

Н.Ашкрофт, Н.Мермин
ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА
Том 2

Глава 19. Классификация твердых тел	5
Классификация диэлектриков	7
Ионные кристаллы	11
Щелочно-галогидные соединения (ионные кристаллы химических соединений типа $AlBVII$)	12
Кристаллы соединений типа $AlIBV$ (промежуточные между ионными и ковалентными)	19
Ковалентные кристаллы	21
Молекулярные кристаллы	21
Металлы	22
Кристаллы с водородной связью	23
Задачи	24
Литература	25
Глава 20. Когезионная энергия	26
Молекулярные кристаллы. Инертные газы	28
Ионные кристаллы	33
Когезия в ковалентных кристаллах и металлах	39
Задачи	42
Литература	44
Глава 21. Недостатки модели статической решетки	45
Равновесные свойства	46
Кинетические свойства	47
Взаимодействие с излучением	48
Глава 22. Классическая теория гармонического кристалла	50
Гармоническое приближение	52
Адиабатическое приближение	53
Удельная теплоемкость классического кристалла. Закон Дюлонга и Пти	54
Нормальные моды одномерной монокристаллической решетки Брэгга	58
Нормальные моды одномерной решетки с базисом	62
Нормальные моды монокристаллической трехмерной решетки Брэгга	66
Нормальные моды трехмерной решетки с базисом	70
Связь с теорией упругости	71
Задачи	76
Литература	78
Глава 23. Квантовая теория гармонического кристалла	79
Нормальные моды и фононы	80
Общее выражение для теплоемкости решетки	81
Теплоемкость при высоких температурах	82
Теплоемкость при низких температурах	83
Теплоемкость при промежуточных температурах. Модели Дебая и	85

Эйнштейна	
Сравнение решеточной и электронной удельных теплоемкостей	91
Плотность нормальных мод (плотность фононных уровней)	92
Аналогия с теорией излучения черного тела	94
Задачи	95
Литература	96
Глава 24. Экспериментальные методы определения фононного спектра	97
Рассеяние нейтронов кристаллом	98
Рассеяние электромагнитного излучения кристаллом	107
Волновая картина взаимодействия излучения с колебаниями решетки	111
Задачи	113
Литература	114
Глава 25. Анггармонические эффекты в кристаллах	115
Общие черты анггармонических теорий	116
Уравнение состояния и тепловое расширение кристалла	117
Тепловое расширение. Параметр Грюнайзена	120
Тепловое расширение металлов	122
Теплопроводность решетки. Общий подход	123
Теплопроводность решетки. Элементарная кинетическая теория	127
Второй звук	133
Задачи	136
Литература	137
Глава 26. Фононы в металлах	138
Элементарная теория закона дисперсии фононов	138
Особенности Кона	141
Диэлектрическая проницаемость металла	141
Эффективное электрон-электронное взаимодействие	144
Фононный вклад в закон дисперсии электронов	145
Электрон-фононное взаимодействие	147
Зависящее от температуры электросопротивление металлов	149
Модификация закона T^5 при учете процессов переброса	152
Увлечение фононов	153
Задачи	154
Литература	156
Глава 27. Диэлектрические свойства изоляторов	157
Электростатика диэлектриков	157
Теория локального поля	163
Теория поляризуемости	166
Ковалентные диэлектрики	177
Пирозлектричество	177
Сегнетоэлектрики	179
Задачи	182

Литература	183
Глава 28. Однородные полупроводники	184
Примеры полупроводников	188
Типичные примеры зонной структуры полупроводников	190
Циклотронный резонанс	193
Число носителей тока при термодинамическом равновесии	194
Примесные уровни	199
Населенность примесных уровней при термодинамическом равновесии	203
Равновесная концентрация носителей в примесном полупроводнике	205
Проводимость за счет примесной зоны	207
Теория явлений переноса в невырожденных полупроводниках	207
Задачи	208
Литература	209
Глава 29. Неоднородные полупроводники	210
Полуклассическая модель	212
Равновесный p — n -переход	212
Элементарное рассмотрение выпрямляющего действия p — n -перехода	217
Основные физические черты неравновесного случая	220
Более детальная теория неравновесного p — n -перехода	225
Задачи	230
Литература	232
Глава 30. Дефекты в кристаллах	233
Точечные дефекты. Основные термодинамические характеристики	234
Дефекты и термодинамическое равновесие	237
Точечные дефекты и электропроводность ионных кристаллов	238
Центры окраски	239
Поляроны	243
Экситоны	244
Линейные дефекты (дислокации)	247
Прочность кристаллов	252
Деформационное упрочнение	253
Дислокации и рост кристаллов	253
Усы	254
Наблюдение дислокаций и других дефектов	254
Дефекты упаковки как пример двумерных дефектов	254
Малоугловые границы зерен	255
Задачи	256
Литература	258
Глава 31. Диамагнетизм и парамагнетизм	259
Намагниченность и восприимчивость	259
Расчет атомных восприимчивостей, Общая формулировка	261
Восприимчивость диэлектриков с полностью заполненными атомными оболочками. Ларморовский диамагнетизм	263

Основное состояние ионов с частично заполненными оболочками.	265
Правила Хунда	
Восприимчивость диэлектриков, содержащих ионы с частично заполненной оболочкой. Парамагнетизм	268
Термодинамические свойства парамагнитных диэлектриков.	275
Адиабатическое размагничивание	
Восприимчивость металлов. Парамагнетизм Паули	277
Диамagnetизм электронов проводимости	280
Измерение парамагнитной восприимчивости Паули методом ядерного магнитного резонанса	281
Диамagnetизм электронов в легированных полупроводниках	282
Задачи	283
Литература	285
Глава 32. Взаимодействие электронов в магнитная структура	286
Оценка энергии магнитного дипольного взаимодействия	288
Магнитные свойства двухэлектронной системы. Синглетные и триплетные состояния	289
Вычисление расщепления между синглетным и триплетным состояниями.	290
Несостоятельность приближения независимых электронов	
Спиновый гамильтониан и модель Гейзенберга	294
Прямой обмен, сверхобмен, косвенный обмен и обмен между делокализованными электронами	296
Магнитное взаимодействие в газе свободных электронов	297
Модель Хаббарда	300
Локализованные моменты в сплавах	300
Минимум электросопротивления и теория Кондо	302
Задачи	304
Литература	306
Глава 33. Магнитное упорядочение	308
Типы магнитных структур	309
Наблюдение магнитных структур	312
Термодинамические свойства вблизи точки возникновения магнитного порядка	314
Свойства при нулевой температуре. Основное состояние гейзенберговского ферромагнетика	316
Свойства при нулевой температуре. Основное состояние гейзенберговского антиферромагнетика	317
Поведение гейзенберговского ферромагнетика при низких температурах.	318
Спиновые волны	
Высокотемпературная восприимчивость	323
Рассмотрение поведения системы вблизи критической точки	326
Теория молекулярного поля	329
Следствия дипольного взаимодействия в ферромагнетиках. Домены	333

Следствия дипольного взаимодействия. Размагничивающие факторы	337
Задачи	337
Литература	338
Глава 34. Сверхпроводимость	340
Критическая температура	342
Незатухающие токи	344
Термоэлектрические свойства	344
Магнитные свойства. Идеальный диамагнетизм	345
Магнитные свойства. Критическое поле	346
Теплоемкость	348
Другие проявления существования энергетической щели	349
Уравнение Лондонов	351
Микроскопическая теория. Качественные черты	353
Количественные результаты элементарной микроскопической теории	357
Микроскопическая теория и эффект Мейснера	361
Теория Гинзбурга — Ландау	362
Квантование потока	363
Микроскопическая теория и незатухающие токи	364
Сверхпроводящее туннелирование. Эффекты Джозефсона	365
Задачи	368
Литература	369
Приложения	371
М. Квантовая теория гармонического кристалла	371
Литература	374
Н. Сохранение квазиимпульса	375
Вывод закона сохранения	376
Применения	378
Литература	380
О. Теория рассеяния нейтронов в кристалле	381
Рассмотрение рассеяния рентгеновских лучей	385
Литература	386
П. Ангармонические члены и n-фононные процессы	387
Р. Вычисление g-фактора Ланде	388
Важнейшие таблицы	389
Предметный указатель	392

Том 1 ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода	5
Список основных монографий и курсов по физике твердого тела	7
Предисловие авторов к русскому изданию	9
Предисловие	10
Как пользоваться книгой	14

Глава 1. Теория металлов Друде	17
Основные предположения модели Друде	18
Статическая электропроводность металла	22
Эффект Холла и магнетосопротивление	27
Высокочастотная электропроводность металла	31
Теплопроводность металла	35
Задачи	40
Литература	42
Глава 2. Теория металлов Зоммерфельда	43
Свойства электронного газа в основном состоянии	45
Термодинамические свойства газа свободных электронов. Распределение Ферми — Дирака	53
Термодинамические свойства свободного электронного газа. Применение распределения Ферми — Дирака	56
Зоммерфельдовская теория проводимости в металлах	63
Задачи	67
Литература	69
Глава 3. Недостатки модели свободных электронов	70
Трудности модели свободных электронов	70
Обзор основных предположений	72
Глава 4. Кристаллические решетки	76
Решетка Бравэ	77
Бесконечные решетки и конечные кристаллы	78
Дальнейшие иллюстрации и важные примеры	79
Замечание о терминологии	82
Координационное число	83
Примитивная ячейка	83
Условная элементарная ячейка	84
Примитивная ячейка Вигнера — Зейтца	85
Кристаллическая структура. Решетка с базисом	86
Некоторые важные примеры кристаллических структур и решеток с базисом	87
Другие свойства кристаллических решеток	93
Задачи	93
Литература	94
Глава 5. Обратная решетка	95
Определение обратной решетки	95
Обратная решетка как решетка Бравэ	96
Решетка, обратная к обратной	97
Важные примеры	97
Объем элементарной ячейки обратной решетки	98
Первая зона Бриллюэна	98
Атомные плоскости	99

Индексы Миллера атомных плоскостей	101
Некоторые правила обозначения направлений	102
Задачи	103
Глава 6. Определение кристаллических структур с помощью дифракции рентгеновских лучей	104
Формулировка Брэгга условия дифракции рентгеновских лучей на кристалле	105
Формулировка Лауэ условия дифракции рентгеновских лучей на кристалле	106
Эквивалентность формулировок Брэгга и Лауэ	108
Экспериментальные методы, основанные на условии Лауэ	109
Дифракция на моноатомной решетке с базисом. Геометрический структурный фактор	113
Дифракция на полиатомном кристалле. Атомный форм-фактор	116
Задачи	117
Литература	118
Глава 7. Классификация решеток Бравэ и кристаллических структур	119
Классификация решеток Бравэ	119
Кристаллографические точечные группы и пространственные группы	127
Примеры среди химических элементов	134
Задачи	136
Литература	137
Глава 8. Уровни электрона в периодическом потенциале. Общие свойства	138
Периодический потенциал	139
Теорема Блоха	140
Первое доказательство теоремы Блоха	140
Граничное условие Борна — Кармана	142
Второе доказательство теоремы Блоха	143
Общие замечания о теореме Блоха	145
Поверхность Ферми	148
Плотность уровней	149
Задачи	152
Литература	156
Глава 9. Электроны в слабом периодическом потенциале	157
Общий подход к уравнению Шредингера в случае слабого потенциала	158
Энергетические уровни вблизи одной из брэгговских плоскостей	162
Энергетические зоны в одномерном случае	166
Кривые зависимости энергии от волнового вектора в трехмерном случае	166
Энергетическая щель	167
Зона Бриллюэна	168
Геометрический структурный фактор в моноатомных решетках с базисом	173
Роль спин-орбитальной связи в точках с высокой симметрией	175
Задачи	175
Литература	179

Глава 10. Метод сильной связи	180
Общая формулировка	182
Применение к случаю s-зоны, порождаемой одним атомным s-уровнем	186
Общие замечания о методе сильной связи	188
Функции Ванье	192
Задачи	193
Литература	194
Глава 11. Другие методы расчета зонной структуры	195
Общие свойства волновых функций валентных зон	197
Метод ячеек	199
Метод присоединенных плоских волн (ППВ)	204
Метод гриновских функций Корринги, Кона и Ростокера (ККР)	207
Метод ортогонализированных плоских волн (ОПВ)	209
Псевдопотенциал	211
Комбинированные методы	213
Задачи	214
Литература	215
Глава 12. Полуклассическая модель динамики электронов	216
Описание полуклассической модели	220
Комментарии и ограничения	221
Следствия полуклассических уравнений движения	224
Задачи	242
Литература	244
Глава 13. Полуклассическая теория проводимости в металлах	245
Приближение времени релаксации	246
Вычисление неравновесной функции распределения	247
Упрощение неравновесной функции распределения в частных случаях	249
Статическая электропроводность	251
Высокочастотная электропроводность	252
Теплопроводность	254
Термо-э.д.с.	257
Другие термоэлектрические эффекты	259
Полуклассическая проводимость в постоянном магнитном поле	260
Задачи	260
Литература	263
Глава 14. Определение поверхности Ферми	264
Эффект де Гааза — ван Альфена	265
Свободные электроны в постоянном магнитном поле	270
Уровни блоховских электронов в постоянном магнитном поле	271
Происхождение осцилляций	273
Влияние спина электрона на осцилляции	275
Другие методы исследования поверхности Ферми	275
Задачи	281

Литература	282
Глава 15. Зонная структура отдельных металлов	283
Моновалентные металлы	283
Двухвалентные металлы	298
Трехвалентные металлы	300
Четырехвалентные металлы	304
Полуметаллы	304
Переходные металлы	306
Редкоземельные металлы	308
Сплавы	310
Задачи	311
Литература	312
Глава 16. За пределами τ -приближения	313
Механизмы рассеяния электронов	314
Вероятность рассеяния и время релаксации	315
Скорость изменения функции распределения за счет столкновений	316
Нахождение функции распределения. Уравнение Больцмана	318
Рассеяние на примесях	320
Закон Видемана — Франца	322
Правило Матиссена	323
Рассеяние в изотропных материалах	324
Задачи	326
Литература	328
Глава 17. За пределами приближения независимых электронов	329
Обмен. Приближение Хартри — Фока	331
Теория Хартри — Фока для свободных электронов	333
Экранировка (общая теория)	337
Теория экранировки Томаса — Ферми	340
Теория экранировки Линдхарда	342
Линдхардовское экранирование, зависящее от частоты	343
Приближение Хартри — Фока с учетом экранировки	343
Теория ферми-жидкости	344
Теория ферми-жидкости. Роль принципа Паули при электрон-электронном рассеянии вблизи энергии Ферми	345
Теория ферми-жидкости. Квазичастицы	348
Теория ферми-жидкости: f -функция	349
Теория ферми-жидкости: основное, что следует запомнить	350
Задачи	351
Литература	352
Глава 18. Поверхностные эффекты	353
Влияние поверхности на энергию связи электрона. Работа выхода	354
Контактная разность потенциалов	359

Измерение работы выхода путем измерения контактной разности потенциалов	361
Другие способы измерения работы выхода. Термоэлектронная эмиссия	362
Измеренные работы выхода для ряда металлов	364
Дифракция медленных электронов	364
Ионный микроскоп	366
Электронные поверхностные уровни	366
Задачи	369
Литература	370
Приложения	371
А. Важнейшие численные соотношения теории свободных электронов в металле	371
Идеальный ферми-газ	371
Время релаксации и длина свободного пробега	372
Циклотронная частота	372
Плазменная частота	372
Литература	372
Б. Химический потенциал	373
Литература	373
В. Зоммерфельдовские интегралы	374
Литература	375
Г. Разложение периодических функций по плоским волнам в случае нескольких измерений	376
Д. Скорость и эффективная масса блоховских электронов	379
Е. Некоторые тождества, связанные с фурье-анализом периодических систем	381
Ж. Вариационный принцип для уравнения Шредингера	383
З. Гамильтонова формулировка полуклассических уравнений движения и теорема Лиувилля	385
Литература	385
И. Теорема Грина для периодических функций	386
К. Условия отсутствия межзонных переходов в однородном электрическом или магнитном полях	387
Л. Оптические свойства твердых тел	390
Предположение о локальности	390
Предположение об изотропии	390
Условный характер различия между $\varepsilon^0(\omega)$ и $\sigma(\omega)$	380
Коэффициент отражения	392
Определение $\varepsilon(\omega)$ по измерениям коэффициента отражения	392
Соотношение между ε и коэффициентом межзонного поглощения в металле	393
Литература	393

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Римскими цифрами обозначен номер тома, арабскими — номер страницы, буква (с) рядом с номером страницы означает, что соответствующий термин приведен в сноске.

