуру Кюрі для феромагнетика, спін атомів якого дорівнює  $s$ .

**Відповідь:**  $T_c = \frac{A_J n \mu_B^2 g^2 s(s+1)}{3k}$ .

**9.24.** Використовуючи результат попередньої задачі, дати оцінку внутрішнього поля Вейса заліза, для якого температура Кюрі  $T_c = 1043 \text{ К}$ , фактор Ланде  $g = 2$  і спін атомів  $s = 1$ .

**Відповідь:**  $B_M \approx 1,6 \cdot 10^3 \text{ Тл}$ .

**9.25.** За якої величини індукції зовнішнього магнітного поля у залізі діюче поле  $\vec{B}_d$  співпадатиме з молекулярним полем Вейса  $\vec{B}_M$  з відносною похибкою  $\delta$ , що не перевищує 1%, якщо температура Кюрі дорівнюватиме

1043 К, намагнічення насичення  $J_s = 2 \cdot 10^6$  А/м, концентрація атомів  $n = 10^{29}$  м<sup>-3</sup>?

**Відповідь:** Магнітна індукція діючого поля  $\vec{B}_d$  із високим ступенем точності дорівнюватиме індукції молекулярного поля Вейса  $\vec{B}_M = A_J \vec{J}_m$ , якщо  $B \ll A_J J_m$ . Враховуючи формулу для сталої  $A_J$  через температуру Кюрі і намагніченість насичення  $J_s$  отримаємо:

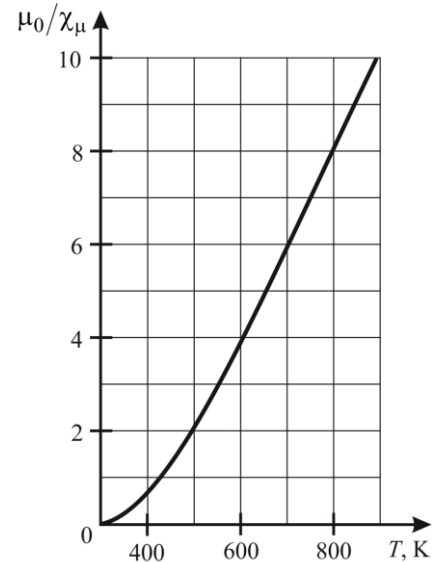
$$B \ll \frac{3nkT}{J_s} \approx 2 \cdot 10^3 \text{ Тл.}$$

Рівність  $\vec{B}_M = A_J \vec{J}_m$  за умови справджується з похибкою не більш ніж 1%, тобто коли  $B < 0,01 \cdot A_J J_m = 20$  Тл.

**9.26.** Показати, що за температури  $T > T_c$  для магнітної сприйнятливості феромагнетика справджується закон Кюрі-Вейса:  $\chi = \frac{C}{T - T_c}$ .

**Відповідь:** обґрунтуйте.

**9.27.** У діапазоні температур, зображених на рисунку, магнітна сприйнятливість нікелю (Ni) задовольняє закону Кюрі-Вейса, за виключенням області температур, що безпосередньо примикає до  $T_c$  зверху. З прямолінійної ділянки кривої відшукати сталу в рівнянні Кюрі-Вейса, а за цією константою – ефективну кількість магнетонів Бора, що припадають на один атом Ni, якщо концентрація атомів  $n = 5 \cdot 10^{28}$  м<sup>-3</sup>.



До задачі 9.27.

**Відповідь:**  $C = 1,9 \cdot \pi \cdot 10^{-2}$  К,  $p_B = \frac{1}{\mu_B} \sqrt{\frac{3kC}{n\mu_0}} \approx 0,67$ .

**9.28.** Вважаючи, що нікель (Ni) за будь-яких температур парамагнетиком, сприйнятливість якого задовольняє закону Кюрі зі сталою  $C = 6 \cdot 10^{-2}$  К, відшукати зовнішнє магнітне поле  $\vec{H}$ , потрібне для того, щоб створити в цьому парамагнітному металі за кімнатної температури ( $T = 300$  К) намагнічення  $J_m = 0,44 \cdot 10^6$  А/м, спонтанно існуюче за такої температури у феромагнітному нікелі.

**Відповідь:**  $H = 2,2 \cdot 10^9$  А/м.

**9.29.** Значення оберненої величини питомої магнітної сприйнятливості для заліза з об'ємноцентрованими кубічними (ОЦК) ґратами вище феромагнітної точки Кюрі подані в таблиці:

$T, ^\circ\text{C}$	$(1/\chi_\mu^{\text{пиг}}) \cdot 4\pi \cdot 10^{-6}, \text{кг/м}^3$	$T, ^\circ\text{C}$	$(1/\chi_\mu^{\text{пиг}}) \cdot 4\pi \cdot 10^{-6}, \text{кг/м}^3$
824	1,125	884	3,39
838	1,650	894	3,680
846	2,430	904	3,970
872	2,860	909	4,260
875	3,030		

Показати, що сприйнятливість підкорюється закону Кюрі-Вейса в усій зазначеній області температур. Відшукати значення температури Кюрі й ефективну кількість магнетонів Бора з розрахунку на один атом магнетика.

**Відповідь:**  $T_c = 1068 \text{ К}$ .

**9.30.** Відшукати середнє значення магнітного моменту атома Fe в одиницях магнетону Бора, якщо відомі: стала Кюрі для заліза  $C = 1,2676 \text{ К}$ ; концентрація атомів у кристалі  $n = 10^{29} \text{ м}^{-3}$ .

**Відповідь:**  $p_B = 2,205$ .

**9.31.** Приймаючи до уваги обмінну природу сил, що орієнтують спінові моменти атомів ( $s = 1$ ), і використовуючи модель Ізінга для феромагнетика, відшукати наближено зв'язок між сталою молекулярного поля Вейса  $A_1$  й обмінним інтегралом  $A$  для пари сусідніх вузлів ґрат. Виразити температуру Кюрі через обмінний інтеграл і число  $z$  сусідніх спінів для даного вузла.

**Відповідь:**  $A_1 = \frac{zA}{\mu_B^2 N}$ ;  $T_c = \frac{zA}{k}$ .

**9.32.** Отримати температурну залежність спонтанного намагнічення феромагнетика поблизу точки Кюрі.

**Відповідь:**  $J_s \approx \sqrt{3}J_0 \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}$ .

**9.33.** В наближенні молекулярного поля показати, що теплоємність феромагнетика, для атомів якого  $J = s = \frac{1}{2}$  і  $g = 2$ , в точці Кюрі має стрибок.

**Відповідь:**  $(\Delta C)_{T=T_c} = \frac{3}{2}kN$ .

**9.34.** Для кубічного магнітоодновісного кристала з ребром  $L$  розрахувати товщину доменів.

**Відповідь:**  $D = \sqrt{\frac{2\sigma L}{K}}$ ,  $\sigma$  – поверхнева густина енергії міждоменних областей,  $K$  – константа анізотропії.

**9.35.** Поверхнева густина енергії міждоменних стінок у заліза складає  $\sigma = 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ . Припускаючи, що в зразку розмагніченого полікристалічного заліза домени мають форму паралелепіпедів розміром  $0,1 \times 0,01 \times 0,01 \text{ см}$ , обчислити загальну площу доменних стінок і повну енергію їх у куску заліза масою  $0,5 \text{ кг}$ .

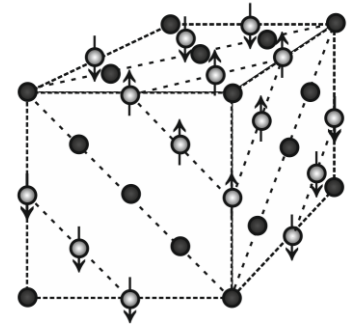
**Відповідь:**  $2,7 \cdot 10^4 \text{ м}^2$ ; 27 Дж.

**9.36.** У наближенні молекулярного поля визначити температурну залежність парамагнітної сприйнятливості  $\chi_{\mu}^{\text{пара}}$  для компенсованого антиферомагнетика за  $T > T_c$ , враховуючи лише від'ємну обмінну взаємодію між спінами, що належать різним підгратам  $a$  і  $b$ .

**Відповідь:**  $\chi = \frac{C}{T + \theta}$ , де  $\theta = \frac{1}{2} \gamma_{ab} C'$  – температура Кюрі;

$$C' = \frac{Ng^2 \mu_B^2 s(s+1)}{3k}$$

**9.37.** Кристалічна структура MnO являє собою сукупність двох гранецентрованих кубічних (ГЦК) підграт, утворених йонами  $\text{Mn}^{++}$  і  $\text{O}^{--}$  (див. рисунок). Магнітна структура металевих йонів така, що спіни йонів, розташовані у виділеній площині паралельні, а спіни йонів суміжних шарів антипаралельні. Показати, що спонтанне намагнічення такої структури дорівнює нулю (компенсований антиферомагнетизм).



Кристалічна структура MnO:

● -  $\text{Mn}^{++}$ ; ○ -  $\text{O}^{--}$

До задачі 9.37.

**Відповідь:** обґрунтувати.

**9.38.** Обчислити намагнічення насичення магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^3+\text{O}_4^{2-}$ ), елементарна кубічна комірка якого з ребром  $8,37 \text{ \AA}$  містить 32 йона  $\text{O}^{2-}$ , 8 йонів  $\text{Fe}^{2+}$  і 16 йонів  $\text{Fe}^{3+}$ , зокрема, спінові моменти йонів  $\text{Fe}^{3+}$  впорядковані антиферомагнітно, а йони  $\text{Fe}^{2+}$  перебувають в елементарній комірці в позиції одного й того ж типу.

**Відповідь:**  $J_0 = M_{\text{комірки}} (8,37 \cdot 10^{-10})^{-3} \approx 0,5 \cdot 10^6 \text{ А/м}$ .

**9.39.** Іон  $\text{Mn}^{2+}$  заміщує йон  $\text{Fe}^{2+}$  в кристалі  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  майже без зміни параметрів ґрат ( $a = 8,37 \text{ \AA}$ ), у результаті чого утворюється ферит  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ . Обчислити намагнічення насичення марганцевого фериту.

**Відповідь:**  $J_0 = 0,625 \cdot 10^6 \text{ А/м}$ .

**9.40.** Намагнічення насичення фериту  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  складає  $0,25 \cdot 10^6 \text{ А/м}$ . Обчислити розміри ребра елементарної кубічної комірки фериту.

**Відповідь:**  $a = \left( \frac{M_{\text{комірки}}}{J_m^{(0)}} \right)^{1/3} \approx 8,4 \text{ \AA}$ .

**9.41.** Отримати закон дисперсії  $\omega = \omega(q)$  для спінових хвиль в одновимірному феромагнетіку, використовуючи модель, в якій враховується взаємодія лише найближчих сусідів. Розглянути випадок довгих хвиль ( $qa \ll 1$ ,

де  $\vec{q}$  – хвильовий вектор спінової хвилі,  $a$  – стала ґрат).

$$\text{Відповідь: } \omega = \frac{A s a^2}{\hbar} q^2.$$

**9.42.** Відомо, що для магنونів у феромагнетиках з простими кубічними ґратами має місце наближений закон дисперсії:  $\omega = b q^2$ , де  $\omega$  і  $\vec{q}$  – частота і хвильовий вектор магнона відповідно,  $b$  – стала величина. Визначити, що привносять магнони у теплоємність кристалів за низьких температур.

$$\text{Відповідь: } C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{0,113 \cdot k^{5/2} T^{3/2}}{(b\hbar)^{3/2}} \sim T^{3/2}.$$

**9.43.** Використовуючи наближений закон дисперсії для магنونів у феромагнетиках з кубічними ґратами, вказаний у попередній задачі, відшукати температурну залежність намагніченості  $J_m = J_m(T)$  феромагнітного кристалу за низьких температур.

$$\text{Відповідь: } J_s = J_0 \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right].$$

**9.44.** Показати, що дисперсійний закон для магنونів в одновимірному антиферомагнетикі з двома підґратами в наближенні найближчих сусідів має вигляд:

$$\omega = \frac{2|A|s}{\hbar} |\sin qa|,$$

де  $A$  – обмінний інтеграл, що відповідає парі сусідніх вузлів,  $s$  – спін вузла ґрат з параметром  $a$ ,  $\omega$  і  $\vec{q}$  – частота і хвильовий вектор магнона. Розглянути закон дисперсії у випадку  $qa \ll 1$ .

$$\text{Відповідь: у випадку } qa \ll 1: \omega = \frac{2|A|s}{\hbar} a q \sim q.$$

## 10. Надпровідність

Явищу надпровідності характерним є зникнення у деяких металів і сплавів електричного опору за деякої характерної для кожної речовини температури  $T_{кр}$ , яку називають критичною температурою. Для чистих металів за своєю величиною критичні температури визначається інтервалом від 0,35 К (Hf) до 9,22 К (Nb), у сплавів – від 0,155 К (BiPt) до 23,2 К (Nb<sub>3</sub>Ge).

Надпровідні властивості провідників зникають під час протікання через них достатньо сильного струму. Це пов'язано з дією на провідник магнітного поля струму, що спричинює за даної температури перехід речовини із надпровідного стану до нормального. Таке магнітне поле називають критичним. Зі зниженням температури напруженість критичного поля  $H_{кр}$  зростає згідно співвідношення:

$$H_{\text{кр}} = H_{\text{кр}}^{(0)} \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_{\text{кр}}} \right)^2 \right], \quad (1)$$

де  $H_{\text{кр}}^{(0)}$  – напруженість критичного поля за абсолютного нуля температури.

Магнітні поля слабші за критичне не проникають у надпровідник: магнітна індукція  $\vec{B}$  всередині надпровідника дорівнює нулю. Надпровідник є ідеальним магнетиком з магнітною сприйнятливістю  $\chi_{\mu} = -1$ .

Ця властивість надпровідника відома як ефект Мейснера, макроскопічне пояснення якому було виконано за допомогою рівняння Лондонів:

$$\text{rot } \vec{j}_s = -\frac{m_e}{n_s e^2} \vec{B}, \quad (2)$$

де  $n_s$  – концентрація,  $\vec{j}_s$  – густина струму надпровідних електронів.

Проникнення магнітного поля у надпровідник вздовж нормалі до його поверхні відбувається за законом

$$B(z) = B_0 e^{-z/\lambda_L}, \quad (3)$$

де  $B_0$  – індукція поля на поверхні зразка,  $z$  – віддаль від поверхні,  $\lambda_L$  – лондонівська глибина проникнення магнітного поля у надпровідник, яка визначається за формулою:

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m_e}{\mu_0 n_s e^2}}. \quad (4)$$

Глибина проникнення залежить від температури:

$$\lambda_L(T) = \frac{\lambda_L(0)}{\sqrt{1 - (T/T_{\text{кр}})^4}}. \quad (5)$$

Згідно термодинамічної теорії надпровідності нормальний і надпровідний стани є двома фазами речовини. Перехід надпровідника до нормального стану під впливом магнітного поля і  $T < T_{\text{кр}}$ , є фазовим переходом першого роду: ізотермічний перехід пов'язаний із поглинанням (або виділенням за оберненого процесу) теплоти і стрибкоподібною зміною теплоємності і теплопровідності. Перехід надпровідника до нормального стану за відсутності магнітного поля є фазовим переходом другого роду.

Важливим для розуміння явища надпровідності було дослідження ізотопічного ефекту, згідно якого критична температура  $T_{\text{кр}}$  залежить від масового числа  $A$  ізотопу:

$$T_{\text{кр}} = \frac{\text{const}}{A^{\alpha}}, \quad \alpha \approx 0,5. \quad (6)$$

Згідно сучасної електронної теорії речовини явище надпровідності виникає завдяки між електронній взаємодії, обумовленої обміном віртуальними

фононами у кристалічних ґратах надпровідника.

Якщо імпульси електронів перебувають біля поверхні Фермі, тоді між електронами утворюються зв'язані стани, які називають куперівськими парами.

Згідно теорії БКШ у нульовому магнітному полі критична температура  $T_{кр}$  визначається співвідношенням

$$T_{кр} = \frac{1,14\hbar\omega}{k} e^{-\frac{1}{g_0(E_F)V_0}}, \quad (7)$$

де  $g_0(E_F)$  – густина електронних рівнів біля поверхні Фермі, відповідних одному з напрямків спіна, у нормальному стані;  $\omega$ ,  $V_0$  – параметри змодельованого гамільтоніана.

Для енергетичної щільності за абсолютного нуля температур з теорії БКШ впливає формула

$$\Delta(0) = 2\hbar\omega e^{-\frac{1}{g_0V_0}}, \quad (8)$$

Отже,  $T_{кр}$  і  $\Delta(0)$  зв'язані між собою фундаментальним співвідношенням, що не залежить від феноменологічних параметрів  $\omega$ ,  $V_0$ :

$$\Delta(0) = 1,76kT_{кр}. \quad (9)$$

Елементарна теорія надпровідності прогнозує, що поблизу критичної температури та за відсутності магнітного поля ширина енергетичної щільності залежить від температури:

$$\Delta(T) = \Delta(0) \left[ 1 - \frac{T}{T_{кр}} \right]^{1/2}. \quad (10)$$

Електронна теплоємність за низьких температур у надпровідному стані зв'язана із шириною щільності  $\Delta(0)$  співвідношенням

$$\frac{C_{es}}{\gamma T_{кр}} = 1,34 \left( \frac{\Delta(0)}{kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{\Delta}{kT}}. \quad (11)$$

де  $\gamma$  – коефіцієнт біля лінійного члену температурної залежності теплоємності металу у нормальному стані.

Найбільш переконливим свідченням існування куперівських пар є явище квантування магнітного потоку у надпровідниковому кільці:

$$|\Phi| = \left| \int \vec{B} d\vec{S} \right| = n\Phi_0, \quad n = 1, 2, \dots \quad (12)$$

Величина  $\Phi_0 = \frac{h}{8\pi e} = 1,863 \cdot 10^{-5} \text{ Тл} \cdot \text{м}^2$  називають флюксоїдом або

квантом магнітного потоку.

Квантування магнітного потоку спостерігається також в однозв'язних надпровідниках II роду, які перебувають у змішаному стані, коли магнітне поле проникає усередину надпровідника у вигляді окремих ниток. Центри ниток, що

перебувають у нормальному стані, утворюють порожнину кільця, квантується магнітний потік, зв'язаний з кожною ниткою.

Явище надпровідності виявлено також у деяких напівпровідників, наприклад, GeTe і титан стронцію SrTiO<sub>3</sub>. У титану стронцію за низьких температур відносна діелектрична проникність за величиною є досить великою, що сприяє утворенню зв'язаних куперівських пар електронів.

### Приклади розв'язку задач

**Приклад 10.1.** Електричний струм індукується так, що обтікає стінки тонкої свинцевої трубки, яка має вказані на рисунку розміри та перебуває за температури 4,2 К. Вимірювання показали, що час  $t = 2,5 \cdot 10^4$  с затухання струму складає менше 2 %.

Припускаючи, що магнітне поле проникає в надпровідник на глибину  $5 \cdot 10^{-6}$  см, визначити граничне значення питомого опору зразка.

#### Розв'язок:

За умови задачі час затухання електричного струму складає менше 2%, тобто

$$\tau = \frac{t}{2\%} = \frac{2,5 \cdot 10^4}{0,02} = 1,25 \cdot 10^6 \text{ с}, \quad \tau > 1,25 \cdot 10^6 \text{ с}.$$

Цей час дорівнює відношенню індуктивності  $L$  до опору  $R$  свинцевої трубки:

$$\tau = \frac{L}{R},$$

індуктивність визначається за формулою

$$L = \frac{\mu_0 b d}{l},$$

де  $l$  – довжина трубки,  $d$  і  $b$  – ефективні глибина і ширина ізолятора відповідно,  $\mu_0$  – магнітна стала. Оскільки ширина трубки є більшою за її глибину, тому

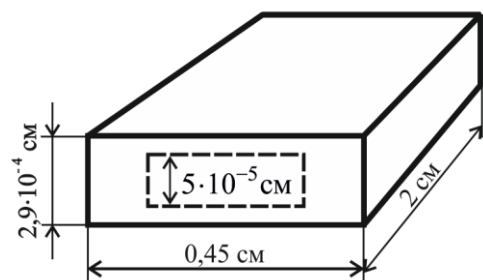
$$R = 2\rho \frac{b}{la},$$

де  $a$  – товщина свинцевої стінки верхньої або нижньої частини трубки,  $\rho$  – питомий опір зразка. Тоді

$$\tau = \frac{\mu_0 d a}{2\rho},$$

звідки

$$\rho = \frac{\mu_0 d a}{2\tau}.$$



До прикладу 10.1.



Отже,

$$\rho < \frac{\mu_0 da}{2,5 \cdot 10^6}.$$

Ефективна глибина ізоляції  $d$  не пере більшої суми дійсної глибини  $d_0 = 5 \cdot 10^{-7}$  м і подвоєної глибини проникнення поля, тобто  $d = 6 \cdot 10^{-7}$  м. Тому,

$$\rho < \frac{4\pi \cdot 10^{-7} \cdot 6 \cdot 10^{-7} \cdot 1,2 \cdot 10^{-6}}{2,5 \cdot 10^6} = 3,6 \cdot 10^{-25} \text{ Ом}\cdot\text{м}.$$

**Приклад 10.2.** Надпровідна сфера радіусом  $a$  поміщена в однорідне магнітне поле індукцією  $\vec{B}_0$ . Магнітне поле у вільному просторі є безвихровим. Його силові лінії не замкнуті. У надпровіднику поле дорівнює нулю. Показати, що максимальна величина індукції поля на поверхні сфери дорівнюватиме  $3/2 B_0$ .

**Розв'язок:**

Вектор індукції  $\vec{B}$  магнітного поля (рисунок) поза межами надпровідника визначається як

$$\text{div} \vec{B} = 0, \quad B_r = \begin{cases} B_0 \cos\theta, & \text{коли } r \rightarrow \infty; \\ 0, & \text{коли } r = a, \end{cases} \quad (1)$$

де  $B_r$  – радіальна відносно сфери компонента вектора  $\vec{B}$ .

Розв'язок (1) можна шукати як

$$\vec{B} = -\text{grad}(\varphi)$$

Із (1) і (2) для  $\varphi$  впливає рівняння Лапласа:

$$\Delta\varphi = 0, \quad (3)$$

розв'язок якого має вигляд:

$$\varphi(r, \theta) = (C_1 r^n + C_2 r^{-(n+1)}) P_n(\cos\theta), \quad (4)$$

де  $P_n(\cos\theta)$  – поліном Лежандра  $n$ -го порядку.

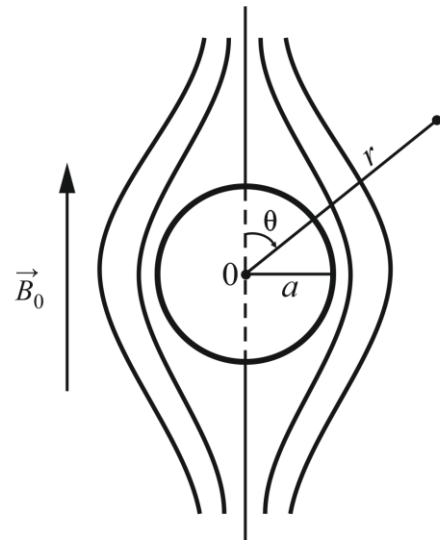
$$B_r = -\frac{\partial\varphi}{\partial r} = (-C_1 n r^{n-1} + C_2 (n+1) r^{-(n+2)}) P_n(\cos\theta).$$

З граничної умови на нескінченність впливає, що  $n = 1$  і  $C_1 = -B_0$ . Тоді

$$\varphi(r, \theta) = (-B_0 r + C_2 r^{-2}) P_1(\cos\theta) = \left(-B_0 r + \frac{C_2}{r^2}\right) \cos\theta.$$

Отже,

$$B_r = -\frac{\partial\varphi}{\partial r} = \left(B_0 + \frac{2C_2}{r^3}\right) \cos\theta.$$



До прикладу 10.2

З граничної умови  $r = a$  знаходимо  $C_2 = -\frac{B_0 a^3}{2}$ . Отже,

$$\varphi(r, \theta) = \left( -B_0 r - \frac{B_0 a^3}{2r^2} \right) \cos \theta = -B_0 \left( r + \frac{a^3}{2r^2} \right) \cos \theta;$$

компонента  $B_\theta$  на поверхні сфери у нуль не перетворюється і дорівнює:

$$B_\theta = -\frac{1}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} \Big|_{r=a} = \frac{3}{2} B_0 \sin \theta.$$

Тому максимальна величина вектора індукції  $\vec{B}$  магнітного поля на поверхні сфери досягається за умови  $\theta = \frac{\pi}{2}$  і дорівнює:

$$B_{\max} = \frac{3}{2} B_0.$$

**Приклад 10.3.** Отримати вираз для стрибка питомої ентропії під час фазового переходу з нормального стану у надпровідний за наявності магнітного поля. Відшукати також теплоту фазового переходу.

**Розв'язок:**

Для надпровідника у магнітному полі напруженості  $\vec{H}$  хімічний потенціал  $\mu_s$  можна відшукати з диференціального рівняння для термодинамічних систем типу:

$$d\mu_s = -SdT - \mu_0 \vec{J}_m d\vec{H}, \quad (1)$$

де  $S$  – питома ентропія,  $\vec{J}_m$  – вектор намагніченості, який з вектором напруженості  $\vec{H}$  магнітного поля зв'язаний співвідношенням:

$$J_m = \chi_\mu H.$$

Надпровідник є ідеальним магнетиком з магнітною сприйнятливістю  $\chi_\mu = -1$ , тому

$$J_m = -H.$$

Підставимо отримане співвідношення в (1) і інтегруючи по  $H$ , за сталої температури, отримаємо:

$$\mu_s(H) = \mu_s(0) + \frac{\mu_0}{2} H^2.$$

У точках кривої критичного поля  $H_{\text{кр}}(T)$ , в яких нормальний і надпровідний стани рівноважні,

$$\mu_n \equiv \mu_s,$$

тому

$$\mu_n = \mu_s(0) + \frac{\mu_0}{2} H_{\text{кр}}^2.$$

Диференціюючи отриманий вираз за температурою і враховуючи, що

$$S = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_H, \text{ знаходимо}$$

$$S_n - S_s = -\mu_0 H_{\text{кр}} \frac{dH_{\text{кр}}}{dT}.$$

Отже, питома теплота фазового переходу із нормального стану у надпровідний за наявності магнітного поля дорівнюватиме:

$$Q = (S_n - S_s)T = \mu_0 H_{\text{кр}} T \frac{dH_{\text{кр}}}{dT} < 0,$$

тобто, перехід до надпровідного стану супроводжується із виділенням тепла.