Адиабатическое приближение

аналитическое обоснование II 155 (с)

в металлах II 139

Адиабатическое размагничивание II 275—277

Акустические моды II 64—66

и оптические моды II 64, 65

и полиатомные базисы II 66, *См. также* Колебания решетки; Фононы

Акцепторные примеси II 199. *См. также* p — n-переход; Полупроводники;

Примеси в полупроводниках

Аморфные твердые тела I 74

аномальные тепловые свойства II 133 (с)

дифракция рентгеновских лучей I 104 (с)

Ангармонические члены II 50, 115—137

и второй звук II 133—135

и мягкие моды II 181

и параметр Грюнайзена II 136

и процессы переброса II 129—132

и рассеяние фононов II 124—126

и резонансная линия, соответствующая

остаточным лучам II 176

и сохранение квазиимпульса II 126

и тепловое расширение II 117—120, 122, 123

и теплоемкость при высоких температурах II, 57, 82, 83

и теплопроводность II 123—133

и термодинамические свойства II 117—120

и упругие постоянные II 116

и n-фоонные процессы II 387

и ширина однофоонных максимумов II 104—106

кубические члены и законы сохранения II 117, 136, 137

— — и нестабильность, обусловленная ими, II, 117, 136

— — и переходы, происходящие благодаря им, II 125, 126

Анион II 12

Аномальный скин-эффект I 278

Антипод центра окраски II 242

Антисвязывающие состояния II 293 (с)

Антистоксова компонента II 209

Антиферромагнетизм II 286, 309—311

восприимчивость II, 315, 332 (с)

- в модели Гейзенберга II 317, 318
- в модели Хаббарда II 300
- одномерная цепочка (решение Бете) II 318
- свободных электронов II 299 (с)
- теория молекулярного поля II 332 (с), 338
- энергия основного состояния II 317, 337
- Аппроксиманты Паде II 326 (с)
- Атомные плоскости I 99—103
 - индексы Миллера I 101—103
 - семейства I 100
 - соглашение об обозначениях I 102, 103
 - соответствие с векторами обратной решетки I 99—101
- Атомный гамильтониан I 182, 185 (с)
- Атомный форм-фактор I 116
- Базис II 87
- Базоцентрированная ромбическая решетка Бравэ II 125
- Бесщелевая сверхпроводимость II 341 (с)
- Благородные металлы I 287—292
 - дырочные орбиты в них I 291
 - зонная структура и поверхность Ферми I 53
 - коэффициент Холла I 30
 - магнетосопротивление I 71, 292
 - модуль всестороннего сжатия
 - оптические свойства I 297, 298
 - постоянная решетки I 82
 - теплоемкость I 62
- Ближайший сосед I 83
- Блоховская стенка II 334—336
- Блоховские функции s- и p-типа в приближении почти свободных электронов I 165, 166
- Блоховские электроны
 - в одномерном случае I 152—156
 - волновой вектор I 143—147
 - в постоянном электрическом поле I 227
 - динамика I 216—244
 - дырки I 228—232
 - и свободные электроны I 216
 - на поверхностях I 366—370
 - орбиты в магнитном поле I 232—237
 - — — — квантование I 271—273
 - — — — период I 236
 - отсутствие столкновений со статической решеткой I 218, II 47
 - плотность уровней I 149—152

скорость I 147, 379, 380
 теорема об эффективной массе I 379, 380
 s-типа и p-типа I 165
 эффективная масса (динамическая) I 231, 232
См. также Запрещенная зона; Зонная структура; Метод сильной связи;
 Плотность уровней; Поверхность Ферми;
 Полуклассическая модель; Приближение почти свободных электронов;
 Эффективная масса Бозе-газ, идеальный II 81
 Бозе — Эйнштейна конденсация I 51 (с)
 Борна — Кармана граничное условие. *См.* Граничные условия
 Боровский радиус I 79
 для примесного уровня в полупроводнике II 201
 точное численное значение I 371
 Бриллюэновское рассеяние II 49, 108—111
 классическая картина II 108—111
 стоксовы и антистоксовы компоненты II 109
 Брэгговские максимумы (пики) I 105
 и магнитные пики II 312, 313
 и фактор Дебая — Валлера II 385, 386
 при бесфононном рассеянии II 100
 Брэгговские плоскости I 107, 108
 и почти свободные электроны I 162—166
 Брэгговское отражение I 108, 109
 — — порядок I 106
 Вакансии II 233, 234. *См. также* Дефекты в кристаллах
 Валентные зоны I 155
 в металлах I 197
 волновые функции I 197—199
 — — сравнение с волновыми функциями
 ионного остова I 198
 в полупроводниках II 185
 Валентные электроны I 18
 и фундаментальные трудности в модели свободных электронов I 72
 разрешение трудностей I 226
 Вандерваальсовские силы *см.* Флуктуационно-дипольные силы
 Вариационный принцип для уравнения Больцмана I 327, 328
 — — для уравнения Шредингера с периодическим потенциалом I 383, 384
 Взаимодействие *см.* Дальнодействующее взаимодействие; Дипольное магнитное
 взаимодействие; Ион-ионное взаимодействие; Магнитное взаимодействие
 Электрон-ионное взаимодействие; Электрон-фононное взаимодействие;
 Электрон-электронное взаимодействие
 Вектор Бюргерса II 250—252
 Векторный потенциал в полуклассических уравнениях движения I 385

- — и магнетизм электронов II 261
- Верхнее критическое поле II 346
- Вигнеровский кристалл II 299
- Винтовая дислокация II 249, 250. *См. также* Дислокации Винтовая ось I 121 (с), 134
- Вихревые линии в сверхпроводниках II 347, 348
 - и квант магнитного потока II 348 (с)
 - и теория Гинзбурга — Ландау II 363 (с)
- Волновой вектор Ферми I 49, 51
 - выраженный через g_s I 49
 - и электронная плотность в приближении свободных электронов I 49
 - соотношение с дебаевским волновым вектором II 86 (с)
- Волновые векторы, их плотность I 48, 143
- Волновые пакеты фононные II 124
 - — электронные I 219, 220
- Волновые функции электронов в атоме и межатомное расстояние I 181, II 6
- Волны спиновой плотности II 299
- Восприимчивость магнитная II 260
 - антиферромагнетиков II 315
 - атомная II 261—265, 268—270
 - атомов инертных газов II 264
 - в приближении молекулярного поля (закон Кюри — Вейсса) II 332
 - высокотемпературная (в модели Гейзенберга) II 323—326
 - и вычисление критической температуры II 326
 - диамагнитная Ландау II 280, 282
 - диамагнитная Лармора II 263—265
 - Ланжевена II 264 (с)
 - ионов в щелочно-галогидных соединениях II 264
 - ионов с частично заполненными оболочками II 268—270
 - молярная II 264
 - особенность при T_c II 315
 - парамагнитная Паули *см.* Парамагнетизм
- Время между столкновениями *см.* Время релаксации
- Время рекомбинации II 223
- Время релаксации I 21
 - выраженное через удельное сопротивление I 23
 - для изотропного упругого рассеяния электронов на примесях I 326
 - для фононов II 126—131
 - — в процессах переброса и нормальных процессах II 135
 - для электрон-фононного рассеяния II 151
 - для электрон-электронного рассеяния I 346—348
 - зависящее от координат I 250 (с)
 - — — в полупроводниках II 221, 223

- и вероятность столкновения I 316
- и распределение Пуассона I 40, 41
- Вронскиан I 154
- Второй звук II 133—135
- Выпрямляющее действие p — n-перехода II 217—220, 225—230
- Вырожденные полупроводники II 195; см. *также* Полупроводники
- Газ классический
 - распространение звука в нем II 134, 135
 - сравнение с газом фононов II 128 (с), 131 (с), 134
 - — электронами в невырожденных полупроводниках II 207, 208
- Газ электронов см. Приближение свободных электронов; Электронный газ
- Гальваномагнитные эффекты см. Магнето-сопротивление; Эффект Холла
- Гармонический осциллятор (квантовый) II 371
- Гармоническое приближение II 52, 53, 115
 - динамический структурный фактор в этом приближении II 383—385
 - его недостаточность II 115, 116
 - и бесконечная теплопроводность II 124
 - и зависимость частот нормальных колебаний от объема II 118, 119
 - используемое для описания колебаний решетки II 50—78
 - и теория теплоемкости II 79—96
 - квантовая теория II 371—374
 - отличие от предположения о малой амплитуде колебаний II 115
 - форма в случае парного потенциала II 53
 - энергетические уровни N-ионного кристалла II 80.
 - См. *также* Ангармонические члены; Колебания решетки; Фононы
- Гексагональная кристаллическая система I 126, 127
- Гексагональная плотноупакованная структура I 86—91
 - и гранецентрированная кубическая решетка Бравэ I 90
 - и плотная упаковка сфер I 90
 - и почти свободные электроны I 173—175, 299, 300
 - отношение c/a I 89, 90
 - спин-орбитальное взаимодействие в ней I 175, 299
 - структурный фактор I 117, 118
 - элементы с этой структурой I 89.
 - См. *также* Простая Гексагональная решетка Бравэ
- Гелий твердый давление кристаллизации (при $T = 0$) II 28 (с)
 - и гармоническое приближение II 53
 - и предположение о малой амплитуде колебаний II 115, 117
 - и рассеяние нейтронов (в He^3) II 97
 - и теория квантовых кристаллов II 51 (с)
- Геликоны I 41, 42
- Генерация носителей тока II 223. См. *также* Полупроводники
- Геометрический структурный фактор см. Структурный фактор

Гибридизация I 185

Гистерезис (магнитный) II 335

Глубина проникновения II 353. *См. также* Сверхпроводимость; Уравнение Лондонов «Голые» ионы II 142

Гранецентрированная кубическая решетка Бравэ I 81, 82

зоны Бриллюэна выше первой I 169

p-зоны в методе сильной связи I 193

s-зоны в методе сильной связи I 186—188

и гексагональная плотноупакованная структура I 90, 91

и плотная упаковка сфер I 91

координационное число I 83

основные векторы I 81

основные векторы обратной решетки I 97, 98

первая зона Бриллюэна I 99

— — — обозначения точек высокой симметрии I 188

поверхность Ферми в приближении свободных электронов I 171, 172

решетка, обратная к ней I 97

решеточные суммы II 30, 31

связь с центрированной тетрагональной решеткой I 124

упаковочный множитель I 94

уровни свободных электронов в ней I 167

условная ячейка I 85

элементы с этой решеткой I 82

ячейка Вигнера — Зейтца I 86

Гранецентрированная ромбическая решетка I 125

Граница зерен II 253

Граница кручения II 255

Граничные условия I 46

Борна — Кармана (периодические) для блоховских электронов I 142

— — — в методе сильной связи I 183 (с)

— — — для линейной цепочки II 59

— — — для свободных электронов I 46

— — — для спиновых волн II 319 (с)

для газа свободных электронов I 46

на поверхностях I 368

Группа *см.* Пространственные группы; Точечные группы

Дальнодействующее взаимодействие и колебания решетки II 68 (с), 76

— — — в ионных кристаллах II 170—173

— — — в металлах II 139

и работа выхода I 354

и решеточные суммы II 34—37.

См. также Кулоновский потенциал

Двойникование II 250 (с), 254

Двойной слой на поверхности I 357, 358
 Двоякопреломляющие кристаллы I 390
 Двухвалентные металлы I 298—300
 Двухжидкостная модель II 351
 Дебаевская температура (Q_D)
 для некоторых элементов II 88
 зависимость от температуры II 87, 88
 щелочно-галогидных кристаллов II 87
 Дебаевская частота ω_D II 86
 — — сравнение с энергией Ферми II 155
 Дебаевский волновой вектор (k_D) II 85, 86
 — — — соотношение с фермиевским волновым вектором II 86 (с)
 Де-Бройля длина волны I 47
 — — — численная связь с энергией электронов I 365
 Дельта-символ Кронекера I 96
 Дефекты в кристаллах II 233—258
 границы зерен, II 255
 двумерные II 233, 254, 255
 дефекты упаковки II 254
 дислокации II 247—255
 и проводимость ионных кристаллов II 238, 239
 и процесс намагничивания II 335
 и центры окраски II 239—243
 как рассеивающие центры I 218, 314
 магнитные примеси II 302—304
 отжиг II 238
 смешанные, Френкеля и Шоттки II 256
 термодинамика линейных и двумерных дефектов II 237, 238
 термодинамика точечных дефектов (Френкеля, Шоттки или смешанных) II 234—238, 256
 точечные, линейные и двумерные II 233
 Френкеля II 237
 Шоттки II 234
 См. также Дислокации; Центры окраски Деформационное упрочнение II 253
 Деформационный двойник II 254
 Джоулево тепло I 41, 254 (с)
 Диамагнетизм
 атомный (ларморовский) II 263—268
 — в ионных кристаллах II 264
 — в твердых инертных газах II 264
 — сравнение с магнетизмом электронов проводимости в металлах II 284

- — с парамагнетизмом, описываемым законом Кюри II 284
- в легированных полупроводниках II 282
- идеальный (эффект Мейснера) II 342, 345, 353
- Ландау II 280
- См. также* Восприимчивость; Эффект де Гааза — ван Альфена
- Динамика решетки *см.* Колебания решетки
- Динамическая матрица II 67
 - для кристалла с г. ц. к. решеткой II 77—78
 - симметрия II 66, 67
- Динамический структурный фактор II 383
 - — — в гармоническом приближении II 383—335
- Дипольное магнитное взаимодействие II 288
 - и обменное (кулоновское) взаимодействие I 287, 288, 295
 - и образование доменов II 333—336
 - размагничивающий фактор II 337
- Дипольный момент (электрический) *см.* Пироэлектрические кристаллы; Поляпизуемость; Сегнетоэлектричество
- Дислокации II 233, 247—255
 - вектор Бюргерса II 250—252
 - винтовые II 249, 250
 - в общем случае II 250—252
 - и границы зерен II 255
 - и двойникование II 254
 - и дефекты упаковки II 254, 255
 - и деформационное упрочнение II 253
 - и прочность кристаллов II 252, 253
 - и рост кристаллов II 253, 254
 - и скольжение II 249, 250
 - краевые II 249
 - наблюдение II 254
 - плотность II 249
 - упругая энергия II 258.
- См. также* Дефекты в кристаллах.
- Дисперсионная кривая II 61
 - для линейной цепочки с базисом II 63—65
 - для моноатомной линейной цепочки со взаимодействием между ближайшими соседями II 60—62
 - — — со взаимодействием между m ближайшими соседями II 76
 - для трехмерной моноатомной решетки Бравэ II 69
 - для трехмерной решетки с базисом II 71.
- См. также* Колебания решетки; Фононы
- Дисперсионные соотношения (Крамерса — Кронига) I 392
- Дифракция рентгеновских лучей I 105—109, II 385, 386

- атомный форм-фактор I 116
- брэгговские максимумы I 105
- брэгговское отражение I 109
- влияние колебаний решетки II 49, 386
- диффузный фон I 104 (с)
- и фононный спектр II 108
- как рассеяние частиц II 100, 386
- комптоновский фон II 108
- метод вращающегося кристалла I 110, 111
- метод Лауэ I 110, 111
- механизм почти упругого рассеяния I 106 (с)
- порошковый метод (метод Дебая — Шеррера) I 111
- построение Эвальда I 109
- структурный фактор I 113—116
- условие Брэгга I 105
- фактор Дебая — Валлера II 114, 386
- формулировка Брэгга I 105, 106
- формулировка Лауэ I 106—108
- эквивалентность формулировок Брэгга и Лауэ I 108, 109
- Дифракция электронов I 364—366
- Диффузионная область (в p — n-переходе) II 225—229
- Диффузионные длины II 224, 225
- Диффузионный ток II 221
- Диэлектрики, отличие от металлов I 72, 226, 227, II 184
 - — от полупроводников II 185
- Диэлектрическая проницаемость
 - и коэффициент отражения I 392
 - ионных кристаллов II 172—174
 - и оптические моды I 172, 173
 - и показатель преломления II 157
 - и проводимость I 390—392
 - квантовомеханическая форма I 393
 - ковалентных кристаллов II 177
 - металла I 33, II 141—144
 - полупроводников II 200, 201
 - при высоких частотах II 170
- Диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектриков II 181
 - соотношение Клаузиуса — Моссотти II 166
 - соотношение Лиддана — Сакса — Теллера II 171, 172
 - щелочно-галоидных кристаллов II 176
 - электронного газа I 338—343
 - — по Друде I 33
 - — по Линдхарду I 342, 343

- — по Томасу — Ферми I 341. *См. также* Поляризуемость
- Длина когерентности в сверхпроводниках II 352 (с)
 - — и размер куперовской пары II 356
- Длина рассеяния II 381
- Длина свободного пробега в металлах I 24
 - — — выраженная через удельное сопротивление I 65.
 - См. также* Время релаксации
- Домены I 333—336
 - блоховская доменная стенка II 334, 335
 - дипольная энергия II 333—335
 - энергия анизотропии II 335, 336
- Донорные примеси II 199. *См. также* p — n -переход; Примеси в полупроводниках; Полупроводники
- Доплеровский сдвиг частоты рассеянных волн II 112
- Дрейфовая скорость во взаимно перпендикулярных электрическом и магнитном полях I 236
- Дрейфовый ток II 221
 - член I 319
- Дырки I 228—232
 - и проводимость полупроводников II 185
 - и статическая проводимость I 252
 - и термо-э.д.с. I 259
 - и эффект Холла I 239—240
 - эффективная масса I 232.
 - См. также* Полуклассическая модель; Полупроводники
- Дырочная поверхность I 171
 - — в алюминии I 302
 - — в свинце I 304
- Дырочные орбиты I 233
 - — в благородных металлах I 291
- Единица Дебая (для дипольного момента) II 183
- Жидкий He^3 и триплетное спаривание II 356
- Задача многих тел I 331
- Закон Блоха $T^{3/2}$ II 322
 - — T^6 II 152
- Закон Видемана — Франца I 35, 36
 - в классической теории I 38
 - в полуклассической модели I 256, 257
 - в теории свободных электронов I 66
 - неприменимость в случае неупругого рассеяния I 323
 - случайный успех I 38, 66
 - См. также* Теплопроводность металлов; Число Лоренца
- Закон Грюнайзена *см.* Закон Блоха T^5

Закон Дебая II 85. *См. также* Теплоемкость (решеточная)
Закон действующих масс II 197
Закон Дюлонга и Пти II 54—58
 и катастрофа Рэлея — Джинса II 94
 квантовые поправки при высоких температурах II 82, 95
 нарушение II 57, 58.
 См. также Теплоемкость решеточная
Закон излучения Планка II 95
Закон Кюри II 270—272, 284, 325
 для свободных ионов и твердых тел II 272—275
 и эффективное число магнетонов Бора II 272, 273
 поправки к нему II 323—326.
 См. также Восприимчивость
Закон Кюри — Вейсса II 326 (с), 332
Закон Ома I 22, 23
Закон равномерного распределения энергии I 24
Закон Стефана — Больцмана II 95
Закон Фика II 221 (с)
Закон Фурье I 36
Законы сохранения и приближение времени релаксации I 326, 327
Замораживание орбитального момента II 273
Запрещенная зона I 148
 в диэлектриках II 184
 в одномерном случае I 155
 в полупроводниках II 185
 — — измерение II 188—190
 — — температурная зависимость II 189, 190
 на брэгговских плоскостях I 167, 168
Заряд Зигетти II 173
Заряд электрона, соглашение о знаке I 18 (с)
Затухание ультразвука в сверхпроводниках II 350, 351
 — — и поверхность Ферми II 275—277
Зеркальная плоскость I 131
Зеркальное отражение I 105 (с)
Зеркально-поворотная ось I 129
Звук
 в классическом газе II 133—135
 в металлах II 138—141
 — — затухание и поверхность Ферми I 275—277
 — — и сверхпроводимость II 350—351
 второй II 133—135
 и механика сплошной среды II 140 (с)
 как длинноволновый предел колебаний решетки II 69

соотношение Бома — Ставера для скорости звука в металлах II 141.
См. также Теория упругости

Зона *см.* Зона Бриллюэна; Зона Джонса; Схема повторяющихся зон; Схема приведенных зон; Схема расширенных зон

Зона Бриллюэна первая I 98, 99
 для гранецентрированной и объемноцентрированной решеток I 99
 и схема приведенных зон I 149

Зона Джонса I 175

Зона проводимости в металлах I 226
 — — в полупроводниках II 184

Зонная структура I 147
 вычисление I 195—214
 метод ортогонализированных плоских волн (ОПВ) I 209—211
 — присоединенных плоских волн (ППВ) I 204—207
 — псевдопотенциала I 211—213.
См. также Приближение почти свободных электронов
 — сильной связи I 186—188, 193, 194
 — — — в некоторых металлах I 283—312
 — — — — полупроводниках II 190-193
 — — — в одномерном случае I 152—155
 — функций Грина (ККР) I 207—209
 — ячеек I 199—204
 и различие между диэлектриками и металлами I 226
 и ферромагнетизм II 299 (с)
 щелочно-галогидных кристаллов II 14

Зоны
 заполненные I 224—227
 сравнение с атомными уровнями I 186, 187
 частично заполненные I 226

Зоны Бриллюэна выше первой I 169—172, 177—179
 для гранецентрированной и объемноцентрированной кубических решеток I 169, 170
 как элементарные ячейки I 169
 квадратной решетки I 169—178
 d-зоны I 185, 288, 289
 p-зоны I 185, 193, 194
 s-зоны I 185, 186—188

Излучение черного тела II 94, 95
 «Изображение заряда» и работа выхода I 359 (с)
 Изотопический эффект II 353 (с)
 Импульс Ферми I 49
 Инверсионная ось I 129
 Инверсия относительно точки I 120, 131

Индексы Миллера I 101, 102
 — — в кубических кристаллах I 101
 Инертные газы твердые II 21, 22, 28—33
 диамагнитная восприимчивость II 264
 нулевые колебания ионов II 31, 32
 параметр де Бура II 42, 43
 параметры Леннарда-Джонса II 29
 поляризуемость II 168 теплоемкость II 56.
 См. также Гелий твердый; Молекулярные кристаллы
 Интеграл Чамберса I 248 (с)
 Интегралы перекрытия I 184 (с)
 — — и ширина зоны I 188, 189
 Инфракрасное поглощение в сверхпроводниках II 350
 — — и резонансная линия, отвечающая остаточным лучам II 176
 Ион-ионное взаимодействие «голое» и «одетое» II 139
 Ионная плазменная частота в металлах II 139
 Ионная проводимость II 238—239
 Ионная связь II 11, 20
 Ионные кристаллы II 9—11
 AlB_{VI} (щелочно-галогидные) II 12—15
 AlB_{VI} II 17-19
 AlB_V (промежуточные между ионными и ковалентными) II 19, 20
 когезионная энергия II 33—39
 коэффициент отражения II 175
 модель деформируемых ионов II 54, 169, 172
 оптические моды II 170—176
 оптические свойства II 173—176
 остаточные лучи II 176
 постоянная Маделунга II 35, 36
 проводимость II 238, 239
 сравнение с ковалентными кристаллами II 20
 устойчивость кристаллической структуры II 43.
 См. также Ионные радиусы; Центры окраски; Щелочно-галогидные соединения
 Ионные остовы II 5 (с). *См. также* Отталкивание между сердцевинами атомов или ионов; Электроны атомного остова
 Ионные радиусы II 15
 в соединениях типа AlB_{VI} II 15—19
 для щелочно-галогидных соединений II 15—17
 сравнение с половиной расстояния между ближайшими атомами в металлах II 23
 Ионный микроскоп I 366, 367
 «Карманы» электронные и/или дырочные I 172

Катастрофа Рэлея — Джинса II 94

Катион II 12

Квадрупольное взаимодействие в кристаллах с низкой симметрией I 355 (с)

Квазиимпульс

и векторный потенциал I 385

и импульс I 146, 222, II 99, 100, 375, 376

и межзонные переходы I 294

и оптические свойства полупроводников II 189, 190

и процессы переброса II 130

классическая точка зрения на закон сохранения II 111—113

общая теория II 375—380

оператор II 378

сохранение при рассеянии нейтронов II 99, 100, 379, 380

— — фонон-фононном рассеянии II 126, 378, 379

— — электрон-фононном рассеянии II 150, 380

электронов I 146 *См. также* Процессы переброса

Квазихимический потенциал II 232

Квазичастицы (квазиэлектроны) I 348, 349

Квант магнитного потока II 348 (с), 364

Квантование орбит I 271—273

Квантовые кристаллы II 47 (с), 51 (с)

Квантовые эффекты в твердых инертных газах *см.* Нулевые колебания

Кинетическая теория газов в применении к металлам I 18—42

— — — — — к фононам II 127, 128, 133—135

Классический предел I 64—65

Ковалентная связь II 11, 21, 177

в металлах II 22

поляризуемость II 177

Ковалентные кристаллы II 7—9, 21

диэлектрическая проницаемость II 177

поляризуемость II 177

распределение электронного заряда II 8

с полупроводниковыми свойствами II 188, 189

сравнение с ионными кристаллами II 20

Ковалентные радиусы II 19 (с)

Когезионная энергия II 26—44

в ионных кристаллах II 33—39

в твердых инертных газах II 32

Когезия

в ковалентных кристаллах II 39, 40

в металлах, описываемых моделью свободных электронов II 40—44

в твердых инертных газах II 28—33

Колебания решетки

адиабатическое приближение II 53—54
акустическая ветвь II 64—65, 70, 71
взаимодействие излучения с ними II 97—114
в ионных кристаллах II 157, 170, 173
в металлах II 138—156
— — подробно записанный закон дисперсии II 155
— — соотношения Бома — Ставера II 141
в одномерной моноатомной решетке Бравэ II 58—62, 76
в одномерной решетке с базисом II 62—66, 76, 77
волновые пакеты, II 124
в случае трехмерной моноатомной решетки Бравэ I 66—70
в случае трехмерной решетки с базисом II 70, 71, 77, 78
гармоническое приближение II 50—53
дальнодействующее взаимодействие II 62 (с), 68 (с), 76
дебаевская модель спектра II 85—89, 92—94
динамическая матрица II 68
зависимость частот от объема II 118—121
и ангармонические эффекты II 50, 115—137
и дифракция рентгеновских лучей I 104 (с), 385—386
и диэлектрическая проницаемость металлов, II 141—144
и операторы рождения и уничтожения нормальных мод II 372
и рассеяние электронов I 218, 315, II 149—152
и теория упругости I 71—76
и тепловое расширение II 118—122
и теплоемкость II 54—58, 81—91
и теплопроводность II 123—133
и термо-э.д.с. I 259
и сверхпроводимость II 354
и электросопротивление I 315, II 48, 149—154
квазиимпульс II 111—113, 375—380
квантовая теория II 79, 80, 371—374
классическая теория II 50—78
краткий обзор основных физических следствий II 46—49
определение спектра с помощью рассеяния нейтронов II 97—107, 385
— — — — — рентгеновских лучей 385, 386
— — — — — света II 108—113
оптическая ветвь II 64, 65, 70, 71
особенности ван Хова II 92, 93
особенности Кона II 141
плотность нормальных мод II 92—94
плотность тепловой энергии II 81
поляризация II 68—70, 77, 372, 374
эйнштейновская модель спектра II 89—91, 93

См. также Ангармонические члены; Гармоническое приближение; Модель Дебая; Модель Эйнштейна; Поляризация; Фононы

Компенсированные металлы I 240
 коэффициент Холла I 241, 243, 244
 магнетосопротивление I 240, 243

Компоненты деформации II 74

Комптоновское рассеяние II 108

Контактная разность потенциалов I 359—361, 369
 — — метод измерения, предложенный Кельвином I 361. *См. также*
 Работа выхода

Контактное (фермиевское, сверхтонкое) взаимодействие II 281 (с)

Концентрация носителей в полупроводниках II 194—199, 203—209
 в неравновесном p — n -переходе II 218, 227
 в несобственном полупроводнике II 198, 199
 в равновесном p — n -переходе II 217
 в собственном полупроводнике II 192, 193
 генерация при тепловом возбуждении II 222
 координатная зависимость II 229
 неосновных II 215 (с), 219, 226 (с)

Координационное число I 83

Корреляционная длина II 329 (с)