**Приклад 10.4.** Критична температура суміші ізотопів ртуті з середньою атомною масою 199,7 дорівнює 4,161 К. На скільки і в який бік зміниться критична температура для суміші ізотопів із середньою атомною масою 200,7?

**Розв'язок:**

Згідно теорії надпровідності БКШ критична температура визначається формулою (7) як

$$T_{\text{кр}} = \frac{1,14\hbar\omega_D}{k} e^{-\frac{1}{g_0(E_F)V_0}},$$

де  $g_0(E_F)$  – густина електронних рівнів біля поверхні Фермі, відповідних одному з напрямків спіна, у нормальному стані;  $V_0$  – параметр змодельованого гамільтоніана;  $\omega_D \approx \frac{1}{\sqrt{m}}$  – дебайвська частота коливань кристалічних ґрат,  $m$  – середня маса атомів.

Оскільки для ізотопів одного й того ж елемента  $g_0(E_F)$  і  $V_0$  є однаковими, тому квадрати їх критичних температур будуть обернено пропорційними атомним масам:

$$\left(\frac{T_{\text{кр}}^{(2)}}{T_{\text{кр}}^{(1)}}\right)^2 = \frac{m_1}{m_2}, \text{ або } T_{\text{кр}}^{(2)} = T_{\text{кр}}^{(1)} \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}.$$

Отже,

$$\frac{\Delta T}{T_{\text{кр}}^{(1)}} = \frac{T_{\text{кр}}^{(2)} - T_{\text{кр}}^{(1)}}{T_{\text{кр}}^{(1)}} = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} - 1,$$

звідки, шуканий результат буде наступним

$$\Delta T_{\text{кр}} = T_{\text{кр}}^{(2)} - T_{\text{кр}}^{(1)} \approx 0,01 \text{ К.}$$

**Задачі для самостійного розв'язку**

**10.1.** Відшукати критичне термодинамічне магнітне поле олова (Sn) за температури  $T = 3 \text{ К}$ .

**Відповідь:**  $H_{\text{кр}}(3\text{К}) \approx 8,6 \cdot 10^3 \text{ А/м}$ .

**10.2.** Використовуючи залежність напруженості критичного магнітного

поля від температури (1), визначити максимальну силу струму в олов'яній дротині діаметром  $d = 2$  мм за температури  $T_1 = 2$  К, якщо критична напруженість поля за абсолютного нуля  $H_{\text{кр}}(0) = 2,44 \cdot 10^4$  А/м і критична температура переходу  $T_{\text{кр}}$  з нормального стану до надпровідного складає 3,7 К. За якого діаметру дротини вздовж неї може протікати струм 200 А без переходу у нормальний стан?

**Відповідь:**  $I_{\text{max}} = \pi d H_{\text{кр}} = 108,6$  А;  $d = \frac{I_{\text{max}}}{\pi H_{\text{кр}}(2\text{K})} \approx 3,7 \cdot 10^{-3}$  м.

**10.3.** Свинцевий циліндр перебуває в однорідному магнітному полі, паралельному його вісі, за температури  $T = 4,2$  К. Поле на поверхні циліндру дорівнює  $H_0(0) = 2,5 \cdot 10^4$  А/м. Відшукати густину магнітної енергії в Рв на відстані  $3 \cdot 10^{-8}$  м від поверхні циліндра. Врахувати залежність довжини проникнення від температури. Діаметр циліндра на багато більший глибини проникнення слабого магнітного поля у надпровідник.

**Відповідь:**  $W_M \approx 90$  Дж/м<sup>3</sup>.

**10.4.** Приймаючи до уваги залежність глибини проникнення магнітного поля у надпровідник від температури як  $\lambda_L = \lambda_L(0) \left(1 - \frac{T}{T_{\text{кр}}}\right)^{-\frac{1}{4}}$ , оцінити концентрацію надпровідних електронів у свинці (Рв) за температури  $T = 4,2$  К.

**Відповідь:**  $n_s = 1,6 \cdot 10^{28}$  м<sup>-3</sup>.

**10.5.** Нескінчена надпровідна пластинка, обмежена площинами  $y = \pm d$ , поміщена в однорідне магнітне поле  $\vec{H}_0$ , напрямлене вздовж вісі  $z$ . Використовуючи граничні умови для тангенціальної складової вектора магнітної індукції, отримати з рівняння Лондонів і рівняння Максвелла  $\text{rot } \vec{B} = \mu_0 \vec{j}$  залежність індукції магнітного поля від координати  $y$ .

**Відповідь:**  $B(y) = \mu_0 H_0 \frac{\text{ch}\left(\frac{y}{\lambda_L}\right)}{\text{ch}\left(\frac{d}{\lambda_L}\right)}$ , де  $\lambda_L$  – глибина проникнення

магнітного поля.

**10.6.** Використовуючи результат попередньої задачі, відшукати густину надпровідного струму у пластині.

**Відповідь:**  $\vec{j}_s = j_s(y) \vec{i}$ ,  $j_s(y) = \frac{1}{\lambda_L} H_0 \frac{\text{sh}\left(\frac{y}{\lambda_L}\right)}{\text{ch}\left(\frac{d}{\lambda_L}\right)}$ .

**10.7.** Надпровідне кільце, яке може рухатися лише у вертикальному напрямку, лежить на столі над витком провідника. Визначити висоту, на яку підніметься надпровідне кільце масою  $m$ , коли через виток починає йти струм  $I$ . Коефіцієнт самоіндукції надпровідного кільця –  $L_{11}$ , його взаємна індуктивність із витком провідника на висоті  $z$  дорівнює  $L_{12}(z)$ . Прискорення вільного падіння вважати сталим і рівним  $g$ .

$$\text{Відповідь: } h = \frac{I^2}{2mgL_{11}} [L_{12}^2(0) - L_{12}^2(h)].$$

**10.8.** У масивному надпровіднику є отвір діаметром 0,1 мм, в якому захоплено 10 квантів магнітного потоку. Визначити індукцію і напруженість магнітного поля в отворі.

$$\text{Відповідь: } B \approx 2,63 \cdot 10^{-5} \text{ Тл; } H = 20,9 \text{ А/м.}$$

**10.9.** У масивному надпровіднику є циліндричний отвір діаметром 2 см. В ньому захоплено магнітне поле напруженістю  $H = 24 \cdot 10^3$  А/м. Відшукати модуль векторного потенціалу  $|\vec{A}|$  на відстані  $R = 2$  см від центру отвору.

$$\text{Відповідь: } A = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ Тл} \cdot \text{м.}$$

**10.10.** На скільки зміниться вільна енергія свинцю об'ємом  $1 \text{ см}^3$  під час переходу у надпровідний стан за температури  $T = 4,2 \text{ К}$ ?

$$\text{Відповідь: } \Delta F = \frac{\mu_0}{2} H_{\text{кр}}^2 = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/см}^3.$$

**10.11.** Рівноважний стан надпровідника в однорідному магнітному полі за сталого тиску визначається температурою  $T$  і напруженістю магнітного поля  $H$ . Використовуючи характеристичні властивості термодинамічного потенціалу  $\Phi(T, H)$ , отримати формулу:

$$\frac{dH_{\text{кр}}}{dT} = \frac{S_n - S_s}{\mu_0(J_{ms} - J_{mn})},$$

де  $S_n, J_{mn}$  – питома ентропія і намагніченість у нормальному стані;  $S_s, J_{ms}$  – відповідні величини надпровідника;  $\mu_0$  – магнітна стала.

**Відповідь:** обґрунтуйте.

**10.12.** Використовуючи вираз для стрибку питомої ентропії  $S_n - S_s = \mu_0 H_{\text{кр}} \frac{dH_{\text{кр}}}{dT}$ , показати, що за відсутності магнітного поля під час переходу з нормального стану у надпровідний існує стрибок питомої теплоємності, що визначається співвідношенням:

$$c_p^{(s)} - c_p^{(n)} = \mu_0 T \frac{dH_{\text{кр}}}{dT}.$$

**Відповідь:** обґрунтуйте.

**10.13.** Яка кількість теплоти виділиться під час переходу ніобію об'ємом  $1 \text{ см}^3$  за температури  $T = 5,3 \text{ К}$  із нормального стану у надпровідний за

наявності магнітного поля?

**Відповідь:**  $Q \approx 2,25 \cdot 10^{-2}$  Дж.

**10.14.** Обчислити стрибок теплоємності свинцю об'ємом  $1 \text{ см}^3$  під час переходу з надпровідного стану у нормальний за критичної температури та відсутності магнітного поля.

**Відповідь:**  $\Delta C = C_s - C_n = 2,85 \cdot 10^{-3}$  Дж/( $\text{м}^3 \cdot \text{К}$ ).

**10.15.** Відшукати температуру, за якої виявляються рівними теплоємності нормальної і надпровідної фаз  $\alpha$  - ртуті в магнітному полі. Необхідні дані взяти з таблиць.

**Відповідь:**  $T = T_{\text{кр}} / \sqrt{3} \approx 2,4 \text{ К}$ .

**10.16.** Отримати значення для стрибка питомих теплоємностей олова (Sn) і талію (Tl) під час переходу з надпровідного до нормального стану за критичної температури та відсутності магнітного поля, порівняти обчислені значення  $\Delta C = C_s - C_n$  з експериментальними, вказаними у таблиці:

Метал	$\rho$ , кг/ $\text{м}^3$	$\mu$ , кг/моль	$T_{\text{кр}}$ , К	$H_{\text{кр}} \cdot 10^3$ , А/м	$(\Delta C)^{\text{експ}} = C_s - C_n$ , Дж/(кмоль·К)
Олово	$7,3 \cdot 10^3$	118,7	3,72	$24,287 \pm 0,15$	12,2
Талій	$11,9 \cdot 10^3$	204,4	2,38	$14,174 \pm 0,39$	6,2

**Відповідь:**  $(\Delta C)_{\text{Sn}} = 796$  Дж/( $\text{м}^3 \cdot \text{К}$ ),  $(\Delta C)_{\text{Tl}} = 424$  Дж/( $\text{м}^3 \cdot \text{К}$ );

$(\Delta C)_{\text{Sn}}^{\text{експ}} = 750$  Дж/( $\text{м}^3 \cdot \text{К}$ ),  $(\Delta C)_{\text{Tl}}^{\text{експ}} = 340$  Дж/( $\text{м}^3 \cdot \text{К}$ ).

**10.17.** Експериментальні дослідження показують, що критична температура  $T_{\text{кр}}$  для надпровідників залежить від молярної маси  $\mu$ . В таблиці наведені дослідні дані для олова (Sn) і ртуті (Hg).

	Олово			Ртуть			
$\mu$ , кг/моль	113,6	118,7	123,8	119,5	200,7	202,0	209,3
$T_{\text{кр}}$ , К	3,806	3,731	3,659	4,185	4,173	4,159	4,146

Припускаючи, що залежність  $T_{\text{кр}}$  від  $\mu$  є степеневою:  $T_{\text{кр}} \sim \mu^\alpha$ , визначити показник степеня для олова і ртуті. Показати, що для ізотопів визначеного елемента відношення  $\frac{T_D}{T_{\text{кр}}}$ , де  $T_D$  – температура Дебая, сталие. Які висновки

щодо цього впливають відносно природи надпровідності?

**Відповідь:**  $(\alpha)_{\text{Sn}} = -0,46$ ,  $(\alpha)_{\text{Hg}} = -0,50$ .

**10.18.** В таблиці наведені молярні теплоємності олова (Sn) у надпровідному  $C_s$  і нормальному  $C_n$  станах:

$T$ , К	$C_s$ , мДж/(моль·К)	$C_n$ , мДж/(моль·К)
1,08	0,65	2,18
1,24	1,14	2,62
1,46	2,10	3,31
1,62	3,03	3,89

1,91	5,01	5,10
2,48	10,33	8,29

Використовуючи ці дані, визначити внесок електронів  $C_{es}$  у теплоємність у надпровідному стані. Побудувати графік залежності  $\ln C_{es}$  від обраної температури. Проаналізувати отриманий результат.