Корреляционная энергия I 336. *См. также* Электрон-электронное взаимодействие

Косвенный обмен II 296—297
 — — и редкоземельные металлы II 301 (с)

Коэрцитивная сила II 335—336

Коэффициент деполяризации II 164 (с)

Коэффициент диффузии II 221

Коэффициент отражения и действительная диэлектрическая проницаемость II 175
 — — и комплексная диэлектрическая проницаемость I 392

Коэффициент Пельтье I 259

Коэффициент прохождения (при прохождении через барьер) I 153

Коэффициент Холла I 28
 в двухзонной модели I 243
 в сильных полях, полученный в полуклассической модели I 239
 знак I 28, 29
 квантовые осцилляции в сильном поле I 265
 формула Друде I 29

Краевая дислокация II 249. *См. также* Дислокации

Крамерсовское вырождение II 275

Кристаллическая структура
 алмаза I 86—88
 белого олова I 135
 вурцита II 18

- гексагональная плотноупакованная I 88—90
- определение с помощью рассеяния нейтронов II 100
- — — — рентгеновских лучей I 104
- перовскита II 181
- хлорида натрия I 91, 92
- хлорида цезия I 92
- цинковой обманки I 88, 93
- Кристаллические системы I 121—128
 - гексагональная I 126, 127
 - иерархия I 128
 - как точечные группы решетки Бравэ I 121, 123, 127, 128
 - количество I 121, 122, 127
 - кубическая I 123
 - моноклинная I 125, 126
 - ромбическая I 124, 125
 - тетрагональная I 123, 124
 - тригональная I 126
 - триклинная I 126
- Кристаллографические точечные группы I 121, 127—132
 - количество I 130
 - кубические I 129
 - международные обозначения I 127—132
 - некубические I 130
 - обозначения Шенфлиса I 129—132
 - операции симметрии I 128—131
 - соотношение с кристаллическими системами I 127, 128.
 - См. также* Кристаллические системы
- Кристаллы, прочность II 252, 253
 - рост II 252—254
- Критическая температура магнитного перехода II 309, 316
 - в теории молекулярного поля и точные значения II 331
 - в ферромагнетике и величина дипольного взаимодействия II 288 (с)
 - для антиферромагнетиков II 311
 - для ферромагнетиков II 311
 - для ферромагнетиков II 311.
 - См. также* Антиферромагнетизм; Магнитное упорядочение; Ферромагнетизм; Ферромагнетизм
- Критическая температура сверхпроводящего перехода II 342
 - в магнитном поле II 342, 346
 - предсказания теории БКШ II 359.
 - См. также* Сверхпроводимость
- Критическая температура сегнетоэлектрического перехода II 179—181.
 - См. также* Сегнетоэлектричество

Критическая точка II 316 (с), 326—329
 гипотеза скейлинга II 327—329
 — — вид корреляционной функции II 329 (с)
 — — уравнение состояния II 328
 критические показатели степени II 314— 316
 — — — в теории молекулярного поля II 338
 — — — для двумерной модели Изинга II 327
 теория молекулярного поля II 329—333, 338
 Критический ток II 344
 в цилиндрической проволоке II 369
 эффект Силоби II 344
 Критическое поле (H_c) II 343, 344, 346—348, 349
 верхнее (H_{c2}) II 346—348
 в сверхпроводниках 1-го рода II 346
 в сверхпроводниках 2-го рода II 346—348
 нижнее (H_{c1}) II 346, 347
 связь со скачком теплоемкости II 368
 связь со скрытой теплотой перехода II 368
 См. также Сверхпроводимость; Эффект Мейснера
 Кубическая кристаллическая система I 123
 обозначения точечных групп I 132
 связь с тригональной системой I 126.
 См. также Гранецентрированная кубическая решетка Бравэ;
 Объемноцентрированная кубическая решетка Бравэ; Простая кубическая
 решетка Бравэ
 Кулоновский потенциал
 и ионная плазма II 139
 и когезионная энергия ионных кристаллов II 33—37
 и ограничения на концентрацию дефектов II 237
 и оптические моды в ионных кристаллах II 170
 и поверхностные эффекты I 353
 и решеточные суммы II 34, 35
 как «клей» для твердых тел II 10
 постоянные Маделунга II 35, 36
 фурье-образ I 333, 351, 352
 экранированный I 341.
 См. также Дальнодействующее взаимодействие; Экранирование
 Куперовские пары II 354—356
 грубый расчет II 369
 и бозоны II 355 (с)
 размер II 355 (с), 356
 Лазеры и определение фононного спектра II 108
 Ларморовский диамагнетизм II 263—265

Легирование полупроводников II 210

Лед II 24

Линейная цепочка

двухатомная II 76, 77

и постоянная Грюнайзена II 136

моноатомная II 58—62

с базисом II 62—66

со взаимодействием между m ближайшими соседями II 76

Линейная комбинация атомных орбиталей (ЛКАО) *см.* Метод сильной связи

Линейные дефекты II 233. *См. также* Дефекты в кристаллах; Дислокации

Локализованные моменты II 300—304

и минимум электросопротивления II 302—304

критерий локализации II 301 (с)

Лондоновская глубина проникновения II 353

Магнетоакустический эффект II 275—277

Магнетон Бора II 261

эффективное число магнетонов Бора II 272—274

Магнетосопротивление I 28

благородных металлов I 71, 292

в двухзонной модели I 243, 244

в компенсированных металлах I 240, 243, 244

и открытые орбиты I 240—242

насыщение I 240

полуклассическая теория I 237—242

поперечное I 28 (с)

проблемы, связанные с теорией свободных электронов I 71

продольное I 28 (с)

теория Друде I 27—31

Магнитная анизотропия

и направления «легкого» и «трудного» намагничивания I 335 (с)

и образование доменов II 335

и спиновые волны II 322 (с), 338

и спиновый гамильтониан II 295

энергия I 335

Магнитная восприимчивость *см.* Восприимчивость

Магнитное взаимодействие II 286—307

в газе свободных электронов II 297—299

в двухэлектронной системе II 289—296, 304-306

дипольное *см.* Дипольное магнитное взаимодействие

и адиабатическое размагничивание II 276, 277

и зонная теория II 299 (с)

и локальные моменты II 300—304

и минимум электросопротивления II 302—304

- и модель Хаббарда II 300
- и правило Хунда II 265
- и принцип Паули II 289
- и спин-орбитальная связь II 288
- электростатическая природа II 287—290. *См. также* Дипольное магнитное взаимодействие; Магнитное упорядочение; Модель Гейзенберга; Спиновый гамильтониан
- Магнитное охлаждение II 276, 277
- Магнитное упорядочение II 287, 308—339
 - в модели Гейзенберга II 316—326
 - в модели Изинга II 327
 - и рассеяние нейтронов II 312, 313, 338
 - и теория молекулярного поля II 329—333
 - и ядерный магнитный резонанс II 314
 - критическая температура II 308
 - отсутствие в одно-и двумерной изотропной модели Гейзенберга II 322
 - поведение вблизи критической точки II 326—329
 - типы II 287, 309—311. *См. также* Антиферромагнетизм; Восприимчивость; Критическая точка; Магнитное взаимодействие; Модель Гейзенберга; Теория молекулярного поля; Ферримагнетизм; Ферромагнетизм
- Магнитные пики при рассеянии нейтронов II 312, 313
- Магнитные примеси в нормальных металлах II 300—304
 - — в сверхпроводниках II 341 (с)
- Магнитные свойства сверхпроводников *см.* Критическое поле; Сверхпроводимость; Эффект Мейснера
- Магнитные сплавы (разбавленные) II 300—302
- Магнитный момент
 - ионов группы железа II 274
 - классическое определение II 283
 - локализованный II 300—302
 - редкоземельных ионов II 273
 - электронов II 261, 262
 - эффективное число магнетонов Бора II 272
 - эффективный II 270
 - ядерный II 281
 - См. также* Восприимчивость
- Магнитный пробой *см.* Пробой магнитный
- Магнитострикция I 265
- Магноны *см.* Спиновые волны
- Макроскопические уравнения Максвелла в электростатическом случае II 158
- Макроскопическое электрическое поле II 158
 - — — однородно поляризованной сферы II 164, 182
- Малоугловая граница зерен II 255

Мартенситное превращение I 94 283
 Масса эффективная *см.* Эффективная масса
 Междоузельные атомы II 233, 236. *См. также* Дефекты в кристаллах
 Международные обозначения кристаллографических точечных групп I 131, 132
 Межзонные переходы I 221
 и диэлектрическая проницаемость I 393
 и рекомбинация в полупроводниках II 223
 и электропроводность I 254
 непрямые I 294 (с)
 порог II 294
 прямые I 294 (с)
 условие отсутствия в полуклассической модели I 222, 223, 387—389
 Металлическая связь II 11, 20 Металлы, отличие от диэлектриков I 72, 226, 227, II 184
 Металлы с «почти свободными электронами» («простые») I 157, 306, 307
 Метод Борна — Оппенгеймера *см.* Адиабатическое приближение
 Метод вращающегося кристалла I 110, 111
 — — — построение Эвальда I 112
 Метод Дебая — Шеррера (порошковый метод) I 111—113
 — — — построение Эвальда I 112
 Метод дифракции медленных электронов I 364-366
 Метод Кельвина I 361, 362
 Метод Корринги — Кона — Ростокера (ККР) (метод гриновских функций) I 207—209
 — — — — сравнение с методом присоединенных плоских волн (ППВ) I 208
 Метод Лауэ I 110
 — — — построение Эвальда I 111
 Метод ортогонализированных плоских волн I (ОПВ) 209—211
 в применении к некоторым металлам I 283—306
 и приближение почти свободных электронов I 211
 и псевдопотенциал I 211
 Метод присоединенных плоских волн (ППВ) I 204—207
 Метод псевдопотенциала I 211—213
 сопоставление с методом ортогонализованных плоских волн I 211, 212
 — с приближением почти свободных электронов I 211—213
 Метод сильной связи I 180—194
 аналогия с теорией колебаний решетки II 65 (с)
 в решетках с базисом I 190
 зоны p-типа I 193, 194
 зоны n-типа I 186—188
 и переход Мотта I 191
 и переходные металлы I 306
 и приближение почти свободных электронов I 184 (с)

- несостоятельность 191, 309
 - учет спин-орбитальной связи I 190, 191
- Метод Томаса — Ферми I 339—342
 - волновой вектор I 341—342
 - диэлектрическая проницаемость I 341
 - и метод Линдхарда I 339, 342, 343
 - нелинейный I 341
 - См. также* Диэлектрическая проницаемость; Экранирование
- Метод ячеек I 199—204
 - — трудности I 202
- Методы гриновских функций (в квантовой теории поля) I 331
 - и сверхпроводимость II 342
 - и теория ферми-жидкости I 349
 - и фононы в металлах II 145 (с)
 - и экранированное обменное взаимодействие I 344
- Механический эквивалент теплоты II 56 (с)
- Минимум электросопротивления II 302—304
- Многогранник Вороного I 85 (с)
- Многофононный фон II 104
- Многофононные процессы и ангармонические члены II 387
- Модель Андерсона II 302
- Модель Гейзенберга II 294—296
 - анизотропная II 337, 338
 - высокотемпературная восприимчивость II 323—326
 - гамильтониан II 296
 - основное состояние антиферромагнетика II 317, 318, 337
 - — ферромагнетика II 316, 317
 - отсутствие упорядочения в изотропных одномерном и двумерном случаях II 322
 - спиновые волны в антиферромагнетике II 322
 - — в ферромагнетике II 318—323
 - См. также* Магнитное взаимодействие; Спиновый гамильтониан
- Модель Дебая фононного спектра II 85—89, 92—94
 - интерполяционная формула для теплоемкости II 86—89
 - параметр Грюнайзена II 120
 - плотность уровней II 92—94
 - сравнение с моделью Эйнштейна II 89—91 *См. также* Теплоемкость
 - решеточная
- Модель деформируемых ионов (в ионных кристаллах) II 54 (с), 169, 173
- Модель Друде I 17—42
 - недостатки, обусловленные классической статистикой I 34, 40, 44, 70
 - основные предположения I 18—22
- Модель Изинга II 327

- — и фазовый переход порядок — беспорядок I 310 (с)
- Модель Кронига — Пенни I 155
- Модель Хаббарда II 300
 - — для молекулы водорода II 305, 306
- Модель Эйнштейна для фононного спектра II 89-91
 - плотность уровней II 93
 - формула для теплоемкости II 90
- Модуль всестороннего сжатия I 52, 53
 - для некоторых металлов I 53
 - для свободных электронов I 53
 - для твердых инертных газов II 32, 33
 - щелочно-галогенных соединений II 38
- Молекула водорода II 289—296
 - — в модели Хаббарда II 305, 306
- Молекулярные кристаллы II 9
 - межмолекулярное взаимодействие II 21, 22, 28—30
 - химическая связь в них II 28—33. *См. также* Инертные газы твердые
- Моноатомная решетка Бравэ I 87
- Моноклинная кристаллическая система I 125, 126
- MT-потенциал I 203
- Мультиплет II 267
- Мультиплетность II 267
- Мультипольное разложение I 354
- Мягкие моды II 83 (с)
 - — в сегнетоэлектриках II 181
- Мягкое рентгеновское излучение и измерение ширины зоны I 335
 - — — и приближение независимых электронов I 345 (с)
- Наклонная граница II 255
- Намагниченность (плотность магнитного момента) II 259—260
- Намагниченность насыщения II 318
 - в парамагнетике II 271
 - в ферромагнетике II 318
- Направления кристаллографические, правила их обозначения I 102, 103
- Напряжение Холла I 27
- Невырожденные полупроводники II 195. *См. также* Полупроводники
- Незатухающие токи II 344
 - возможность разрушения II 365 (с)
 - теория II 364, 365 *См. также* Сверхпроводимость
- Нейтроны холодные (тепловые) II 106
 - взаимодействие с электронами II 98 (с)
 - соотношение между энергией и импульсом II 97, 98
 - — — — — сравнение с фотонами II 98 Нелокальные эффекты *см.*
- Предположение о локальности

Неоднородные полупроводники *см.* Полупроводники
 Неосновные носители II 215 (с), 219
 координатная зависимость концентрации II 229
 токи II 228, 229
 См. также p — n -переход; Полупроводники
 Непрямые оптические переходы II 190
 Несимморфные пространственные группы I 134
 Несобственные операции I 132
 Несобственные полупроводники II 186
 — — концентрация носителей II 198, 199
 Неупорядоченные сплавы I 207 (с), 310, 311
 Неупругое рассеяние и закон Видемана — Франца I 322, 323
 Нижнее критическое поле II 346
 Номер зоны I 145 (с), 146
 — — для почти свободных электронов I 153
 Нормальная ферми-система I 349
 Нормальные моды гармонического кристалла II 58 *См. также* Гармоническое приближение; Колебания решетки; Фононы
 Нормальные процессы II 129
 и процессы переброса II 119
 и термодинамическое равновесие II 130
 Нулевые колебания ионов II 45, 47
 вклад в плотность тепловой энергии II 82
 и неадекватность классической теории колебаний решетки II 51 (с)
 и параметр де Бура II 42, 43
 проявление в наиболее легких из твердых инертных газов II 31, 32
 Обедненный слой (область пространственного заряда) II 211 *См. также* p — n -переход
 Обмен между делокализованными электронами II 296
 Обменная энергия I 333—337
 — — и когезия в металлах II 41
 Обменное взаимодействие II 294
 константы II 296
 прямое, косвенное, между делокализованными электронами и сверхобмен II 296
 Обменный член в уравнении Хартри — Фока I 333
 в приближении, использующем одноэлектронный потенциал I 336
 его экранирование I 343, 344, II 144
 — — и магнетизм электронов проводимости II 299
 Обозначения Шенфлиса для кристаллографических точечных групп I 129—131
 Обратная решетка I 95—103
 для гранецентрированной кубической решетки Бравэ I 97
 для объемноцентрированной кубической решетки Бравэ I 98

для простой кубической решетки Бравэ I 97, 103
 для решеток с базисом I 96 (с)
 для ромбоэдрической (тригональной) решетки Бравэ I 103
 доказательство того, что она является
 решеткой Бравэ I 95
 и индексы Миллера I 101, 102
 и решетка, обратная к ней I 97
 объем примитивной ячейки I 98, 103
 построение основных векторов I 96
См. также Атомные плоскости; Зоны Бриллюэна; Решетки Бравэ
 Объемноцентрированная кубическая решетка Бравэ I 79—81
 зоны Бриллюэна выше первой I 169, 170
 как простая кубическая решетка со структурным фактором I 114
 координационное число I 83
 основные векторы I 81
 первая зона Бриллюэна I 99
 решетка, обратная к ней I 98
 решеточные суммы по обратным степеням II 31
 связь с центрированной тетрагональной решеткой Бравэ I 124
 упаковочный множитель I 94
 условная ячейка I 85
 химические элементы I 82
 ячейка Вигнера — Зейтца I 86
 Объемноцентрированная ромбическая решетка Бравэ I 125
 «Одетые» ионы II 142
 и диэлектрическая проницаемость металлов II 142—144
 ион-ионное взаимодействие II 139
 Одноэлектронный потенциал I 139, 195, 329, 330
 влияние поверхности на него I 354—357
 учет обмена с помощью одноэлектронного потенциала I 336 *См. также*
 Уравнения Хартри; Уравнения Хартри — Фока
 Олово, белое и серое I 304 (с), II 188
 Оператор трансляции I 140
 — — — — — выраженный через оператор импульса II 377
 Операторы рождения и уничтожения в случае осциллятора II 371
 — — — — — фононов II 372
 Операции группы симметрии для решетки Бравэ I 120, 121
 Определение фононного спектра из оптических данных II 108—111
 Оптические моды II 64, 70, 71
 в ионных кристаллах II 170—176
 в моделях Дебая и Эйнштейна II 89
 и акустические моды II 65
 и рамановское рассеяние II 109 *См. также* Колебания решетки; Фононы

Оптические свойства I 293, 390—393
 алюминия I 302—303
 благородных металлов II 295—297
 бриллюэновское рассеяние II 109
 ионных кристаллов II 173—176
 и приближение независимых электронов I 345 (с)
 металлов I 31—34, 293—296
 полупроводников II 189, 190
 рамановское рассеяние II 109
 щелочных металлов I 294—296
 Орбитальный момент, замораживание II 273
 Орбиты блоховских электронов в магнитном поле I 232—237
 дырочные I 233
 квантование I 271—273
 открытые I 235
 — в благородных металлах I 291, 292
 — и магнетосопротивление I 240—242
 период I 234—236
 соотношение между ними в k - и r -пространстве I 234 *См. также*
 Полуклассическая модель; Экстремальные орбиты
 Основные векторы решетки I 77
 — — — алгоритм построения I 94
 Основные носители тока II 219
 Особенности ван Хова I 152, 156
 в фононной плотности уровней II 92, 93
 в электронной плотности уровней I 156
 — — — в модели почти свободных электронов I 176, 177
 Особенности Кона II 141
 Остаточное сопротивление II 302
 Остаточные лучи II 176
 Осцилляции Рудермана — Киттеля I 343
 Осцилляции Фриделя I 343
 Ось (поворота) I 128, 129
 Ось c в гексагональных системах I 88
 — — в тетрагональных системах I 124
 Отжиг II 238
 Отношение c/a
 для гексагональной плотно-упакованной кристаллической структуры I 89
 для решетки, обратной к гексагональной I 98
 «идеальное» I 90
 Отражение брэгговское I 109
 зеркальное I 105 (с), 106 (с)
 относительно плоскости I 120 (с), 129

порядок I 106
 Отталкивание между сердцевинами атомов или ионов II 11, 27
 в ионных кристаллах II 33
 в случае потенциала Леннарда-Джонса II 28, 29
 и поляризуемость ионных кристаллов II 168
 и фононы в металлах II 154
 потенциал Борна — Майера II 39
 Парамагнетизм II 268—275
 Ван Флека II 269
 в легированных полупроводниках II 282
 закон Кюри II 270—275
 Паули II 277—280
 — влияние электрон-фононного взаимодействия II 280 (с)
 — — электрон-электронного взаимодействия II 285
 — восприимчивость II 279
 — температурные поправки II 285
 сравнение с диамагнетизмом в металлах и ларморовским диамагнетизмом II 284 *См. также* Восприимчивость; Закон Кюри; Правила Хунда
 Параметр Грюнайзена II 120—122, 136
 в модели Дебая II 121
 для щелочно-галогидных кристаллов II 122
 См. также Тепловое расширение
 Параметр де Бура II 42, 43
 Параметр порядка (в теории сверхпроводимости) II 362
 аналогия с теорией ферромагнетизма II 362 (с)
 См. также Теория Гинзбурга — Ландау
 Перекрывание зон I 152, 227
 Переход диэлектрик — металл (переход Мотта) I 191
 — — — в модели Хаббарда II 300
 Переход порядок — беспорядок I 310 (с)
 p — n-переход II 210—232
 вольт-амперная характеристика II 220
 выпрямляющее действие II 217—220, 225—230
 дрейфовый ток II 221
 диффузионная область II 225-228
 — — поля в ней II 232
 диффузионный ток II 221
 изгиб зон II 214
 изготовление II 210, 211
 концентрация неосновных носителей II 217, 229
 — носителей равновесная II 212—217
 — — неравновесная II 227
 обедненный слой (область пространственного заряда) II 210—217, 225—231

- — в равновесном случае II 212—217
- — размеры в неравновесном случае II 218
- — — в равновесном случае II 216, 217
- — токи в нем II 225—227, 232
- обратное смещающее напряжение II 225
- однородная область II 226—229
- падение потенциала в неравновесном случае II 218
- — в равновесном случае II 213—217
- плотность заряда в неравновесном случае II 218
- — в равновесном случае II 217
- ток генерации II 219, 225, 230
- ток насыщения II 220, 225
- ток неосновных носителей II 228, 220
- ток рекомбинации II 219
- — связь с током генерации II 219

См. также Полупроводники

Переходные металлы

- магнитный момент ионов II 276
- теплоемкость II 721

Перезранировка II 145

Периодические граничные условия *см.* Граничные условия

Периодические функции, разложение по плоским волнам I 376—378

- — теорема Грина I 386

Периодический потенциал I 139, 140, 195, 196, 329, 330.

См. также Уравнения Хартри; Уравнения Хартри — Фока

Пироэлектрические кристаллы II 162 (с), 177—179

- — симметрия II 179

Плавление II 47

Плавный переход II 212

Плазменная частота I 33

- ионная II 139
- и оптические свойства металлов I 33—35, 293
- численные формулы I 372

Плазменное колебание (плазмой) I 34

- поверхностное I 42
- способы наблюдения I 35

Пластическая деформация II 248

Плоские волны I 47

- решеточная сумма I 380, 381
- сумма по первой зоне Бриллюэна I 380

Плоскость скольжения I 121 (с), 134

Плотная упаковка сфер I 88—91

- и гексагональная плотноупакованная структура I 89—90

- и гранецентрированная кубическая структура I 92
- и другие структуры I 90, 91
- упаковочный множитель I 94
- Плотность заряда в щелочно-галогидных кристаллах II 13
 - — вблизи поверхности кристалла I 358
- Плотность нормальных мод см. Плотность уровней (фононных)
- Плотность поляризации II 158
- Плотность потока тепла I 255
- Плотность уровней (в k-пространстве) I 48, 143
- Плотность уровней (фононных) II 92—94
 - в модели Дебая II 93
 - — Эйнштейна II 93
- Плотность уровней (электронных) в двумерном случае I 67
 - в двухзонной модели для почти свободных электронов I 176
 - в переходных металлах I 307, 308
 - в полупроводниках II 196, 198, 202, 208
 - в редкоземельных металлах I 308, 309
 - для блоховских электронов I 149—152, 155
 - для свободных электронов I 57, 58
 - и парамагнетизм Паули II 277, 278
 - и спин электрона I 149 (с)
 - и теплоемкость I 60
 - особенности ван Хофа I 152, 156
 - особенности в сильном магнитном поле II 273, 274
 - поправка за счет фононов II 146
- Плотность электрического тока I 22
- Поверхностные плазмоны T 42
- Поверхностные поправки к одноэлектронному потенциалу для бесконечного образца I 353
- Поверхностные уровни I 366—370
 - и теорема Блоха I 368
 - теория почти свободных электронов I 369, 370
- Поверхность Ферми I 148, 149
 - алюминия I 301
 - бериллия I 300
 - благородных металлов I 289—292
 - вблизи брэгговских плоскостей I 168
 - в приближении свободных электронов см. Сфера Ферми
 - в схеме повторяющихся зон I 149
 - — приведенных зон I 149
 - — расширенных зон I 166
 - значение I 264
 - определение I 264—281

построение в приближении почти свободных электронов I 168—172, 174, 178, 179

Поверхность свинца I 304

щелочных металлов I 285

экстремальные площади сечений I 267

Повороты и упругая энергия II 73

Подвижность II 185 (с), 221, 222

Подрешетки магнитные II 309. *См. также* Антиферромагнетизм

Показатель преломления II 157

— — соотношения Крамерса — Кронига I 392

См. также Диэлектрическая проницаемость

Поле Холла I 28

Поливалентные металлы I 298—310

зонная структура переходных металлов I 306—308

— — простых металлов I 298—306

— — редкоземельных металлов I 308—310

Поликристаллическое состояние I 76 (с)

— — и дифракция рентгеновских лучей I 111

Полуклассическая модель I 216—244

в случае постоянного магнитного поля I 232, 233

— — — электрического поля I 227, 228, 244

высокочастотная электропроводность I 252—254

гамильтониан I 385

и движение во взаимно перпендикулярных электрическом и магнитном полях I 236, 237

и дырки I 228—232

и заполненные зоны I 224—227

и квантование орбит I 270—273

и магнетосопротивление I 237—244

и модель свободных электронов I 216, 217

и неоднородные полупроводники II 212

— — — возможная неприменимость II 212

и примесные уровни в полупроводниках II 201, 202

и теплопроводность I 254—257

и термоэлектрические эффекты I 257—260

и типы носителей I 221, 222

и экситоны II 245, 247

и эффект Холла I 237—241

пределы применимости I 222, 223, 253, 387—389, 393

статическая электропроводность I 151, 152

— — в постоянном магнитном поле I 260, 262, 263

теорема Лиувилля I 225, 385

теория явлений переноса I 245—263

уравнения движения I 221
базовое пространство I 225
См. также Блоховские электроны; Орбиты
Полуметаллы I 304, 305
и полупроводники I 304 (с)
теплоемкость I 307 (с)
эффективная масса носителей тока I 206 (с)
Полупроводники II 184—232
валентные зоны II 185
время рекомбинации II 223 (с)
вырожденные II 195
генерация носителей II 222
диамагнетизм (в легированных полупроводниках) II 282
дифференциальная термо-э. д. с. II 186
диффузионная длина II 224
закон действующих масс II 197
запрещенная зона (энергетическая щель) II 184—186
— — измерение ширины II 189, 190
— — температурная зависимость II 189
зонная структура II 190—193
— — антимонида индия II 192, 193
— — германия II 192, 193
— — кремния II 191, 192
зоны проводимости II 184
и диэлектрики II 185
и полуметаллы I 304 (с)
концентрация носителей II 194 —199, 205—207, 209
коэффициент диффузии II 221
легирование II 210, 211
невыврожденные II 195
— явления переноса II 207
несобственные II 186
— концентрация носителей II 198, 199
носители тока неосновные II 215 (с), 219
— — основные II 219
оптические свойства II 189, 190
парамагнетизм (в легированных полупроводниках) II 282
р — n-переход II 211
плотность уровней II 184, 196, 208
— — при наличии примесей II 202
подвижность носителей тока II 185 (с), 221, 222
полуклассическая модель II 212
полярные II 189

- примеси *см.* Примеси в полупроводниках
- проводимость II 185—187
- рекомбинация носителей II 222
- собственные II 186
- концентрация носителей II 197, 198
- сопротивление II 185—188
- n-типа II 199
- p-типа II 199
- уровень Ферми II 195 (*c*)
- фотопроводимость II 186
- химический потенциал II 195, 197—199
- — и энергия Ферми I 149 (*c*), II 195 (*c*)
- циклотронный резонанс II 193, 194. 208
- электрохимический потенциал II 213, 214
- Поляризация колебаний решетки II 67
 - в решетке с базисом II 372—374
 - и рассеяние нейтронов II 104 (*c*), 385
 - и симметрия решетки II 77
 - продольная и поперечная II 70
- Поляризуемость II 166—176
 - атома водорода II 182
 - атомная II 166—168
 - атомов инертных газов II 168
 - и диэлектрическая проницаемость (соотношение Клаузиуса — Моссотти) II 166
 - ионов галогенов II 168 ионов щелочных металлов II 168
 - ковалентных кристаллов II 177—179
 - модель деформируемых ионов II 169, 173
 - связи II 177
 - смещения II 166, 168—170
- См. также* Диэлектрическая проницаемость
- Поляритон II 174
- Полярные кристаллы II 179 (*c*)
- Полярные полупроводники II 180
- Поляроны II 243, 244
- Порошковый метод (метод Дебая — Шеррора) I 111—113
 - — построение Эвальда для него I 112
- Постоянная Больцмана I 38
 - — точное численное значение I 371
- Постоянная Маделунга II 35, 36
- Постоянная решетки I 85
 - гексагональной плотноупакованной структуры I 89
 - о.ц.к. и г.ц.к. моноатомной решетки Браве I 82

- ромбических кристаллов I 135
- ромбоэдрических (тригональных) кристаллов I 135
- структуры алмаза I 88
- хлорида натрия I 92
- хлорида цезия I 92
- цинковой обманки I 93
- тетрагональных кристаллов I 135
- Построение Эвальда I 109
 - в методе вращающегося кристалла I 112
 - в методе Лауэ I 111
 - в порошковом методе I 112
- Потенциал Борна — Майера II 39
- Потенциал «6—12» Леннарда-Джонса II 28—30
 - — — параметры для инертных газов II 29
- Потенциал решетки *см.* Периодический потенциал
- Потенциал ТОкавы I 341
- Правила Хунда II 265—268
 - в применении к ионам переходных металлов II 274
 - — к редкоземельным ионам II 273
 - формула II 283
- Правило Колера I 263
- Правило Матиссена I 323, 324
- Предел Казимира II 133 (с)
- Предположение о локальности I 32, 278, 390
- Приближение времени релаксации (τ -приближение) I 21, 246, 247
 - для общей неравновесной функции распределения I 247—251
 - и законы сохранения I 327
 - и локальное сохранение заряда I 261
 - и правило Матиссена I 323, 324
 - критика I 313—328
 - применимость для изотропного упругого рассеяния на примесях и закон Видемана—Франца I 322, 323
 - сравнение с более общей формулировкой I 318
 - См. также* Столкновения; Уравнение Больцмана
- Приближение Гайтлера — Лондона II 293, 304, 305
 - в модели Хаббарда для молекулы водорода II 305, 306
 - пределы применимости II 293
 - формула для величины обменного расщепления в молекуле водорода II 294
- Приближение жестких ионов II 168
 - — — недостатки II 169, 173
- Приближение малой амплитуды колебаний II 50, 115
- Приближение независимых электронов I 21, 73, 139, 195

недостаточность в магнитных задачах II 287, 288, 290—294

— в редкоземельных металлах I 309

— в сверхпроводниках II 340

— в электронном газе низкой плотности II 299

— для частично заполненных зон в рамках метода сильной связи I 191

и приближение свободных электронов I 21, 73

обоснование I 344

учет электрон-электронного взаимодействия I 329-337.