**Відповідь:**

$T, \text{K}$	$C_g, \text{мДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$C_{es}, \text{мДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
1,08	0,33	0,32
1,24	0,51	0,63
1,46	0,82	1,28
1,62	1,13	1,90
1,91	1,85	3,16
2,48	4,04	6,35

Залежність  $\ln \frac{C_{es}}{\gamma T_{кр}}$  від  $\frac{1}{T}$  зображується прямою лінією з від'ємним кутовим коефіцієнтом  $|k| \approx 5,6 \text{ K}$ . Це свідчить про існування енергетичної щілини в енергетичному спектрі надпровідника.

**10.19.** Використовуючи результат попередньої задачі, оцінити ширину енергетичної щілини для олова (Sn).

**Відповідь:**  $\Delta_0 \approx 10^{-3} \text{ eV}$ .

**10.20.** Тунельний експеримент з використанням слабо зв'язаних надпровідників для енергетичної щілини індію (In) дає  $\Delta_0 = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$ . Яка повинна бути за теорією БКШ критична температура In? Порівняти обчислене значення з експериментальним, що дорівнює 3,4 K?

**Відповідь:**  $T_{кр} = 3,49 \text{ K}$ ;  $T_{кр}^{\text{експ}} = 3,4 \text{ K}$ .

**10.21.** Визначити константу зв'язку  $g(0)V_0$  для олова (Sn) й індію (In) за відомими значеннями їх критичної  $T_{кр}$  і дебаївської  $T_D$  температур:

$T_{кр}(\text{Sn}) = 3,74 \text{ K}$ ,  $T_{кр}(\text{In}) = 3,4 \text{ K}$ ,  $T_D(\text{Sn}) = 195 \text{ K}$ ,  $T_D(\text{In}) = 120 \text{ K}$ .

**Відповідь:**  $(g(0)V_0)_{\text{Sn}} \approx 0,245$ ;  $(g(0)V_0)_{\text{In}} = 0,271$ .

**10.22.** За величиною критичної температури алюмінію Al та цинку Zn, виконайте оцінку ширини енергетичної щілини для цих речовин за абсолютного нуля температури.

**Відповідь:**  $(T_{кр})_{\text{Al}} = 1,196 \text{ K}$ ;  $(T_{кр})_{\text{Zn}} \approx 0,87 \text{ K}$ .

**10.23.** Обчислити критичний імпульс  $p_{кр}$  куперівської пари електронів для надпровідного олова (Sn) і порівняти його з імпульсом Фермі, якщо відомо, що критична температура Sn  $T_{кр} = 3,72 \text{ K}$  та  $v_F = 0,65 \cdot 10^6 \text{ м/с}$ . Критичний імпульс пов'язаний з шириною енергетичної щілини  $\Delta_0$

співвідношенням  $p_{кр} = \frac{2\Delta_0}{v_F}$ .

$$\text{Відповідь: } p_{\text{кр}} = \frac{3,52kT_{\text{кр}}}{v_F} \approx 2,8 \cdot 10^{-28} \text{ (кг} \cdot \text{м)/с; } \frac{p_F}{p_{\text{кр}}} = \frac{m_e v_F^2}{3,52kT_{\text{кр}}} \approx 2,1 \cdot 10^3.$$

## 11. Речовина у стані плазми

Умова електричної нейтральності плазми визначається як

$$n_e = \sum_i n_i z_i, \quad (1)$$

де  $n_e$  – концентрація електронів,  $n_i$  – концентрація йонів із зарядом  $ez_i$ .

Електронна температура  $T_e$  визначається середньою енергією теплового руху електронної компоненти:

$$\frac{m_e v_e^2}{2} = \frac{3}{2} kT_e. \quad (2)$$

Аналогічним співвідношенням визначається йонна температура  $T_i$ .

Квазінейтральність плазми зберігається в області, лінійні розміри якої задовольняють нерівності

$$r \gg l_D, \quad (3)$$

де  $l_D$  – дебаївський радіус екранування, що визначається за формулою

$$l_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 kT}{e^2 n_e (1 + z_i)}}. \quad (4)$$

Ця формула справджується для рівноважної плазми, для якої  $T_e = T_i = T$ .

Під час розділення зарядів у плазмі виникають коливання електронів відносно йонів із плазмовою частотою

$$\omega_0 = e \sqrt{\frac{n_e}{\epsilon_0 m_e}}. \quad (5)$$

У рівноважній плазмі, яка складається з електронів і однорідних йонів з зарядом  $ze$ , середня тривалість  $\bar{\tau}$  вільного пробігу описують наближеною формулою

$$\bar{\tau} = \frac{\alpha T^{3/2}}{n_i z_i}, \quad (6)$$

де  $\alpha \approx 10^5 \text{ м}^{-3} \text{ с К}^{-3/2}$ .

### Приклади розв'язку задач

**Приклад 11.1.** Відносна діелектрична проникність холодної плазми згідно  $\epsilon = 1 - \omega_0^2 / \omega^2$  (де  $\omega < \omega_0$ ) виявляється від'ємною. Тому показник заломлення  $n = \sqrt{\epsilon}$  є уявним. З'ясувати фізичний зміст уявного показника заломлення.

#### Розв'язок:

Припустимо, що у плазмі поширюється плоска монохроматична хвиля



$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - qz)}.$$

Якщо  $\omega < \omega_0$ , тоді модуль хвильового вектору  $q$  перетворюється в уявне число:

$$q = \pm i \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\omega_0^2}{\omega^2} - 1} = \pm i\alpha, \text{ де } \alpha > 0.$$

Тоді експоненціальний множник у рівнянні хвилі зображатиме коливання із затухаючою або зростаючою амплітудою:

$$e^{i(\omega t - qz)} = e^{\pm \alpha z} e^{i\omega t}.$$

Якщо у системі відсутні джерела енергії коливань, то множник  $e^{+\alpha z}$  фізичного змісту немає. Другий випадок  $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-\alpha z} e^{i\omega t}$  відповідає затухаючому полю. З наближенням  $\omega$  до плазмової частоти  $\omega_0$  показник заломлення прагне до нуля, і електромагнітна хвиля, що падає на плазму повністю відбивається. Дійсно коефіцієнт відбивання

$$R = \frac{|n_{21} - 1|^2}{|n_{21} + 1|^2},$$

де

$$n_{21} = \sqrt{1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2}} = \lim_{\omega \rightarrow \omega_0} \sqrt{1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2}} \rightarrow 1.$$

**Приклад 11.2.** Відшукати рівноважну ступінь іонізації  $n_i/n_0$  незначної домішки до основного компоненту плазми, вважаючи відомою константу рівноваги  $K$  відносно іонізації нейтрального атому.

**Розв'язок:**

Для рівноважної іонізації справджується співвідношення

$$K = \frac{n_e n_i}{n_\alpha},$$

де  $n_e$ ,  $n_i$  – концентрації електронів і йонів;  $n_\alpha = n_0 - n_i$ , де  $n_0$  – початкова концентрація атомів. Оскільки концентрація електронів визначається іонізацією

основної компоненти, тому під час відшукування  $\frac{n_i^{(1)}}{n_0^{(1)}}$  для незначної домішки  $n_e$

можна вважати заданою величиною. Тоді

$$\frac{n_i^{(1)}}{n_0^{(1)}} = \frac{K_1}{n_e + K_1}.$$

Концентрація йонів основної компоненти  $n_i^{(2)}$  з великим ступенем точності дорівнює  $n_e$ , тому

$$\frac{n_i^{(2)}}{n_0^{(2)}} = \frac{1}{2} \frac{K_2}{n_0^{(2)}} \left\{ -1 + \sqrt{1 + \frac{4n_0^{(2)}}{K_2}} \right\}.$$

Коли  $n_i^{(2)} \ll n_0^{(2)}$  відношення

$$\frac{n_i^{(2)}}{n_0^{(2)}} \approx \sqrt{\frac{K_2}{n_0^{(2)}}}.$$

**Приклад 11.3.** Відшукати внутрішню енергію розрідженої ізотермічної плазми, яка займає об'єм  $V$  і складається з  $N$  однорозрядних йонів і такої ж кількості електронів.

**Розв'язок:**

Внутрішня енергія плазми  $U = U_{\text{ід}} + E_1$ , де  $U_{\text{ід}} = C_V T = \frac{3}{2} 2NkT$  – середня кінетична енергія частинок плазми,  $E_1 = \frac{1}{2} Ne[\varphi_+(0) - \varphi_-(0)]$  – середня енергія електростатичної взаємодії частинок плазми,  $\varphi_+(0)$ ,  $\varphi_-(0)$  – потенціали електростатичного поля у місці перебування йона і електрона відповідно.

$$\varphi_{\pm}(r) = \frac{\pm e}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Квазінейтральність плазми зберігається в області, лінійні розміри якої задовольняють нерівності  $r \gg l_D$ , де  $l_D$  – дебаївський радіус екранування, який згідно (4) визначається як

$$l_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 kT}{e^2 n_e (1 + z_i)}},$$

за умови, що  $T_e = T_i = T$ . Тоді для електрона і йона з  $n = \frac{N}{V}$ ,

$$l_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 kT}{2e^2 n}},$$

і

$$E_1 = -eN\varphi_{\pm}(l_D) = \frac{e^2 N}{4\pi\epsilon_0} \sqrt{\frac{2e^2 N}{\epsilon_0 kTV}}, \text{ а } U = 3NkT - \frac{e^3 N}{4\pi\epsilon_0} \sqrt{\frac{2N}{\epsilon_0 kTV}}.$$

**Приклад 11.4.** Відшукати залежність ефективного перерізу співударів електронів з йонами в ізотермічній плазмі від температури  $T$ , враховуючи лише такі співударі, що супроводжуються відхиленням електронів на більші кути.

**Розв'язок:**

Відхилення електрона на великі кути як наслідок його взаємодії з йоном відбуватиметься у тих випадках, коли кінетична енергія електрона  $\frac{m_e v_e^2}{2}$  буде

співрозмірною із потенціальною енергією їх взаємодії  $\frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  ( $ze$  – заряд йона),

за умови, що максимального зближення частинок. Тоді ефективний переріз

співударів електронів з йонами в ізотермічній плазмі дорівнюватиме:

$$\sigma_{ei} = \pi r^2 \approx 4\pi \left( \frac{ze}{4\pi\epsilon_0 m_e v_e^2} \right)^2 \approx \left( \frac{ze}{4\pi\epsilon_0 kT} \right)^2,$$

з урахуванням того, що середня кінетична енергія теплового руху дорівнює  $3/2kT$ . Слід зазначити, що взаємодія на великих віддалях також вносить свій вклад у величину ефективного перерізу, але її врахування істотно не впливає на вигляд отриманої нами формули, а лише зумовлює виникнення додаткового числового множника. Тому під час якісного розгляду деяких кінетичних явищ для  $\sigma_{ei}$  можна використовувати формулу, в отриманому нами наближенні.

**Приклад 11.5.** Користуючись виразом для діелектричної проникності плазми  $\epsilon = 1 - \omega_0^2 / \omega^2$ , де  $\omega_0^2 = \frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}$ , розглянути можливість поширення у плазмі повздовжніх хвиль. Відшукати частоту, фазову і групову швидкості таких хвиль.

**Розв'язок:**

Відшукаємо розв'язок рівнянь Максвелла для плоских монохроматичних хвиль:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - \vec{q}\vec{r})} \quad \text{і} \quad \vec{B} = \vec{B}_0 e^{i(\omega t - \vec{q}\vec{r})}.$$

Амплітуди хвиль  $\vec{E}_0$  і  $\vec{B}_0$  задовольняють системі рівнянь Максвелла:

$$(\vec{q}\vec{E}_0) = \omega\vec{B}_0; \quad (\vec{q}\vec{B}_0) = -\omega\mu_0\epsilon(\omega)\vec{E}_0.$$

У випадку повздовжнього електричного поля  $(\vec{q}\vec{E}_0) = 0$ , тому  $\vec{B}_0 = 0$  і  $\epsilon(\omega)\vec{E}_0 = 0$ . Із останньої рівності випливає, що повздовжнє електричне поле в холодній плазмі може мати місце, якщо

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2} = 0,$$

тобто

$$\omega_0^2 = \omega^2 = \frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}.$$

Згідно цієї формули  $\omega$  не залежить від хвильового вектора  $\vec{q}$ , тому групова швидкість повздовжніх плазмових хвиль дорівнюватиме нулю. Довжина хвильового вектора, а отже, у розглядуваному випадку і фазова швидкість можуть бути будь-якими. Отриманий результат справджується лише у тому випадку, коли не враховується просторова неоднорідність електричного поля. Повздовжні плазмові хвилі являють собою коливання електронів плазми відносно йонів.

**Задачі для самостійного розв'язку**

**11.1.** Відшукати відносну діелектричну проникність холодної плазми у монохроматичному електричному полі  $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega t$ . Відмінністю між діючим і

макроскопічним полем знехтувати.

**Відповідь:**  $\varepsilon = 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2}$ , де  $\omega_0^2 = \frac{e_0^2 n_e}{\varepsilon_0 m_e}$ .

**11.2.** Уявляючи іоносферу за холодну плазму, отримати вираз для фазової та групової швидкостей радіохвиль у залежності від їх довжини хвилі  $\lambda$  в іоносфері.