См. также Теория фермижидкости; Уравнения Хартри — Фока; Электрон-электронное взаимодействие

Приближение почти свободных электронов I 157—179

аналогия в теории колебаний решетки I 77 (с)

в одномерном случае I 161

геометрический структурный фактор T 173—178

значения энергии вблизи одной брэгговской плоскости I 162—165, 175—178

— — вдали от брэгговских плоскостей I 160

зоны p-типа и s-типа I 161

иллюстрация на примере некоторых металлов, I 283—306

и порог межзонных оптических переходов в алюминии II 302—304

— — — — — в щелочных металлах I 294, 295

и спин-орбитальное взаимодействие I 175

номер зоны I 158

соотношение с методом псевдопотенциала I 211-213

сравнение с обычной теорией возмущений I 159 (с)

теория поверхностных уровней I 366—369

уровни в гранецентрированной кубической решетке I 167

уровни в схемах расширенных, приведенных и повторяющихся зон I 164, 165

Приближение самосогласованного поля (приближение Хартри) *см.*

Периодический потенциал

Приближение свободных электронов I 21, 72, 73

в двумерном случае I 67

вигнеровский кристалл II 299

Волна спиновой плотности II 299

диамагнетизм II 280, 281

диэлектрическая проницаемость I 33, 338—343

и взаимодействие между электронами I 329—352

и когезия в металлах II 40—44

и приближение независимых электронов I 21, 73

и щелочные металлы I 284—287

и экранирование I 337—344

квантование уровней в магнитном поле I 270, 271, 281

корреляционная энергия I 336

- модель Друде I 17—42
- модель Зоммерфельда I 43—69
- модуль всестороннего сжатия I 52, 53
- недостатки I 70—72
- обменная энергия I 334
- парамагнетизм I 277—280
 - в невырожденном случае I 284
- основное состояние, свойства I 45—53
- основные формулы I 371, 372
- плотность электронов проводимости I 19, 20, 72
 - — — выраженная через k_F I 49
- плотность энергии основного состояния в отсутствие взаимодействия I 334
 - — — — при наличии взаимодействия I 52
 - — тепловой I 60
- предел высокой плотности I 334
- приближение Хартри — Фока I 333—337
- теория ферми-жидкости I 344—350
- теплоемкость I 60—63
- термодинамические свойства I 53—63
- уравнение состояния I 52, 68
- уровни в г.ц.к. решетке I 167
- химический потенциал I 60
- Приближение Слэтера для обменного члена I 336
- Приближение Хунда — Мулликена II 293 (с)
- Примеси
 - и бесщелевая сверхпроводимость II 341 (с)
 - и проводимость I 218, 314
 - и эффект Кондо II 302—304
 - магнитные II 300—304
 - упругое рассеяние на них I 320—322
 - См. также* Дефекты в кристаллах
- Примеси в полупроводниках
 - боровский радиус II 201
 - доноры и акцепторы II 199
 - и концентрация носителей тока II 195, 196, 198, 199, 205—207, 209
 - и удельное сопротивление II 187
 - легирование II 210, 211
 - населенность уровней при термодинамическом равновесии II 203—206
 - проводимость за счет примесной зоны II 207
 - энергия связи II 203
 - См. также* Полупроводники
- Примитивная ячейка I 83, 84

- объем I 83
 - в обратной решетке I 98, 103
- Принцип детального равновесия I 321
- Принцип Паули I 45, 332 (с)
 - и инертность заполненных зон I 225 (с)
 - и классическая динамика электрона I 65
 - и куперовские пары II 369
 - и магнитное взаимодействие II 289, 290
 - и непроницаемость ионов II 11
 - и основное состояние в приближении свободных электронов I 48
 - и рассеяние на примесях I 321, 322
 - и частота рассеяния электрона I 313
 - и электрон-электронное рассеяние I 345—348
- Принцип соответствия I 272
- Пробой Зинера *см.* Пробой электрический
- Пробой магнитный I 223
 - в гексагональных двухвалентных металлах I 300
 - и спин-орбитальное взаимодействие I 223
 - и функции Ванье I 193
 - условия его отсутствия в полуклассической модели I 222, 223, 387—389
- Пробой электрический I 223
 - в неоднородных полупроводниках II 212
 - и функции Ванье I 193
 - условия его отсутствия в полуклассической модели I 222, 223, 387—389
- Промежуточное состояние в сверхпроводниках II 346 (с)
- Простая гексагональная решетка Бравэ I 88
 - решетка, обратная к ней I 98
 - связь с ромбической решеткой I 127 (с)
 - с ромбоэдрической (тригональной) решеткой I 133 (с)
 - См. также* Гексагональная плотноупакованная структура
- Простая кубическая решетка Бравэ I 78
 - координационное число I 83
 - примеры химических элементов I 82
 - решетка, обратная к ней I 97
 - решеточная сумма I 301
 - упаковочный множитель I 94
- Простая моноклинная решетка Бравэ I 125, 126
- Простая тетрагональная решетка Бравэ I 123, 124
- Пространственные группы I 120
 - количество I 127, 133
 - симморфные и несимморфные I 134
 - соотношение с точечными группами и решетками Бравэ I 133, 134
 - эквивалентность I 122 (с)

Пространственные размеры атомных волновых функций I 182
 «Простые» металлы (металлы с почти свободными электронами) I 157, 306, 307
 Процесс намагничивания II 335, 336
 Процессы переброса II 129, 130
 вымерзание II 129
 и выбор элементарной ячейки II 130
 и нормальные процессы II 129
 и сохранение квазиимпульса II 129
 и теплопроводность II 131—133
 и увлечение фононов II 153, 154
 и электросопротивление II 152—154
 Прочность кристаллов идеальных II 248
 — — реальных II 252, 253
 См. также Дислокации
 Прямая решетка I 95
 Прямой обмен II 296, 297
 Прямой оптический переход II 190
 Пьезоэлектричество II 179 (с)
 Работа выхода I 354—359
 для неэквивалентных поверхностей I 359
 и контактная разность потенциалов I 359—361
 и термоэлектронная эмиссия I 362-364
 Радиус ионный *см.* Ионные радиусы
 Радиус ковалентный II 19 (с)
 Разложение Зоммерфельда I 59, 67
 — — вывод I 374, 375
 Размагничивающий фактор II 337
 Размерные эффекты I 280, 281
 Рамановское (комбинационное) рассеяние II 49, 109—113
 классический подход II 111—113
 стоксовы и антистоксовы компоненты II 109
 Распределение Бозе — Эйнштейна II 81 (с)
 Распределение Больцмана *см.* Распределение Максвелла — Больцмана
 Распределение Максвелла — Больцмана I 41, 43, 44
 и невырожденные полупроводники II 207, 208
 сравнение с распределением Ферми — Дирака I 43—44
 Распределение Пуассона I 40, 41
 Распределение Ферми — Дирака I 43, 44, 53-55
 в пространстве скоростей I 43, 63, 64
 вывод I 43, 44, 53—55
 классический предел I 68
 при термоэлектронной эмиссии I 362, 363
 сравнение с распределением Максвелла — Больцмана I 43, 44

Рассеяние

вперед (на малые углы) и температурная зависимость удельного электросопротивления II 152

и незатухающие токи II 364, 365

на магнитных примесях II 302—304

неупругое и неприменимость закона Видемана — Франца I 322, 323

упругое изотропное на примесях I 320-322

электронов, механизмы I 314, 315

электрон-фононное II 149—154

электрон-электронное I 21, 22, 345—348

См. также Ангармонические члены; Бриллюэновское рассеяние; Время релаксации; Дифракция рентгеновских лучей; Приближенно времени релаксации; Рамановское рассеяние; Рассеяние нейтронов; Столкновения

Рассеяние нейтронов II 49, 98—107, 381—385

бесфононное II 100, 384

двухфононное II 103, 104

длина рассеяния II 381

законы сохранения в однофононных процессах II 106, 107

и время жизни фонона II 103, 104

и квазиимпульс II 99, 100, 379, 380

и магнитное упорядочение II 98 (с), 312—314

и определение структуры кристаллов II 100

и поляризация фононов II 104 (с), 385

и спиновые волны II 322, 323

и фактор Дебая — Валлера II 114, 385

когерентное II 97 (с), 381 (с)

магнитные пики II 312, 313

общая теория II 381—385

однофононное II 103, 104

рассматриваемое как волновой процесс II 111—113

Рассеяние света *см.* Бриллюэновское рассеяние; Рамановское (комбинационное) рассеяние

Распиренная зона I 175

Расщепление в кристаллическом поле II 273

Расщепление между триплетным и синглетным состояниями II 290—294

Редкоземельные ионы, эффективное число магнетонов Бора II 273

Редкоземельные металлы, зонная структура I 308—310

, — — косвенный обмен II 301

Ренормализационная группа II 316 (с)

Рентгеновские лучи, энергия I 104

— — — — сравнение с энергией фононов II 108

Решетка I 74, 87 (с)

Решетки Бравэ I 76—87

группа их симметрии I 119, 121, 123
и конечные кристаллы I 78
количество I 127, 128
иетрапсляционная симметрия I 119—137
операции симметрии I 212, 128—131
— — разрешенные углы поворота I 129, 137
определения I 77, 78, 82 (с)
происхождение названия I 122
симметрия относительно инверсии I 136
средних положений в динамической системе II 52
типы I 122—127.

См. также Кристаллические системы; Типы решеток Бравэ

Решетка обратная *см.* Обратная решетка

Решетка прямая I 95

Решетка с базисом I 86, 87

— — — обратная к ней I 96 (с)

Решеточная теплоемкость *см.* Теплоемкость решеточная

Решеточная теплопроводность *см.* Теплопроводность диэлектриков

Решеточные суммы II 31

— — для кулоновского потенциала II 34—37

Ридберг I 50, 371

Род фазового перехода II 180. *См. также* Критическая температура; Критическая точка

Ромбическая кристаллическая система I 124, 125, 135

Ромбоэдрическая (тригональная) решетка Бравэ I 126, 135

решетка, обратная к ней I 103

связь с кубическими решетками Бравэ I 126 (с), 136

Рост кристаллов II 253—254

Сверхобмен II 296, 297

Сверхпроводимость II 340—369

бесщелевая II 341 (с)

вихревые линии II 347—348

длина когерентности II 352

«жесткие» сверхпроводники II 348

идеальный диамагнетизм II 341

изотопический эффект II 359 (с)

и затухание ультразвука II 350, 351

и идеальная проводимость II 345, 352

и инфракрасное поглощение II 350

и поглощение высокочастотного излучения II 349, 350

и триpletное спаривание II 356 (с)

квантование потока II 348 (с), 363, 364

концентрация сверхпроводящих электронов II 351

критическая температура II 342, 343
 критический ток II 344
 — — в цилиндрической проволоке II» 369
 намагниченность II 347
 основное состояние II 355
 параметр порядка II 362
 первого и второго рода II 346—348
 промежуточное состояние II 346 (с)
 разрушение во внешнем поле II 344. *См. также* Критическое поле
 сверхпроводящие элементы II 341
 сильная связь II 358, 360
 скрытая теплота перехода в магнитном поле II 368
 смешанное состояние II 346
 теплоемкость низкотемпературная электронная II 368
 — связь с величиной критического поля II 360
 — скачок II 360—361
 теплопроводность II 344, 345
 термодинамика II 368
 термоэлектрические свойства I 257, II 344, 345, 365 (с)
 фазовая диаграмма II 346
 эффект Мейснера II 345, 346, 353, 361, 362
 эффекты Джозефсона II 365—367
См. также Критическое поле; Куперовские пары; Незатухающие токи;
 Теория Бардина — Купера — Шриффера;
 Теория Гинзбурга — Ландау; Туннелирование; Уравнение Лондонов;
 Энергетическая щель
 Сверхтонкое (контактное, фермиевское) взаимодействие II 281 (с)
 Свободная энергия (Гельмгольца) I 53, II 117
 — — магнитная II 260
 Свободный заряд и связанный заряд II 158 (с), I 391
 Связывающие состояния II 293 (с)
 Связь Рассела — Саундерса II 265
 Связь химическая II 10, 11, 21
 Сдвиг Найта II 282
 Сдвиг (трансляция) решетки Бравэ I 82
 Сдвиговая деформация II 240
 Сдвиговое напряжение II 249
 Сегнетоэлектричество II 179, 180
 Сжимаемость адиабатическая и изотермическая II 119. *См. также* Модуль
 всестороннего сжатия
 Сила Лоренца I 27
 Силовые постоянные II 54
 Сильная связь электронов *см.* Метод сильной связи

Симметрия относительно инверсии и фурье-компоненты периодического потенциала I 144
 Симморфные пространственные группы I 134
 Синглетные состояния II 289
 Скейлинг II 327—329. *См. также* Критическая точка
 Скин-слой, глубина I 278, 282
 Скольжение II 249
 Скорость блоховских электронов I 147, 380
 — — — согласно методу сильной связи I 189
 Слэтеровский детерминант I 332
 Смешанное состояние в сверхпроводниках II 346—348
 — — — — сравнение с промежуточным состоянием II 346
 s — d-смешивание (гибридизация) I 185
 Смещающее напряжение в p — n-переходе II 219
 Собственные полупроводники II 186. *См. также* Полупроводники
 Скорость Ферми I 50, 51
 Соотношение Боме — Ставера II 141
 Соотношение Клаузиса — Моссотти II 166
 Соотношение Лиддана — Сакса — Теллсра II 171
 в сегнетоэлектриках II 181
 и мягкие моды II 181
 обобщенное II 183
 Соотношение Лоренца II 165
 Соотношение Моллво II 257, 258
 Соотношение Эйнштейна II 222
 в вырожденном случае II 231
 вывод на основе кинетической теории II 231
 Соотношения Крамерса — Кронига I 392
 Соотношения Онсагера I 263
 Состояние и уровень I 45 (с)
 Сохранение импульса, сравнение с сохранением квазиимпульса II 375, 376. *См. также* Квазиимпульс
 Спаривание *см.* Куперовские пары; Теория Бардина — Купера — Шриффера
 Спиновая корреляционная функция II 320
 вид вблизи критической точки II 329 (с)
 — при высоких температурах II 324, 325
 Спиновая энтропия II 275—277
 Спиновые волны
 в анизотропной модели Гейзенберга II 322 (с), 337, 338
 в антиферромагнетиках II 322
 в ферромагнетиках 318—323
 — — и спонтанная намагниченность при низких температурах II 321, 322
 наблюдение их II 322, 323

- суперпозиция II 320, 321
- Спиновые матрицы Паули, алгебраические свойства II 283
- Спиновый гамильтониан II 294—296
 - изотропия II 295
 - и энергия дипольного взаимодействия II 295
 - См. также* Магнитное взаимодействие; Модель Гейзенберга
- Спин-орбитальная связь *см.* Спин-орбитальное взаимодействие
- Спин-орбитальное взаимодействие
 - в двухвалентных гексагональных металлах I 299, 300
 - в металлах с гексагональной плотноупакованной структурой I 175, 299, 300
 - в методе сильной связи I 190, 191
 - в расчетах для почти свободных электронов I 175
 - и магнитная анизотропия II 295, 335
 - и магнитное взаимодействие II 288
 - и магнитный пробой I 223
- Спин электрона I 48
 - — и плотность уровней I 149 (с)
- Сплавы I 310, 311
 - разбавленные магнитные I 301, 302
- Спонтанная намагниченность II 286, 309
 - вид при низких температурах в рамках модели Гейзенберга II 321, 322
 - — — — в теории молекулярного поля II 330, 331
 - особенность в критической точке II 315
 - См. также* Ферримагнетизм, Ферромагнетизм
- Статическая модель решетки I 74, II 45—49
- Стекла, их теплоемкость и теплопроводность I 133 (с)
- «Стержни» I 365
- Стехиометрические сплавы I 310
- Стоксова компонента II 109
- Столкновения
 - блоховских электронов I 218
 - вероятность I 316—318
 - влияние неравновесной функции распределения I 316—318
 - в модели Друде I 21—22
 - и термодинамическое равновесие I 22, 246
 - между фононами II 127.
 - См. также* Анггармонические члены; Второй звук
 - механизмы I 219, 314, 315
 - с магнитными примесями II 302—304
 - с немагнитными примесями (упругое) I 320—322
 - электрон-фононные II 149, 154 *См. также* Время релаксации; Приближение времени релаксации; Рассеяние
- Столкновительный член I 319

Структура алмаза I 87, 88
и преобразование инверсии I 136
структурный фактор I 115
угол между связями I 94
упаковочный множитель I 94

Структура белого олова I 135
— вурцита II 18
— графита I 305
— перовскита II 181

Структура типа пчелиных сот I 78
и гексагональная плотноупакованная структура I 90
как решетка с базисом I 87

Структура хлорида натрия I 91, 92
структурный фактор I 118
у щелочно-галлоидных кристаллов II 12

Структура хлорида цезия I 91, 93
— — — у щелочногаллоидных соединений II 12

Структура цинковой обманки I 88, 93
ионных кристаллов типа $A\text{IV}B\text{VI}$ II 18, 19
кристаллов соединений типа $A\text{m}B\text{v}$ II 19, 20
связь со структурой вурцита II 19
структурный фактор I 118

Структурный фактор I 113—116
в двухвалентных металлах I 299
гексагональной плотноупакованной структуры I 117, 118
динамический II 283
объемноцентрированной решетки Брва, рассматриваемой как простая кубическая решетка с базисом I 114
структуры типа алмаза I 115

Сфера Ферми I 49
в г. ц. к. моновалентном металле I 283, 288, 311
в г. ц. к. трехвалентном металле I 301, 302, 311
в г. ц. к. четырехвалентном металле I 172
в о. ц. к. моновалентном металле I 283
в щелочных металлах I 284—287

Сфера Эвальда I 109

Схема повторяющихся зон I 149, 166
— приведенных зон I 149, 166
— расширенных зон I 105, 166

Температура Дебая *см.* Дебаевская температура

Температура Кюри *см.* Критическая температура магнитного перехода;
Критическая температура сегнетоэлектрического перехода

Температура Нееля II 314

Температура Ферми I 51, 52
 Температура Эйнштейна II 91
 Тензор деформации II 72
 Тензор проводимости I 243
 в гексагональных системах I 260
 в кубических системах I 251
 Теорема Блоха I 140
 доказательства первое и второе I 140, 143
 и поверхностные уровни I 366—370
 Теорема Бора — ван Левен I 267, II 261 (с)
 Теорема Вигнера — Эккарта II 269, 284
 Теорема Грина (для периодических функций) I 386
 Теорема Лиувилля I 225, 385
 — — и вывод уравнения Больцмана I 319 (с)
 Теорема Флоке I 140 (с)
 Теорема Яна — Теллера II 275
 Теория Бардина — Купера — Шриффера (БКШ) II 353—362
 возбужденные состояния II 357
 и куперовские пары II 354—357
 и незатухающие токи II 364
 и эффект Мейснера II 361, 362
 критическая температура II 358
 критическое поле II 359, 360
 основное состояние II 355
 скачок теплоемкости II 360, 361
 теплоемкость (электронная) при низких температурах II 360
 энергетическая щель II 357
 эффективное взаимодействие II 357. *См. также* Куперовские пары;
 Сверхпроводимость
 Теория возмущений и приближение почти свободных электронов I 159 (с), 161 (с)
 — — и электронные уровни в магнитном поле II 262
 Теория Гинзбурга — Ландау II 362, 363
 вихри II 363 (с)
 и уравнение Лондонов II 363
 квантование потока II 363, 364
 ток II 362
 Теория Дебая — Хюккеля I 341 (с)
 — — для обедненного слоя II 231
 Теория жидкостей, сравнение с теорией твердых тел I 74
 Теория Кондо II 302—304
 Теория локального поля II 163—166
 Теория металлов Зоммерфельда I 45—69. *См. также* Приближение свободных электронов

Теория металлов Лоренца I 66, II 208 (с)

Теория молекулярного поля II 329—333 вблизи критической точки II 338

- восприимчивость II 332, 338
- закон Кюри — Вейсса критика ее II 329
- низкотемпературная спонтанная намагниченность II 332
- определение спонтанной намагниченности II 330, 331
- применимость в случае сверхпроводящего перехода II 359 (с), 360 (с)
- сравнение критической температуры, полученной в ее рамках, с точным значением II 331

Теория упругости II 71—75

- связь с теорией колебаний решетки II 71—75
- упругие постоянные II 73—75
- — и ангармонические члены II 116
- — число независимых постоянных для семи кристаллических систем II 74.
- См. также* Модуль всестороннего сжатия

Теория ферми-жидкости I 344—350

- квазичастицы I 348—350
- краткий обзор I 350
- f-функция I 349, 350
- электрон-электронное рассеяние I 345—348

Тепловое расширение II 117—123

- и зависимость частот нормальных колебаний от объема II 118, 119
- и запрещенная зона в полупроводниках II 189
- и параметр Грюнайзена II 120—123
- коэффициент теплового расширения II 119, 122, 123
- металлов II 122, 123
- температурная зависимость II 121, 122
- См. также* Параметр Грюнайзена

Теплоемкость магнитная

- особенность в критической точке II 315, 316
- сравнение с решеточной теплоемкостью II 285

Теплоемкость решеточная II 46, 47, 54—58, 81-91

- вид при высоких температурах II 82, 83, 95
- при низких температурах II 79, 83—85
- в случае d измерений II 95, 96
- для нелинейного (при малых \hbar) закона дисперсии II 96
- модель Дебая II 85—89
- модель Эйнштейна II 89—91
- — сравнение с моделью Дебая II 89—91
- недостаточность классической теории II 57, 58
- общий вид в гармоническом приближении II 81
- при постоянном объеме и при постоянном давлении II 56 (с), 119

- сравнение с магнитной теплоемкостью II 285
- сравнение с электронной теплоемкостью II 91, 155
- Теплоемкость электронная
 - в сверхпроводниках II 348, 349
 - — низкотемпературная II 360, 361
 - — при сверхпроводящем переходе II 360, 361
 - — связь с критическим полем II 368
 - и плотность уровней I 61
 - кубический член I 68, 72, II 155
 - линейный член I 60—63, 72
 - — фононная поправка II 147 (с)
 - несостоятельность классической теории I 39
 - при постоянном объеме и при постоянной давлении I 62 (с)
 - сравнение с решеточной II 91, 155
 - теория в приближении свободных электронов I 56, 59—63
- Теплопроводность диэлектриков II 123—133
 - бесконечная в гармоническом приближении II 124
 - бесконечная в отсутствие процессов переброса II 131
 - и колебания решетки II 48
 - и процессы переброса II 129—133
 - предел Казимира II 133 (с)
 - при высоких температурах II 128, 129
 - при низких температурах II 129—133
 - сравнение с теплопроводностью металлов I 35, II 124 (с)
- Теплопроводность металлов I 36, 45—40
 - в модели Зоммерфельда I 66
 - в полуклассической модели I 254—257
 - в сверхпроводниках II 344, 345
 - сравнение с теплопроводностью диэлектриков I 35, II 124
 - формула Друде I 38
 - См. также* Закон Видемана — Франца
- Термодинамический потенциал Гиббса I 373
 - — — для сверхпроводника II 368
- Термодинамическое (тепловое) равновесие и столкновения I 22, 246
 - — — локальное I 22, 246
- Терромагнитные эффекты I 259 (с), 261
- Термоэлектрические эффекты I 39—41, 66, 257—260, 262
 - — в сверхпроводниках I 257, II 344, 345, 365 (с)
- Термоэлектрическое поле I 39
- Термоэлектродвижущая сила (термо-э. д. с.)
 - дифференциальная I 40, 257—259
 - в полуклассической модели I 257—259
 - в сверхпроводниках I 257, II 344, 345, 365 (с)

- в теории свободных электронов I 66
- и колебания решетки I 259
- и эффект Пельтье I 259, 260
- и эффект Томсона I 262
- недостаточность классической теории I 40
- Термоэлектронная эмиссия I 362—364
- Тетрагональная кристаллическая система I 123, 124, 135
- Типы носителей I 221, 222
- Типы решеток Бравэ
 - базоцентрированная ромбическая I 125
 - гранецентрированная кубическая I 81, 82
 - гранецентрированная ромбическая I 125
 - объемноцентрированная кубическая I 79—81
 - объемноцентрированная ромбическая I 125
 - простая гексагональная I 88, 126
 - простая кубическая I 78
 - простая моноклинная I 125
 - простая ромбическая I 125
 - простая тетрагональная I 123, 124
 - ромбоэдрическая (тригональная) I 126
 - триклинная I 126
 - центрированная моноклинная I 126
 - центрированная тетрагональная I 124
- Ток генерации II 219
 - — формулы II 225—230.
 - См. также* p — n-переход
- Ток насыщения
 - в p — n-переходе II 219—225
 - — при термоэлектронной эмиссии I 363
- Ток рекомбинации II 219
 - — связь с током генерации II 219.
 - См. также* p — n-переход
- Точечные группы *см.* Кристаллографические точечные группы
- Точечные дефекты II 234. *См. также* Дефекты в кристаллах
- Трехвалентные металлы I 300—304
- Тригональная кристаллическая система I 126, 135
- связь с гексагональной системой I 133 (с)
 - с кубической системой I 126
- Тригональная решетка Бравэ *см.* Ромбоэдрическая решетка Бравэ
- Триклинная кристаллическая система I 126
- Триклинная решетка Бравэ I 126
- Триpletное спаривание в жидком He⁸ II 356 (с)
- Триpletные состояния II 289

Трубка Ландау I 273, 274

Туннелирование

из нормального металла в сверхпроводник II 349

— — — и энергетическая щель II 349

между сверхпроводниками нормальное II 366

эффекты Джозефсона II 365—368

электрона в решетке I 190

Увлечение фононов II 153, 154

Угловой момент, способ обозначения II 262

Угол Холла I 31

— — в веществах с открытыми орбитами I 241

Упаковочный множитель I 94

Упругое рассеяние и закон Видемана — Франца II 322, 323

Уравнение Больцмана I 318—328

вариационный принцип I 327, 328

и законы сохранения I 327

обоснование приближения времени релаксации для изотропного упругого

рассеяния на примесях I 324—326

решение в приближении времени релаксации I 319, 320

См. также Приближение времени релаксации

Уравнение Лондонов II 351—353

для пластины II 368

и теория Гинзбурга — Ландау II 363

Уравнение Ричардсона — Дашмена I 363

Уравнение состояния диэлектриков II 117—122

— — — и зависимость частоты нормальных колебаний от объема II 117—

121

Уравнения Максвелла в свободном пространстве I 32

— — макроскопические в электростатическом случае II 157—162

Уравнения Хартри I 330

— — вывод из вариационного принципа II 331-351.

См. также Периодический потенциал

Уравнения Хартри — Фока I 343, 344

для свободных электронов I 333—337

и волны зарядовой плотности II 299

и восприимчивость Паули II 285

и «глубина зоны» в приближении свободных электронов I 335

и магнетизм свободных электронов I 334, 335

и теплоемкость I 336

и эффективная масса I 352

одноэлектронные уровни I 349, 350

приближение, использующее одноэлектронный потенциал I 336

Уровень Ферми в полупроводниках II 195 (с).