**Відповідь:**  $v_\phi = C \sqrt{1 + \left(\frac{\omega_0 \lambda}{2\pi c}\right)^2}$ ;  $v_{gr} = \frac{C}{\sqrt{1 + \left(\frac{\omega_0 \lambda}{2\pi c}\right)^2}}$ ,  $\omega_0$  – частота плазми.

**11.3.** Радіосигнал частотою  $\nu$ , що надсилається наземним передавачем в атмосферу вертикально вгору, на деякій висоті повністю відбивається. Визначити концентрацію вільних електронів у точці відбивання.

**Відповідь:**  $n_e = \frac{\varepsilon_0 m_e 4\pi^2}{e^2} \nu^2 = 1,24 \cdot 10^{-2} \nu^2 \text{ м}^{-3}$ , де  $\nu$  вимірюється у Гц.

**11.4.** Визначити концентрацію електронів у плазмі, для якої спостерігається заірне радіовипромінювання з довжиною хвилі, що перебільшує  $\lambda_0 = 2,5 \text{ см}$ .

**Відповідь:**  $n_e > 1,8 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}$ .

**11.5.** За допомогою рівняння Пуассона показати, що потенціал електричного поля  $\phi$  точкового заряду в ізотермічній плазмі спадає з відстанню  $r$  пропорційно  $1/r e^{-\chi r}$  (де  $1/\chi = l_D$  – дебаївський радіус екранування). Вважаючи, що просторовий розподіл частинок описується формулою Больцмана і  $|e_0 \phi| \ll kT$  (де  $T = T_i = T_e$  – температура плазми). Отримати вираз для дебаївського радіусу екранування.

**Відповідь:**  $l_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 kT}{e^2 n_e (1 + z_i)}}$ , де  $n_e$  – концентрація електронів,  $z_i$  –

зарядове число іонів.

**11.6.** Дейтерієва ізотермічна плазма з концентрацією дейтронів  $n_d = 10^{22} \text{ м}^{-3}$  має температуру  $T = 10^7 \text{ К}$ . Обчислити дебаївський радіус екранування і число іонів у середині сфери Дебая.

**Відповідь:**  $l_D \approx 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ ;  $N_D \approx 1,6 \cdot 10^4$ .

**11.7.** Показати, що квадрат дебаївського радіусу екранування неізотермічної плазми, у якої температури електронної та йонної компонентів різняться ( $T_i \neq T_e$ ), пропорційний зведеній температурі  $T^* = T_i T_e / (T_i + T_e)$ .

**Відповідь:** обґрунтувати.

**11.8.** Використовуючи результати прикладу 11.3, отримати умову того, що ізотермічна плазма у термодинамічному відношенні є ідеальним газом.

**Відповідь:**  $N_D \gg 1$ , де  $N_D$  – кількість частинок у середині кулі з радіусом, рівним дебаївському радіусу екранування.

**11.9.** Відшукати вираз для вільної енергії, ентропії і тиску розрідженої ізотермічної плазми температурою  $T$ . Вважати, що концентрації йонів  $n_i$  та електронів  $n_e$  однакові.

$$\text{Відповідь: } F = F_{\text{ід}} - \frac{Ne^3}{6\pi\epsilon_0} \sqrt{\frac{2N}{\epsilon_0 kTV}}; \quad S = S_{\text{ід}} - \frac{Ne^3}{12\pi\epsilon_0} \sqrt{\frac{2N}{\epsilon_0 kT^3V}};$$

$$p = p_{\text{ід}} - \frac{Ne^3}{12\pi\epsilon_0} \sqrt{\frac{2N}{\epsilon_0 kTV^3}}, \quad N = nV.$$

**11.10.** Використовуючи вираз для перерізу розсіювання електронів на йонах як  $\sigma_{ei} = A \left( \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 kT_e} \right)^2$ , де  $T_e$  – електронна температура,  $A = \text{const} = 14$ ,

отримати наближену формулу для питомої провідності плазми і пояснити, чому вона не залежить від концентрації електронів.

$$\text{Відповідь: } \sigma = \frac{ae^2 T_e^{3/2}}{m_e z}, \quad \text{де } a \approx 0,5 \cdot 10^5 \text{ м}^{-3} \cdot \text{с} \cdot \text{К}^{-3/2}.$$

**11.11.** Оцінити електронну температуру водневої плазми, за якої її питома електропровідність за порядком величини така ж, як і питома провідність міді за температури  $T = 300 \text{ К}$ , тобто  $\sigma = 5 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ .

$$\text{Відповідь: } T_e \approx 10^7 \text{ К}.$$

**11.12.** Отримати наближений вираз для теплопровідності високотемпературної плазми, вважаючи застосовним до неї закон Відемана-Франца. Яка залежність теплопровідності плазми від електронної температури?

$$\text{Відповідь: } \chi = 3 \left( \frac{k}{e} \right)^2 \sigma T \sim T^{5/2}.$$

**11.13.** В середині малого об'єму, що виділений у високотемпературній ізотермічній дейтерієвій плазмі та має форму кулі радіусом  $r_0 = 2 \text{ см}$ , підтримується температура  $T = 10^7 \text{ К}$ . Поза цим об'ємом температура спадає у відповідності з законом теплопровідності. Якою повинна бути потужність підведеної енергії до цього об'єму, щоб компенсувати втрати енергії за рахунок теплопровідності? До інших частин плазми енергія не підводиться.

$$\text{Відповідь: } q \approx 10^{13} \text{ кВт}.$$

**11.14.** Струм протікає вздовж тонкого скін-шару циліндричного плазмового шнура радіусом  $r_0$ . Показати, що магнітний тиск  $p_m$  (сила Ампера з розрахунку на одиницю поверхні шнура) визначається формулою  $p_m = 1/2 \mu_0 H_0^2$  (де  $H_0$  – напруженість магнітного поля на поверхні шнура).

**Відповідь:** обґрунтувати.

**11.15.** Струм  $I$  протікає уздовж водневого плазмового шнура циліндричної форми з рівноважним радіусом  $R$ . Вважаючи, що густина струму в шнурі не залежить від координат, визначити середній електродинамічний тиск за поперечним перерізом шнура. Обчислити температуру плазми, якщо  $I = 10^6$  А і кількість ядер на одиницю довжини шнура дорівнює  $N_l = 6 \cdot 10^{19}$  м<sup>-1</sup>.

**Відповідь:**  $T = \frac{\mu_0 I^2}{8\pi k N_l} \approx 3 \cdot 10^8$  К;  $\bar{p}_e = \frac{\mu_0 I^2}{8\pi^2 R^2}$ .

**11.16.** Відшукати розподіл концентрації електронів  $n(r)$  за циліндричним перерізом радіуса  $R$  рівноважного водневого плазмового шнура, за умови, що температура і густина струму є сталими величинами. Кількість електронів на одиницю довжини шнура дорівнює  $N_l$ .

**Відповідь:**  $n(r) = \frac{2N_l}{\pi R^2} \left( 1 - \frac{r^2}{R^2} \right)$ .

**11.17.** Відшукати ЕРС і максимальну корисну потужність магнітогідродинамічного (МГД) генератора з площею пластин  $S = 0,5$  м<sup>2</sup> і відстанню між ними  $l = 0,5$  м, якщо вважати магнітну індукцію  $B = 4$  Тл, швидкість плазмового потоку  $v = 5 \cdot 10^2$  м/с питому провідність плазми  $\sigma = 100$  Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>.

**Відповідь:**  $\mathcal{E} = vBl = 10^3$  В;  $q_{\max} = \frac{\mathcal{E}^2 \sigma S}{4l} = 2,5 \cdot 10^7$  Вт.

## ДОДАТКИ

## 1. Значення основних фізичних сталих

Електрична стала  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Кл}}{\text{В} \cdot \text{м}}$ .

Елементарний заряд  $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ .

Магнетон Бора  $\mu_B = 9,273 \cdot 10^{-24} \text{ Дж} \cdot \text{Тл}$ .

Магнітна стала  $\mu_0 = 1,257 \cdot 10^{-6} \frac{\text{В} \cdot \text{с}}{\text{А} \cdot \text{м}}$ .

Маса спокою електрона  $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ Кл}$

Перший борівський радіус  $a = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ .

Стала Авогадро  $N_A = 6,02205 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ .

Стала Больцмана  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ .

Стала Планка  $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ ,  $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ .

Універсальна газова стала  $R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Швидкість світла у вакуумі  $c = 2,998 \cdot 10^8 \frac{\text{м}}{\text{с}}$ .

## 2. Деякі відомості про елементарні кубічні структури

Структура	Координаційне число $N$	Атомний радіус ( $a$ – ребро куба)	Кількість атомів в елементарному кубі	Щільність упакування
Проста кубічна	6	$a/2$	1	$\pi/6$
ОЦК	8	$a\sqrt{3}/4$	2	$\pi\sqrt{3}/8$
ГЦК	12	$a\sqrt{2}/4$	4	$\pi\sqrt{2}/6$
Ґрати алмазу	4	$a\sqrt{3}/8$	8	$\pi\sqrt{3}/16$

## 3. Деякі властивості йонних кристалів

Кристал	Стала ґрат $a$ , $10^{-10} \text{ м}$	Стала Маделунга $\alpha$	Енергія зв'язку, кДж/моль
NaCl	5,64	1,748	765
KCl	6,29	1,748	691
CsCl	4,12	1,763	627

## 4. Деякі властивості металів

Метал	Робота виходу, еВ	Густина, $10^3$ кг/м <sup>3</sup>	Кристалічна структура			Температура	
			Тип	Параметри комірки, $10^{-10}$ м		Дебая $T_D$ , К	Плавлення, °С
				<i>a</i>	<i>c</i>		
Алюміній	3,74	2,7	ГЦК	4,04		374	658,7
Барій	2,29	3,75	ОЦК	5,02		116	704
Берилій	3,92	1,85	ГЦУ	2,28	3,58	1100	1278
Ванадій	3,78	5,87	ОЦК	3,03		413	1715
Вісмут	4,62	9,8	ГЕКС	4,54	11,84	80	271
Вольфрам	4,50	19,1	$\alpha$ -ОЦК	3,16		315	3370
Залізо	4,36	7,8	$\alpha$ -ОЦК	2,86		467	1535
Золото	4,58	19,3	ГЦК	4,07		164	1063
Калій	2,15	0,86	ОЦК	5,25		132	62,3
Кобальт	4,25	8,9	$\alpha$ -ГЦУ	2,51	4,07	397	1480
Літій	2,39	0,53	ОЦК	3,50		404	186
Магній	3,69	1,74	ГЦУ	3,20	5,20	350	650
Мідь	4,47	8,9	ГЦК	3,61		329	1083
Молібден	4,27	10,2	ОЦК	3,14		357	2620
Натрій	2,27	0,97	ОЦК	4,24		226	97,5
Нікель	4,84	8,9	ГЦК	3,52		425	1452
Олово	4,51	7,4	ТОЦ	5,82	3,18	111	231,9
Платина	5,29	21,5	ГЦК	3,92		212	1775
Свинець	4,15	11,3	ГЦК	4,94		89	327,5
Срібло	4,28	10,5	ГЦК	4,08		210	960
Титан	3,92	4,5	ГЦУ	2,95	4,69	300	1720
Цезій	1,89	1,87	ОЦК	6,05		60	28,5
Цинк	3,74	7,0	ГЦУ	2,66	4,94	213	419,4

Позначення: ГЦК – гранецентровані кубічні ґрати; ОЦК – об'ємноцентровані кубічні ґрати; ГЕКС – гексагональна; ГЦУ – гексагональна щільно упакована; ТОЦ – тетрагональна об'ємноцентрована.

## 5. Критичні температури і магнітні поля для надпровідників

Елемент	$T_{кр}$ , К	$H_{кр}$ , $10^3$ А/м	Елемент	$T_{кр}$ , К	$H_{кр}$ , А/м
Al (алюміній)	1,19	7,92	Ta (тантал)	4,46	66,4
Ti (титан)	0,40	8,00	Re (реній)	1,70	16,1
V (ванадій)	5,30	105	Os (осмій)	0,80	5,20 ÷ 6,56
Zn (цинк)	0,19	4,24			
Ga (галій)	1,09	4,08	Ir (іридій)	0,14	1,60
Zr (цирконій)	0,56	3,76	Hg- $\alpha$ (ртуть)	4,153	32,9
Nb (ніобій)	9,22	156	Hg- $\beta$ (ртуть)	3,95	27,2
Mo (молібден)	0,95	-	Tl (талій)	3,39	13,0
Tc (технецій)	8,2	-	Pb (свинець)	7,19	64,2
Ru (рутений)	0,49	5,28	La- $\alpha$ (лантан)	4,80	-



Продовження таблиці

Елемент	$T_{кр}, K$	$H_{кр}, 10^3 A/m$	Елемент	$T_{кр}, K$	$H_{кр}, A/m$
Cd (кадмій)	0,56	2,40	La-γ (лантан)	5,95	128
In (індій)	3,407	22,64	U-α (уран)	0,60	160
Sn (олово)	3,722	24,48	U-γ (уран)	1,80	-

## 6. Фізичні характеристики деяких напівпровідників

Властивості	Германій Ge	Кремній Si	Телур Te
Атомна вага	72,6	28,08	127,6
Густина за 298 K, $10^3 \text{ кг/м}^3$	5,33	2,33	6,25
Температура плавлення, K	1313	1693	725
Діелектрична проникність $\epsilon$	16	12	23
Ширина забороненої зони за 0 K $E_g, eV$	$\sim 0,758$	$\sim 1,2$	$\sim 0,34$
Дрейфова рухливість дірок $u_p, \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	0,18	0,05	0,079
Власний питомий опір $\rho$ за 300 K, Ом·м	0,47	$3\cdot 10^3$	$\rho_{\perp} - 5,25\cdot 10^{-3};$ $\rho_{\parallel} - 3,07\cdot 10^{-3}$
Теплопровідність $K, \text{ Дж}/(\text{м}\cdot\text{с}\cdot\text{К})$	62,85	83,8	$K_{\parallel} / K_{\perp} = 1,5\div 2$
Температура Дебая $T_D, K$	362	652	129
Питома теплоємність $c$ за 298 K, $10^3 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	0,311	0,760	0,126÷0,210
Питома теплота плавлення, $10^7 \text{ Дж/кг}$	3,486	$5,08\pm 0,042$	0,391

## 7. Магнітна сприйнятливність атомів інертних газів і йонів у лужно-галогідних сполуках

Елемент	$\chi_{\mu v} \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{моль}$	$\chi_{\mu} \cdot 10^{-10}$
He	- 0,239	- 10,67
Li+	- 0,088	- 3,928
Ne	- 0,905	- 40,39
Na+	- 0,766	- 34,20
Cl-	- 3,041	- 135,8
Ar	- 2,438	- 108,8
K+	- 1,835	- 81,92
Br-	- 4,335	- 193,5
Kr	- 3,518	- 157,0
I-	- 6,358	- 283,8
Xe	- 5,403	- 241,0
Cs+	- 4,461	- 199,0

## 8. Таблица значень функції Дебая

$$f_D\left(\frac{T_D}{T}\right) = 3\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}$$

$T/T_D$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	1,0000	0,9995	0,9980	0,9955	0,9920	0,9876	0,9822	0,9759	0,9687	0,9609
1	0,9517	0,9420	0,9315	0,9203	0,9085	0,8960	0,8828	0,8692	0,8550	0,8404
2	0,8254	0,8100	0,7943	0,7784	0,7622	0,7459	0,7294	0,7128	0,6961	0,6794
3	0,6628	0,6461	0,6296	0,6132	0,5968	0,5807	0,5647	0,5490	0,5334	0,5181
4	0,5031	0,4883	0,4738	0,4595	0,4456	0,4320	0,4187	0,4057	0,3930	0,3807
5	0,3686	0,3569	0,3455	0,3345	0,3237	0,3133	0,3031	0,2933	0,2838	0,2745
6	0,2656	0,2569	0,2486	0,2405	0,2326	0,2251	0,2177	0,2107	0,2038	0,1972
7	0,1909	0,1847	0,1788	0,1730	0,1675	0,1622	0,1570	0,1521	0,1473	0,1426
8	0,1382	0,1339	0,1297	0,1257	0,1219	0,1182	0,1146	0,1111	0,1078	0,1046
9	0,1015	0,0985	0,0956	0,0928	0,0901	0,0875	0,0850	0,0826	0,0803	0,0780
10	0,0758	0,0737	0,0717	0,0697	0,0678	0,0660	0,0642	0,0625	0,0609	0,0593
11	0,0577	0,0562	0,0548	0,0534	0,0520	0,0507	0,0495	0,0482	0,0470	0,0459
12	0,0448	0,0437	0,0427	0,0416	0,0407	0,0397	0,0388	0,0379	0,0370	0,0362
13	0,0353	0,0346	0,0338	0,0330	0,0323	0,0316	0,0309	0,0302	0,0296	0,0290
14	0,0284	0,0278	0,0272	0,0266	0,0261	0,0255	0,0250	0,0245	0,0240	0,0235
15	0,0231	0,0226	0,0222	0,0217	0,0213	0,0209	0,0205	0,0201	0,0197	0,0194
16	0,0190	0,0187	0,0183	0,0180	0,0177	0,0173	0,0170	0,0167	0,0164	0,0161
17	0,0159	$f_D\left(\frac{T_D}{T}\right) = 77,93\left(\frac{T_D}{T}\right)^3$ за умови, що $\frac{T_D}{T} > 24$								
18	0,0134									
19	0,0114									
20	0,0097									
21	0,0084									
22	0,0073									
23	0,0064									
24	0,0056									

## 9. Дельта-функція Дірака

Дельта-функція визначається з рівності

$$\delta(x - x_0) = \begin{cases} 0 & \text{коли } x \neq x_0, \\ \infty & \text{коли } x = x_0. \end{cases} \quad (1)$$

$$\int_{x_1}^{x_2} \delta(x - x_0) dx = 1, \text{ якщо } x_1 < x_0 < x_2 \quad (2)$$

Якщо  $f(x)$  – неперервна функція, тоді

$$\int_{x_1}^{x_2} f(x) \delta(x - x_0) dx = f(x_0), \text{ якщо } x_1 < x_0 < x_2 \quad (3)$$

## 10. Гама-функція Ейлера та дзета-функція Рімана

Гама-функція Ейлера  $\Gamma(\alpha)$  та дзета-функція Рімана  $\zeta(2n)$  є спеціальними функціями, які досить широко використовуються в теоретичній фізиці.

Гама-функцію Ейлера можна відшукати за допомогою інтегральної рівності:

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{\alpha-1} dx. \quad (4)$$

Інтегруючи за частинами, можна отримати, що

$$\Gamma(\alpha + 1) = \alpha \Gamma(\alpha). \quad (5)$$

Коли  $\alpha = 1$  і  $\alpha = \frac{1}{2}$  гама-функція набуває значень:

$$\Gamma(1) = 1, \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}. \quad (6)$$

Для цілих і напівцілих  $\alpha$  величину гама-функції легко визначити за допомогою вказаних формул.

Для інших значень аргументу  $\Gamma(\alpha)$  можна відшукати у спеціальних таблицях.

Неважко помітити, що за цілого додатнього  $n \Gamma(n) = (n-1)!$

Дзета-функція Рімана визначається як

$$\zeta(2n) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^{2n}}. \quad (7)$$

Подамо значення  $\zeta$ -функції для деяких чисел  $n$ :

$$\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2,612, \quad \zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 1,341, \quad \zeta(3) = 1,202, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}.$$

## 11. Обрахунок інтегралів типу $J(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^m e^{-\alpha x^n} dx$

Розглянемо як обрахувати інтеграл  $J(\alpha)$  коли  $m = 0, 1, 2, \dots$  і  $n = 2, 4, 6, \dots$

Коли  $m$  є непарним, тоді  $J(\alpha) = 0$ .

А у випадку парних  $m$  інтеграл  $J(\alpha)$  за допомогою заміни  $z = \alpha x^n$  може бути зведеним до гама-функції

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^m e^{-\alpha x^n} dx = \frac{2}{n} \alpha^{-\frac{m+1}{n}} \Gamma\left(\frac{m+1}{n}\right), \quad (8)$$

Ця рівність справджується коли  $m \geq 0$  і  $n \geq 0$  (не обов'язково цілих). Звідси знаходимо:

$$1) \int_0^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4\alpha^{3/2}}, \quad 2) \int_0^{\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{3}{4\alpha^{5/2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right),$$

$$3) \int_0^{\infty} x e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha}, \quad 4) \int_0^{\infty} x^3 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha^2}$$

## 12. Інтеграл похибок

Цей інтеграл визначається з рівності

$$\Phi(x) = \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt, \quad (9)$$

Користуючись вказаним означенням, легко довести справедливість наступних співвідношень:

$$\int_{\pm x}^{\infty} e^{-t^2} dt = \frac{\sqrt{\pi}}{2} [1 \mp \Phi(x)],$$

$$\int_{\pm x}^{\infty} t^2 e^{-t^2} dt = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \pm \left[ \frac{x}{2} e^{-x^2} - \frac{\sqrt{\pi}}{4} \Phi(x) \right], \quad (10)$$

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( x - \frac{x^3}{3 \cdot 1!} + \frac{x^5}{5 \cdot 2!} - \dots \right) \text{ коли } x \ll 1.$$

$$\Phi(1) = \int_0^1 e^{-t^2} dt \approx 0,8427.$$

Значення інтеграла похибок наведено в таблиці 12.1.

Таблиця 12.1.

Значення інтеграла похибок

$x$	$\Phi(x)$	$x$	$\Phi(x)$	$x$	$\Phi(x)$	$x$	$\Phi(x)$
0,00	0,0000	0,50	0,5205	1,20	0,9103	1,90	0,9928
0,05	0,0564	0,60	0,6039	1,30	0,9340	2,00	0,9953
0,10	0,1125	0,70	0,6778	1,40	0,9523	2,10	0,9970
0,15	0,1680	0,80	0,7421	1,50	0,9661	2,20	0,9981
0,20	0,2227	0,90	0,7969	1,60	0,9763	2,30	0,9989
0,30	0,3286	1,00	0,8427	1,70	0,9838	2,40	0,9993
0,40	0,4284	1,10	0,8802	1,80	0,9891	2,50	0,9996

## 13. Деякі інтеграли з квантовими функціями розподілу

Під час розрахунку фізичних величин для систем, що підкоряються розподілу Фермі, зустрічається інтеграл виду  $J_n$ :

$$J_n = \int_0^{\infty} \frac{x^n dx}{e^x + 1}, \quad (11)$$

де  $n$  – ціле або напівбіле число. Безпосереднім діленням чисельника на знаменник легко переконатись, що

$$\frac{1}{e^x + 1} = \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l e^{-(l+1)x},$$

тому

$$J_n = \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l \int_0^{\infty} x^n e^{-(l+1)x} dx.$$

Після підстановки  $x = t/(l+1)$  отримаємо

$$J_n = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{(l+1)^{n+1}} \int_0^{\infty} x^t e^{-t} dt = \Gamma(n+1) \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{(l+1)^{n+1}}. \quad (12)$$

До суми, наведеної в (12), додамо таку саму суму, але з непарним значенням  $l$ . У цьому разі ці доданки разом з доданками, які мають парні значення  $l$ , дорівнюють дзета-функції Рімана:

$$\sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{(l+1)^{n+1}} = \zeta(n+1).$$

Для компенсації потрібно також відняти суму з непарними значеннями  $l$ . У підсумку матимемо

$$\sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{(l+1)^{n+1}} = \zeta(n+1) - 2 \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+2)^{n+1}} = \zeta(n+1) - \frac{1}{2^n} \zeta(n+1). \quad (13)$$

Підставивши (13) в (12), дістанемо

$$J_n = \int_0^{\infty} \frac{x^n dx}{e^x + 1} = \left(1 - \frac{1}{2^n}\right) \Gamma(n+1) \zeta(n+1). \quad (14)$$

Використовуючи значення гамма-функції, подані в додатку 10, знайдемо

$$J_{1/2} = 0,673; \quad J_1 = \frac{\pi^2}{12}; \quad J_3 = \frac{7\pi^4}{120}. \quad (15)$$

Розглянемо інтеграл

$$M = \int_0^{\infty} \frac{f(\varepsilon) d\varepsilon}{1 + e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}}}, \quad (16)$$

де  $f(\varepsilon)$  – неперервна функція, що має похідні будь-якого порядку. Цей інтеграл за звичай обраховують за формулою

$$M = \int_0^{\mu} f(\varepsilon) d\varepsilon + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(kT)^{2n}}{(2n-1)!} f^{(2n-1)}(\mu) \Gamma(2n) (1 - 2^{1-2n}) \zeta(2n),$$

де  $\zeta(2n) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^{2n}}$  – дзета-функція Рімана (див. додаток 10).

Під час вивчення бозе-систем досить часто використовують інтеграл

$$K_n = \int_0^{\infty} \frac{x^n dx}{e^x - 1}, \quad (17)$$

де  $n$  – ціле або напівбіле число.

Записуючи тотожність

$$\frac{1}{e^x - 1} = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}},$$

та розділивши  $e^{-x}$  на  $1 - e^{-x}$ , знаходимо

$$\frac{1}{e^x - 1} = \sum_{l=0}^{\infty} e^{-(l+1)x},$$

тому

$$K_n = \int_0^{\infty} x^n \sum_{l=0}^{\infty} e^{-(l+1)x} dx = \sum_{l=0}^{\infty} \int_0^{\infty} x^n e^{-(l+1)x} dx. \quad (18)$$

Після підстановки  $x = t/(l+1)$  отримаємо

$$K_n = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{(l+1)^{n+1}} \int_0^{\infty} x^n e^{-t} dt = \zeta(n+1)\Gamma(n+1). \quad (19)$$

Значення гама-функції та дзета-функції для деяких значень аргументу подано в додатку 10. Отже, дістанемо:

$$K_{1/2} = 2,315; K_1 = \frac{\pi^2}{6}; K_{3/2} = 1,783; K_2 = 2,404; K_3 = \frac{\pi^4}{15}.$$

$$J_2 \equiv \int_0^{\infty} \frac{z^{n-1}}{e^z - 1} dz \left( \text{де } z = \frac{\varepsilon - \mu}{kT} \right), \quad (20)$$

який можна подати через гама і дзета-функції за формулою

$$J_2 = \Gamma(n)\zeta(n) \quad (21)$$

## ЛІТЕРАТУРА

1. Авербах Е.М. Введение в физику твердого тела / Авербах Е.М. – Воронеж: Из-во Воронежского университета, 1981. – 172 с.
2. Ашкрофт Н. Физика твердого тела / Ашкрофт Н., Мермин Н. – М.: Мир, 1979. – 824 с.
3. Белоус М.В. Физика металлов : [Учеб. пособие для вузов по спец. «Металловедение, оборуд. и технология терм. обраб. металлов»] / Белоус М.В., Браун М.П. – К.: Вища школа, 1986. – 343 с.
4. Бібик В.В. Фізика твердого тіла: навч. посіб. / В.В.Бібик, Т.М. Гричановська, Л.В. Олгодворець, Н.І. Шумакова. – Суми: Вид-во СумДУ, 2010. – 200 с.
5. Блейкмор Дж. Физика твёрдого тела / Блейкмор Дж; [перевод с английского Д.Г. Андрианова, Е.А. Гулько, Т.Ю. Лисовской, Н.С. Рытовой]. – М.: Мир, 1985. – 608 с.
6. Бушманов Б.Н. Физика твердого тела / Бушманов Б.Н., Хромов Ю.А. – М.: Высшая школа, 1971. – 224 с.
7. Вейсс Р. Физика твердого тела / Р. Вейсс; [перевод с английского Н.П. Зверевой и Л.В. Мигунова]. – М.: Атомизат, 1968. – 456 с.
8. Жданов Г.С. Лекции по физике твердого тела: Принципы строения, реальная структура, фазовые превращения / Г.С. Жданов, А.Г. Хунджуа. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 231 с.
9. Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела / Л. Жирифалько; [перевод с английского А.В. Ведяева и Ю.Г. Рудого]. – М.: Мир, 1975. – 384 с.
10. Канцельсон А.А. Введение в физику твердого тела / А.А. Канцельсон. – М.: Изд-во МГУ, 1984. – 293 с.
11. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель; [перевод с четвертого американского издания А.А. Гусева, А.В. Пахнева]. – М.: Наука, 1978. – 792 с.
12. Курик М.В. Фізика твердого тіла / Курик М.В., Цмоць В.М. – К.: Вища школа, 1985. – 245 с.
13. Левич В.Г. Курс теоретической физики. Том 1. / Левич В.Г. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1962. – 695 с.
14. Мазуренко Д.М. Електронна теорія речовини / Мазуренко Д.М. – К.: Вища школа, 1969. – 174 с.
15. Павлов П.В. Физика твёрдого тела / Павлов П.В., Хохлов А.Ф. – [3-е изд.]. – М.: Высшая школа, 2000. – 497 с.
16. Пайерлс Р. Квантовая теория твердых тел / Р. Пайерлс. – М.: Иностранная литература, 1956. – 260 с.
17. Свирский М.С. Электронная теория вещества / М.С. Свирский. – М.: Просвещение, 1980. – 288 с.

18. Серова Ф.Г. Сборник задач по теоретической физике: Электронная теория вещества: [учеб. пособ. для студ. физмат фак-ов пед. институтов] / Серова Ф.Г., Янкина А.А. – М.: Просвещение, 1988. – 192 с.
19. Трубников Б.А. Теория плазмы / Трубников Б.А. – М.: Энергоатомиздат, 1996. – 461 с.
20. Физический энциклопедический словарь / [Гл. ред. А.М.Прохоров; ред. кол. Д.М.Алексеев, А.М.Бонч-Бруевич, А.С.Боровик-Романов и др.]. – М.: Сов. энциклопедия, 1984. – 944 с.
21. Харрисон У. Теория твёрдого тела / У. Харрисон. – М.: Мир, 1972. – 616 с.
22. Эйхенвальд А.А. Теоретическая физика. Ч. III. Механика твердого тела / Эйхенвальд А.А. – М.-Л.: Государственное технико-теоретическое издательство, 1932. – 220 с.
23. Эпифанов Г.И. Физика твёрдого тела: [учеб. пос. для вузов] / Г.И.Эпифанов. – [2-е изд. перераб и доп.]. – М.: Высшая школа, 1977. – 288 с.



## ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

## А

Абсорбція	
від'ємна .....	237
Агрегатний стан	
газоподібний .....	13
конденсований .....	13
Адіабатне наближення .....	77, 204
Акустична гілка .....	52, 297
Акустичні коливання	
види .....	58
Антиферромагнетики	189, 190, 196
Атомний радіус .....	285

## Б

Бар'єрна ємність .....	348
Бозони .....	227

## В

Валентність .....	209
Вектор	
намагніченості .....	170
поляризації .....	170
Вектор поляризації .....	131, 356
Вольт-амперна характеристика	
ідеального р-п-переходу ....	347
Впорядкування	
ближній порядок .....	17
дальній порядок .....	17
дипольних моментів .....	17
магнітне .....	17
Вузол	
кристалічних ґрат .....	283

## Г

Гальваномагнітні явища .....	159
Гейзенберг	
неозначеності .....	100
Гіромагнітне відношення	174, 178, 179, 202
Гістерезис .....	200
Градiєнт температури .....	150
Границя пружності .....	42
Група електронів .....	184
Густина струму намагнічення	169

## Г

ґрати	
гексагональні щільно упаковані .....	284

## Д

Дебаївський радіус екранування .....	393
Дефекти кристалічних ґрат .....	35
динамічні .....	38
статичні .....	35
точкові .....	35
Френкеля .....	36
Шотткі .....	36
Деформація .....	41
повздожня .....	42
Дипольний момент .....	131
індукований .....	132, 141, 356
Дисперсія .....	358
Дисперсія електромагнітних хвиль .....	144
Діамагнетизм .....	189, 369
Ландау .....	195
плазми .....	255
Діамагнетики ....	170, 172, 188, 196
Діамагнітна сприйнятливiсть	196
Діелектрики .....	130
абсолютний показник заломлення .....	137, 143
неполярні .....	132, 134
питомий опір, електрична міцність .....	130
полярні .....	132, 139
ширина забороненої зони .....	93, 130
шнурування струму .....	131
Діелектрична проникність .....	133, 145
Діелектрична сприйнятливiсть .....	142
Дірка .....	112
Довжина вільного пробігу .....	147, 257
Довжина когерентності .....	224
Домен .....	201, 209, 210
Домішки .....	37
акцепторні .....	16
донорні .....	16
Домішковий рівень .....	119
Досліди	
Долла-Небауера .....	220
Ейнштейна-де Гааза .....	178, 202
Йоффе-Капіці .....	202
Ленца-Якобі .....	198
Столетова .....	198
Штерна-Герлаха .....	180
Дрейфова рухливiсть електронів .....	320

## Е

Електрична міцність .....	131
Електронна конфігурація .....	182

Електронний газ .....	94
вироджений .....	107
невироджений .....	106, 107
Електропровідність .....	147, 320
власних напівпровідників ..	111, 116, 118
металів .....	107
Електротермогенератор .....	149
Елемент Пельтьє .....	156
Елементарна комірка .....	283
примітивна .....	28
складна .....	28
Енергетична діаграма гелію і неону .....	242
Енергетичний спектр електронів у кристалі .....	83
Енергетичні зони	
за характером заповнення електронами .....	91
кристалу натрію .....	76
утворення у кристалі .....	88
Енергетичні рівні	
акцепторні .....	121
вільних атомів натрію .....	75
донорні .....	119
Енергія	
водневоподібного атома ....	207
електрона в атомі .....	73
електрона в наближенні сильного зв'язку .....	310
зв'язку .....	25
йонних кристалів .....	270
лужного металу .....	270
молекули водню .....	207
теплових коливань кристалічних ґрат .....	294
Фермі .....	95, 102, 319
Ефект	
Баркгаузена .....	211
електростатичного екранування в плазмі .....	252
захоплення електронів фононами .....	152
Зеєбека .....	149
ізотонічний .....	383
квантування магнітного потоку .....	219
Керра .....	358
Мейснера .....	230
Мейснера-Оксенфельда .....	216
Месбауера .....	202
механомагнітний, Барнетта	178
Пельтьє .....	155
Томсона .....	158
Холла .....	159
Ефективна маса	
дірки, електрона у напівпровідниках .....	113
електрона .....	297
електрона в кристалі .....	51, 90

Ефективне притягання.....	225
Ефективний переріз зіткнення	257
Ефективний переріз кулонівської взаємодії.....	257

## З

<b>Закон</b>	
взаємодії магнітних полюсів	164
Відемана-Франца.....	147, 320
Гаука.....	42
Джоуля і Каппа.....	63
дисперсії.....	293, 319
дисперсії (акустична гілка)....	48
діючих мас.....	115, 336
Дюлонга і Пті.....	63
кубів Дебая.....	70
Кулона.....	166
Кюрі.....	142, 191, 357, 370
Кюрі-Вейса.....	192, 371
Ома.....	215
Ома, локальний для плазми	260
<b>Зв'язок</b>	
ковалентний.....	209
нормальний, рассел-саундеровський.....	185
<b>Зони Брілюена</b> .....	48, 151
одновимірною кристалу (модель Кроніга-Пенні) ...	86
розміри.....	58

## І

<b>Ідеальний газ</b> .....	97
<b>Інверсне заселення квантових станів</b> .....	239
<b>Індекси Міллера</b> .....	32, 285
<b>Індуковане випромінювання</b> .....	237
<b>Індукція</b>	
електричного поля.....	170
магнітного поля.....	164
<b>Інтеграл</b>	
кулонівський.....	207
обмінний.....	207
перекриття хвильових функцій.....	206
<b>Іонізація</b> .....	255

## К

<b>Квазікристали</b> .....	11
<b>Квазінейтральність плазми</b> ....	393
<b>Квазічастинки</b> .....	56, 57
<b>Квант магнітного потоку</b> .....	219
<b>Квантова радіоелектроніка</b> ....	237
<b>Квантові правила відбору</b> .....	180
<b>Квантові стани</b>	
повний набір спостережуваних.....	73
<b>Квантування магнітного потоку</b> .....	384
<b>Кінетичне рівняння Больцмана</b>	320

<b>Коерцитивна сила</b> .....	200
<b>Коефіцієнт</b>	
дифузії.....	347
електронної теплопровідності плазми.....	261
Зеєбека.....	149, 150, 152
Зеєбека для напівпровідників.....	155
Пельтье.....	156
Пельтье для контакту метал-напівпровідник.....	158
стисливості.....	270
термоелектрорушійної сили контакту.....	149
<b>Комірка Ев'єна</b> .....	272
<b>Контактна різниця потенціалів</b> .....	347
<b>Контактні явища</b> .....	346
<b>Концентрація</b>	
дірок у акцепторному напівпровіднику.....	124
електронів у електронному напівпровіднику.....	124
електронів, дірок у власних напівпровідниках.....	115
<b>Координатне число</b> .....	21, 283
<b>Кореляція руху електронів</b> .....	224
<b>Корунд</b> .....	243
<b>Кратність іонізації атомів</b> .....	249
<b>Крива намагнічення</b> .....	200
<b>Кристал</b> .....	10, 27
експериментальне виявлення структури.....	10, 39
квантова модель.....	77
<b>Кристалічні ґрати</b> .....	10, 26, 27
Браве.....	30
вузли.....	27
елементарна комірка.....	27
елементарна комірка алмаза	34
нормальні коливання.....	42
нульові коливання.....	57
параметри.....	31
просторові.....	27
<b>Кулонівський логарифм</b> .....	258
<b>Куперівські пари</b> .....	225, 229

## Л

<b>Лазер</b> .....	237
гелій-неоновий.....	241
дворівнева модель квантової системи.....	237
застосування.....	245
рубіновий.....	243
трирівнева модель квантової системи.....	240
<b>Лайнер</b> .....	267
<b>Ленгмюрова частота</b> .....	263
<b>Лондонівська глибина проникнення</b> .....	223

## М

<b>Магнетизм</b> .....	168
<b>Магнетики</b> .....	168, 188
<b>Магнетон Бора</b> .....	175, 187, 193
<b>Магнетоопір</b> .....	235
<b>Магніти</b>	
властивості.....	164
<b>Магнітна проникність</b> .....	171, 172
для феромагнетиків.....	199
<b>Магнітна сприйнятливості</b> ... ..	170, 188
електронів провідності.....	370
молекулярна, питома.....	171
<b>Магнітне поле</b>	
полоїдальне.....	266
тороїдальне.....	266
<b>Магнітне упорядкування</b> .....	196
<b>Магнітний момент</b>	
витка зі струмом.....	174
лінійного струму.....	173
об'ємного струму.....	173
орбітальний, електрона.....	174
рухомого заряду.....	173
<b>Магнітний момент атома</b> ....	186
<b>Магнітогідродинамічні хвилі</b> ..	264
<b>Магніто-інерційний термоядерний синтез</b> .....	267
<b>Магнітострикція</b> .....	203
<b>Металевий тип зв'язку</b> .....	270
<b>Метали</b> .....	94, 107
електропровідність.....	107
концентрація вільних електронів.....	106
температурна залежність електропровідності.....	108
<b>Метод</b>	
Ев'єна.....	273
Фермі-Дірака.....	123
Хартрі-Фока.....	73, 78, 184, 204, 308
<b>Механічний момент атома</b> ....	186
<b>Множник Ланде</b> .....	177, 180, 187
<b>Моделі твердого тіла</b>	
Борна-Кармана.....	56
Кроніга-Пенні.....	79
лінійний ланцюжок атомів (струна).....	43
лінійний ланцюжок атомів двох сортів (двовимірний кристал).....	50
одновимірний ланцюжок з одним атомом в елементарній комірці.....	45
<b>Модель</b>	
атома Резерфорда-Бора.....	72
атомна Томсона.....	137
Вігнера-Зейтца.....	270, 277
двохзонна власного напівпровідника.....	112
двохзонна домішкового напівпровідника.....	122
Ізінга.....	371

Кроніга-Пенні .....	309
лінійного ланцюжка з атомів двох сортів .....	296
молекули водню .....	204
спонтанного намагнічування ферромагнетика .....	209
<b>Модуль</b> всєбічного адіабатного стиску кристалу .....	270
<b>Модуль Юнга</b> .....	42
<b>Молекула</b> неполярна .....	132, 133, 134
полярна .....	132, 133
<b>Молекулярне поле Вейса</b> .	192, 203, 370
<b>Мультиплетність терма</b> .....	183

## Н

<b>Надпровідники I і II роду</b> .....	232
<b>Надпровідність</b> високотемпературна .....	233
<b>Надпровідність</b> .....	215, 224, 227
<b>Надпровідність</b> .....	382
<b>Накачування</b> .....	240
<b>Намагніченість</b> .....	171, 191, 370
парамагнетика .....	369
спонтанна .....	197, 201, 210
<b>Намагнічування</b> .....	169, 216
<b>Напівпровідники</b> <i>n</i> -типу.....	121
власні .....	110
власні (зонна структура).....	110
власні (концентрація електронів, дірок).....	115
власні (рівень Фермі).....	113, 115
власні (ширина забороненої зони) .....	93, 119
неоднорідні, <i>p</i> – <i>n</i> -перехід....	125
<i>p</i> -типу.....	122
<b>Напруженість</b> електричного поля.....	166
магнітного поля.....	170
<b>Напруження</b> .....	42
<b>Нульові коливання</b> енергія .....	294

## О

<b>Оболонка атома</b> .....	184
<b>Оператор Гамільтона</b> .....	204
<b>Оптична гілка</b> .....	52, 297
<b>Оптична накачка</b> .....	244
<b>Орбітальний момент імпульсу</b> .....	186
<b>Ортостан</b> .....	208
<b>Осцилятор</b> квантовий .....	54
нормальний .....	54

## П

<b>Парамагнетизм</b> .....	188, 192
----------------------------	----------

<b>Паулі</b> .....	193
<b>Парамагнетика</b> .	170, 172, 188, 196
<b>Парамагнітна сприйнятливість</b> .....	195
<b>Парамагнітний квантовий підсилювач</b> .....	240
<b>Парастан</b> .....	208
<b>Перезарядження у плазмі</b> .....	255
<b>Переріз близьких зіткнень</b> .....	256
<b>Питомий опір</b> власних напівпровідників....	119
діелектриків.....	130
<b>Плазма</b> .....	247
високотемпературна.....	249
дифузійні процеси .....	261
електростатичні коливання .	262
ідеальна .....	254
ізотермічна .....	250
квазінейтральність .....	250
концентрації йонів і електронів .....	253
неізотермічна .....	250
просторовий масштаб розділення.....	250
рівння стану.....	260
ступінь іонізації .....	249
<b>Плазмова частота</b> .....	255, 393
<b>Показник заломлення</b> розріджених газів.....	358
<b>Поляризація діелектриків</b> .....	131
електронна .....	133
йонна .....	133
статична .....	134
<b>Поляризованість</b> .....	132, 134, 142, 145, 356
<b>Поріг рухливості</b> .....	15
<b>Правило</b> відбору стаціонарних орбіт .	175
Хунда.....	187
<b>Принцип Паулі</b> .....	114, 182
<b>Пробивання</b> електричне .....	131
теплове .....	131
<b>Провідники</b> ширина забороненої зони.....	92
<b>Провідність</b> прихована .....	336
<b>Проникнення магнітного поля у надпровідник</b> .....	383
<b>Простір імпульсів</b> .....	100

## Р

<b>Резонансне поглинання</b> .....	238, 240
<b>Рекомбінація у плазмі</b> .....	255
<b>Релаксація нерівноважних носіїв</b> .....	336
<b>Рефракція</b> молекулярна, атомна ..	137, 357
<b>Рівняння</b> Гамільтона .....	96
Лондонів .....	222, 230
матеріальне .....	172

<b>Шредінгера</b> .....	79, 204
<b>Розподіл ймовірностей</b> Больцмана .....	140
дірок за енергіями.....	114
електронного фермі-газу за квантовими станами.....	102
Максвелла-Больцмана.....	106
осциляторів за квантовими станами .....	65
Фермі-Дірака .....	102, 319
фононів за енергіями .....	55
фононів за частотами.....	68
<b>Рухливість</b> .....	116
електронна, діркова.....	116
температурна залежність ...	117

## С

<b>Сила Лоренца</b> .....	168
<b>Симетрія</b> .....	11
вісь симетрії .....	11
вісь симетрії (гвинтова).....	12
вісь симетрії (дзеркально- поворотна).....	12
вісь симетрії (інверсна) .....	12
елементи симетрії .....	11
площина симетрії .....	11, 12
точкова .....	11
трансляційна.....	28
центр симетрії.....	11
<b>Сингонія</b> .....	12
типи .....	29
<b>Система рівнянь Максвелла для поля в речовині</b> .....	169
<b>Сонячні батареї</b> .....	127
<b>Спектральна густина коливань</b> .....	59
<b>Спектральна класифікація станів атома</b> .....	183
електрона в атомі.....	183
<b>Спектроскопія, види спектрів</b> ....	73
<b>Спін</b> електрона.....	73, 175, 176
конфігурації.....	181
<b>Спіновий момент атома</b> .....	186
<b>Сплави Гейслера</b> .....	209
<b>Сприйнятливість</b> діелектрична.....	133
електрична молекулярна... ..	132, 356
<b>Стала</b> Больцмана .....	147
Джозефсона .....	219
Керра .....	358
Кюрі .....	191, 370
Лоренца .....	147, 148, 320
магнітна.....	171
Маделунга.....	270
Холла .....	160, 321, 336
Холла для напівпровідників	162
<b>Стани речовини</b> аморфний.....	18
конденсований.....	14
кристалічний.....	18

локалізований ..... 15	<i>Термопара</i> ..... 148	Клаузіуса-Москотті ..... 137, 357
метастабільний ..... 13, 16	<i>Типи зв'язків</i>	Лоренц-Лоренца ..... 138, 358
непорядкований ..... 14	ван-дер-ваальсовий ..... 23	Планка ..... 66, 293
упорядкований ..... 14	водневий ..... 22	Річардсона-Дешмана ..... 328
<i>Статистика</i>	йонний ..... 20	Саха ..... 249
Бозе-Ейнштейна ..... 55	ковалентний ..... 19	<i>Фулерити</i> ..... 38
Больцмана ..... 65, 139	ковалентний неполярний ..... 19	<i>Функція</i>
Фермі-Дірака ..... 95, 113	ковалентний полярний ..... 19	Блоха ..... 79
<i>Стеларатор</i> ..... 266	металевий ..... 21	Брілюена ..... 369, 370
<i>Стінка Блоха</i> ..... 210	<i>Тиск</i>	Гамільтона ..... 96
<i>Струм</i>	ідеального газу ..... 153	Дебая ..... 304
молекулярний (намагнічення)	<i>Токамак</i> ..... 266	Ланжевена ..... 141, 369
..... 169		Фермі для акцепторних і
надпровідний ..... 219		донорних рівнів ..... 124
<i>Сфери імпульсів</i> ..... 100		Фермі-Дірака ..... 101
<i>Схема заповнення електронами</i>		
<i>оболонки атома</i> ..... 185		
	<b>У</b>	
	<i>Умова</i>	
	електричної нейтральності	
	плазми ..... 393	
	<i>Умови циклічності Борна-Кармана</i>	
	..... 308	
	<b>Ф</b>	
<i>Тверде тіло</i> ..... 10	<i>Фазова траєкторія</i> ..... 96	<i>Хвиля де Дройля</i> ..... 80
<i>Температура</i>	<i>Фазовий об'єм</i> ..... 99	<i>Хімічний потенціал</i> ..... 335
від'ємна ..... 238	<i>Фазовий простір</i> ..... 96	<i>Хімічний потенціал,</i>
Дебая ..... 59, 70, 152	<i>Фактор</i>	невиродженого електронного
критична ..... 382	Холла ..... 336	напівпровідника ..... 154
Кюрі ..... 192, 371	<i>Фактор Ланде</i> ..... 369	<i>Холлівська напруга</i> ..... 160
Фермі ..... 103	<i>Фактор магнітного розщеплення</i>	
<i>Теорема</i>	..... 187	
Блоха ..... 79	<i>Ферімагнетики</i> ..... 196	
Гауса ..... 135	<i>Фермі</i>	
Стокса ..... 230	площа поверхні ..... 150	
<i>Теорія</i>	<i>Фермі-газ</i> ..... 102	
Бардіна-Купера-Шриффера ... 218	<i>Фермі-рівень</i> .. 16, 95, 105, 113, 124,	
Бора ..... 173	194	
Максвелла ..... 169	<i>Феромагнетизм</i> 190, 202, 209, 370	
надпровідності, Лондонів ... 221	<i>Феромагнетики</i> . 170, 172, 188, 196	
розсіювання, Резерфорда ... 257	<i>Феромагнітні матеріали</i> ..... 197	
<i>Теплоємність</i> ..... 61	<i>Фізика плазми</i> ..... 247	
молярна кристалічних ґрат . 294	напрямки дослідження ..... 265	
<i>Теплоємність твердого тіла</i>	<i>Фізика твердого тіла</i> ..... 7	
електронна ..... 71	методи дослідження ..... 8	
за Дебаєм ..... 68	предмет дослідження ..... 7	
за Ейнштейном ..... 66	<i>Флуктуаційно-дипольне</i>	
квантова теорія ..... 64	притягання ..... 270	
класична теорія ..... 63	<i>Флюксоїд</i> ..... 384	
<i>Теплопровідність</i> ..... 147, 320	<i>Фонон</i> ..... 16, 55, 64, 293	
плазми ..... 261	акустичний і оптичний ..... 56	
<i>Теплота</i>	<i>Фононний механізм притягання</i>	
Пельтье ..... 156	..... 226	
Томсона ..... 158	<i>Формула</i>	
<i>Терм</i> ..... 183	Вульфа-Брегга ..... 40, 285	
<i>Термоелектричний модуль</i> ..... 156	де Бройля ..... 89	
<i>Термоелектрорушійна сила</i> ..... 149	Клаузіуса-Москотті ..... 143	
диференціальна ..... 149, 155		
контактна ..... 154		
об'ємна ..... 153		
<i>Термоелемент</i> ..... 148, 149		
		<b>Х</b>
		<i>Хвиля де Дройля</i> ..... 80
		<i>Хімічний потенціал</i> ..... 335
		<i>Хімічний потенціал,</i>
		невиродженого електронного
		напівпровідника ..... 154
		<i>Холлівська напруга</i> ..... 160
		<b>Ч</b>
		<i>Час релаксації</i> ..... 320
		<b>Ш</b>
		<i>Шар</i>
		електронний ..... 184
		<i>Швидкість руху електрона</i> ..... 147
		<i>Швидкість хвиль</i>
		групова ..... 49
		фазова ..... 49
		<b>Щ</b>
		<i>Щільність упакування</i> ..... 285
		<b>Я</b>
		<i>Явища</i>
		Барнетта ..... 177
		гіромагнітні ..... 177
		Ейнштейна-де Гааза ..... 177
		Еттінггаузена ..... 160
		квантування магнітного потоку
		..... 228
		магнітомеханічні ..... 178

---

**ПОДОПРИГОРА НАТАЛІЯ ВОЛОДИМИРІВНА**

**САДОВИЙ МИКОЛА ІЛЛІЧ**

**ТРИФОНОВА ОЛЕНА МИХАЙЛІВНА**

## **ФІЗИКА ТВЕРДОГО ТІЛА**

Навчальний посібник для студентів фізичних спеціальностей педагогічних  
університетів