См. также Химический потенциал
 Уровни Ландау для свободных электронов II 270, 271
 Условие дифракции рентгеновских лучей
 формулировка Брэгга I 105, 106
 — Лауэ I 106—108
 — — и обратная решетка I 107
 — — эквивалентность формулировке Брэгга I 108, 109
 Условная элементарная ячейка I 84, 85
 — — — для гранецентрированной и объемноцентрированной решеток Браве I 87
 «Усы» II 254
 Фазовое пространство I 225
 Фазовый сдвиг I 154
 Фактор Дебая — Валлера II 114, 384
 g-фактор Ланде II 270, 388
 — электронный I 275, II 262
 Ферми-газ *см.* Приближение свободных электронов
 Фермиевское (контактное, сверхтонкое) взаимодействие II 281
 Ферромагнетизм II 310, 311
 восприимчивость II 326 (с)
 критическая температура (температура Кюри) II 311, 314
 отличие от ферромагнетизма II 310, 311, 326 (с)
 теория молекулярного поля II 338
 Ферромагнетизм II 286, 309—311
 восприимчивость II 315, 325, 326, 332, 333
 в газе свободных электронов I 297—299
 в зонных теориях II 299 (с)
 в модели Гейзенберга II 316—323
 гистерезис II 335
 домены II 333—336
 и дипольное взаимодействие II 288, 333—337
 коэрцитивная сила II 335, 336
 критическая температура (температура Кюри) II 286 (с), 311, 314
 критические показатели степени II 316 (с)
 направления легкого и трудного намагничивания II 335 (с)
 отличие от ферромагнетизма II 310, 311, 326 (с)
 процесс намагничивания II 335, 336
 спиновые волны II 318—323
 спонтанная намагниченность при низких температурах II 320—322
 теория молекулярного поля II 329—332
 энергия анизотропии I 335, 336
См. также Магнитное взаимодействие; Магнитное упорядочение;
 Спонтанная намагниченность

Флуктуационно-дипольные (вандерваальсовские) силы II 21, 22

в ионных кристаллах II 33

и потенциал Ленварда-Джонса II 28, 29

происхождение II 24, 25

Флюксон II 364

Фононы

акустические II 64, 66, 70

взаимодействие с электронами II 145—154

в ионных кристаллах II 157, 170—173

в металлах II 138—156

волновые пакеты II 124

второй звук II 133—135

времена жизни II 104

дебаевская модель спектра II 85—89, 92, 93

и восприимчивость Паули II 280 (с)

и диэлектрическая проницаемость металлов II 141—144

и запрещенная зона в полупроводниках II 189

и концентрация вакансий II 235, 236, 256

и межзонные переходы I 294

и оптические свойства полупроводников II 189, 190

и плотность тепловой энергии II 81

и рассеяние нейтронов II 104 (с)

и сверхпроводимость II 353, 354

и тепловое расширение II 117—122

и теплоемкость II 81—91

и теплопроводность II 123—133

и ширина линий центров окраски II 242

и электросопротивление II 149—154

и эффективная масса электрона II 145—147, 155, 156

как квантованные нормальные моды II 80

квазиимпульс II 99, 100, 375—380

квантовомеханическое описание II 371—374

краткий обзор основных физических эффектов II 46—49

нормальные процессы II 129

операторы рождения и уничтожения

— — — — для решетки Бравэ II 372

— — — — для решетки с базисом II 373

определение спектра с помощью рассеяния нейтронов II 98—104, 383, 384

— — — — рентгеновских лучей II 385, 386

— — — — - света II 108—111

оптические II 64, 65, 70—80

особенности ван Хофа II 92, 93

особенности Кона II 14

плотность уровней II 92—94
 поляризация II 68—71
 процессы бесфононные II 100, 384
 — 1-фононные II 101, 102
 — 2-фононные II 103, 104
 — n-фононные II 387
 процессы переброса II 129—133
 рождение, уничтожение и рассеяние II 125, 126
 смещения и импульсы ионов, выраженные через операторы рождения и уничтожения II 372, 373
 сравнение с классическим газом II 128 (с), 131 (с), 134, 135
 сравнение с фотонами II 80, 94, 95
 среднее число в термодинамическом равновесии II 81
 столкновения II 126
 числа заполнения II 99 (с)
 эйнштейновская модель спектра II 89—91, 93
 энергия, сравнение с энергией рентгеновских лучей II 108
См. также Ангармонические члены; Гармоническое приближение; Колебания решетки; Модель Дебая; Поляризация; Процессы переброса; Электрон-фононное взаимодействие
 Формула Лоренца — Лоренца II 166 (с)
 Форм-фактор атомный I 116, 117
 Фотоны
 соотношение между энергией и импульсом II 97, 98
 сравнение нейтронами II 98
 — с фононами II 80, 94, 95
 Фотопроводимость 1,11 186
 Фотоэлектрический эффект
 и измерение работы выхода I 362
 и поверхности твердых тел I 354
 и приближение независимых электронов I 345 (с)
 Функции Ванье I 192, 193
 область применения I 193
 соотношения ортогональности I 194
 Функция Бриллюэна 41 271
 Функция Ланжевена II 183
 Функция распределения
 Бозе—Эйнштейна II 82
 Максвелла — Больцмана I 43 — 45
 неравновесная электронов I 245
 — — вычисление в приближении времени релаксации I 247 — 251
 — — линеаризация I 250
 равновесная электронов I 43—46

скорость изменения за счет столкновений I 317, 318
 — — — — в приближении времени релаксации I 317, 318
 Ферми—Дирака I 43, 45, 54—56
 фононов II 81
См. также: Приближение времени релаксации; Распределение Ферми — Дирака; Уравнение Больцмана
 Функция Ферми I 56. *См. также* Распределение Ферми — Дирака
 f-функция I 349
 Фурье-образ
 кулоновского взаимодействия I 333, 351, 352
 формулы обращения I 376—378
 экранированного кулоновского взаимодействия I 341 3351, 352
 Химический потенциал
 в собственных полупроводниках II 197, 198
 и энергия Ферми I 56, 60, II 195 (с)
 квазихимический потенциал II 232
 локальный I 246 (с)
 — в переменном электрическом поле I 261
 температурная зависимость в металлах II 232
 термодинамическое рассмотрение I 373
 электронного газа при нулевой температуре I 56
 электрохимический потенциал I 258 (с), II 213—215
 Химический сдвиг II 281
 Центрированная моноклинная решетка Бравэ I 125
 Центрированная тетрагональная решетка Бравэ I 123, 124
 Центры окраски II 239—243
 F-центр II 241
 — простая модель II 257, 258
 F_A-центр II ;243
 H-центр II 241
 M-центр II 241
 R-центр II 241
 V_K-центр II 242
 ширина линии оптического поглощения II 242
 Циклотронная масса I 236, 243
 в металлах I 278
 в полупроводниках II 193
 См. также Эффективная масса
 Циклотронная частота I 31
 в полупроводниках II 193
 численные формулы I 31, 372
 Циклотронный резонанс
 в металлах I 278—280

в полупроводниках I 278 (с), II 193, 194
Четырехвалентные металлы I 304
Число Авогадро I 19, 63
Число Лоренца I 35, 36
— — теоретическое значение I 66
См. также Закон Видемана — Франца
Ширина зоны
в методе сильной связи I 187
в одномерном случае I 155
для свободных электронов в приближении Хартри — Фока I 335
сравнение s- и d-зон I 306
Щелочно-галогидные соединения II 12—17
дебавская температура II 86
дефекты II 237, 238
диамагнитная восприимчивость II 264
диэлектрическая проницаемость II 176
зонная структура II 14
ионные радиусы II 15—17
когезионная энергия II 33, 34, 36
модуль всестороннего сжатия II 38
оптические моды II 170—174
параметры Грюнайзена I 122
поляризуемость II 168
постоянные решетки I 92, 93
проводимость II 238
распределение плотности заряда II 13
расстояние между ближайшими соседями II 38
центры окраски II 239—242
частоты оптических фононов II 176
Щелочноземельные металлы I 299
Щелочные металлы
атомные 280
параметры, отвечающие модели свободных электронов I 51
плотность и размер иона I 42—44
постоянные решетки I 82 конфигурации I 283
зонная структура и поверхность Ферми I 284—287
когезия II 40—44
концентрация электронов проводимости в модели свободных электронов I 20
коэффициенты Холла I 30, 287
модуль всестороннего сжатия I 53
оптические свойства I 33, 293—295
парамагнетизм Паули II

- потенциалы ионизации II 73
- прозрачность в ультрафиолетовой области I 33
- сопротивление I 24
- теплоемкость I 62
- теплопроводность I 36
- Экранирование I 337—344, II 142—145
 - в р — n-переходе II 231
 - в приближении Хартри — Фока I 343, 344, II 145—147
 - ион-ионного взаимодействия II 139
 - и ферромагнетизм электронного газа II 299
 - Линдхарда I 342, 343
 - перезэкранировка II 146
 - и сверхпроводимость II 353, 354
 - Томаса — Ферми I 340—342
 - экранированный кулоновский потенциал I 341
 - — — осцилляции I 343
- Экситоны II 244—247
 - Ваннье — Мотта II 247
 - Френкеля II 244
- Экстремальные орбиты
 - в циклотронном резонансе I 279
 - в эффекте де Гааза — ван Альфена I 267—270, 273
 - и магнетоакустический эффект I 277
 - и плотность уровней I 273
 - и эффект Гантмахера I 280, 281
- Электрическая индукция II 158, 165
- Электрический пробой см. Пробой электрический
- Электрическое поле локальное II 163—166
- Электрон блоховский см. блоховские электроны
- Электрон-ионное взаимодействие (статическое)
 - в модели Друде I 19, 20
 - и отрицательные энергии Ферми I 356 (с)
 - См. также Периодический потенциал
- Электронная плотность I 19
 - в ионных кристаллах II 13
 - в ковалентных кристаллах II 8
 - в металлах I 20
 - и классификация твердых тел II 5—11
- Электрон-нейтронное взаимодействие (магнитное) II 98 (с)
- Электронное сродство II 13 (с)
- Электронные уровни атомов, размывшиеся в зоны I 187
- Электронный газ I 17—22, 315 (с). См. также Приближение свободных электронов

- Электронный g-фактор II 261, 262
- Электрон-фононное взаимодействие II 145—154
 - и магнитная восприимчивость II 280 (с)
 - и одноэлектронная энергия II 145, 146
 - и сверхпроводимость II 353, 354
 - и электросопротивление II 149—154
 - и эффективная масса электрона II 146, 147
 - константа связи II 148, 149
- Электрон-электронное взаимодействие I 329, 352
 - в модели Друде I 19—21
 - в приближении Хартри I 330
 - в приближении Хартри — Фока I 332—337
 - и время жизни электрона I 346, 347
 - и магнитная структура II 286—307
 - и метод сильной связи I 191
 - и модель Хаббарда II 300
 - и парамагнетизм Паули II 284, 285
 - и периодический потенциал I 138, 195, 330, 331
 - и принцип Паули I 346—348
 - и рассеяние I 20, 21, 315, 345—348
 - и сверхпроводимость II 353—355
 - и теория ферми-жидкости I 344—351
 - и энергия основного состояния газа свободных электронов I 334
 - через фононы II 144, 145
 - См. также* Приближение независимых электронов; Теория ферми-жидкости; Уравнения Хартри — Фока, Экранирование
- Электроны атомного (ионного) остова I 18, 115
 - волновые функции I 197, 198
 - сравнение с валентными электронами I 197, 198
- Электроны валентные *см.* Валентные электроны
- Электроны проводимости I 18.
 - См. также* Блоховские электроны; Приближение независимых электронов; Приближение свободных электронов
- Электропроводность высокочастотная
 - в модели Друде I 30, 71
 - в полуклассической модели I 253
 - и диэлектрическая проницаемость I 390—393
- Электропроводность высокочастотная
 - и межзонные переходы I 254
 - квантовомеханический расчет I 253
 - нелокальная теория I 32
- Электропроводность статическая
 - анизотропия I 71, 251

- в неупорядоченных сплавах I 310
- в однородном магнитном поле I 260—262
- в полуклассической модели I 253
- в полупроводниках II 185, 190 и дырки I 252
- закон Блоха T^5 II 192
- идеальная, отличие от сверхпроводимости II 345, 352
- идеальных кристаллов I 218
- ионных кристаллов II 238, 239
- и запрещенная зона в собственных полупроводниках II 190
- и колебания решетки II 47, 48, 119—154
- и площадь поверхности Ферми I 261
- и примеси в полупроводниках II 186, 187
- температурная зависимость I 71, II 48, 152, 185
- Электросопротивление I 22, 23.
 - См. также* Электропроводность
- Электростатическое поле однородно поляризованной сферы II 182, 183
 - — решетки диполей II 1
- Электростатическое приближение II 171 (с), 172 (с), 175 (с)
- Электрохимический потенциал I 258
 - — в полупроводниках II 213, 214
- Элементарная ячейка *см.* Прimitивная ячейка; Условная элементарная ячейка
- Энергетическая зона I 147. *См. также* Запрещенная зона; Плотность уровней; Ширина зоны
- Энергетическая щель (в нормальных материалах) *см.* Запрещенная зона
- Энергетическая щель (в сверхпроводящих материалах) II 341
 - и затухание звука II 350, 351
 - измеренные значения II 359
 - и магнитные примеси II 341 (с)
 - и поглощение электромагнитной энергии II 349, 350
 - и туннелирование II 349
 - соотношение с T_c в теории БКШ II 358, 359
- Энергия анизотропии II 335, 336
- Энергия ионизации атомов щелочных металлов и водорода II 23
 - — меди, сравнение с калием I 290 (с)
- Энергия основного состояния газа свободных электронов I 334
- Энергия связи *см.* Когезионная энергия
- Энергия Ферми
 - блоховских электронов I 148
 - в полупроводниках I 149 (с)
 - в приближении свободных электронов I 49, 51
 - и химический потенциал I 56, 60, 195 (с)
 - отрицательные значения I 356
 - сравнение с дебаевской частотой II 155

См. также Химический потенциал

Энтропия

газа свободных электронов I 67

и незатухающие токи в сверхпроводниках II 345

льда II 24

поток I 254

производство II 254

спиновой системы II 276, 277

Эффект де Гааза — ван Альфена I 265—275

в благородных металлах I 290, 291

в переходных металлах I 308

в щелочных металлах I 284, 285

измерение I 265, 266

и неоднородность магнитного поля I 282

и плотность уровней I 273, 274

и рассеяние I 274, 275

квантование площади орбиты I 271—273

минимальный размер образца I 271 (с)

тепловое уширение I 274

Эффект Гантмахера I 280, 281

Эффект Зеебека I 39, 40, 257 (с)

— — отсутствие в сверхпроводниках I 251

Эффект Мейснера II 345, 346

и теория БКШ II 361, 362

и уравнение Лондонов II 353

См. также Критическое поле; Сверхпроводимость

Эффект Нернста I 259 (с)

Эффект Пельтье I 259

— — отсутствие в сверхпроводниках II 345, 365 (с)

Эффект Риги — Ледюка I 259 (с)

Эффект Силсби II 344

Эффект Томсона I 41, 259, 262

Эффект Холла I 27, 28

в алюминии I 30, 302

в двухзонной модели I 243

в компенсированных материалах I 244

в модели Друде I 27—31

в полупроводниках II 186

в сильных полях в рамках полуклассической модели I 237—241

и знак заряда носителей тока I 28, 29, 239

и концентрация носителей тока I 29, 239, 240

и трудности модели свободных электронов I 70

Эффект Шубникова — де Гааза I 265

Эффект Этингсгаузена I 259 (с)

Эффективная масса

в полуметаллах I 306 (с)

— приближении Хартри — Фока I 352

дырок I 231

и статическая электропроводность I 252

найденная по теплоемкости I 243

тензор I 232, 380, II 191 (с)

теорема I 380

фононный вклад II 145—147, 155, 156

циклотронная (в металлах) I 236, 243

— измерение I 278

Эффективное число магнетонов Бора II 272—274

Эффекты Джозефсона II 3(15—367

Эффекты пространственного заряда в термоэлектронной эмиссии I 363, 364

Ядерный магнитный резонанс II 281, 282

и антиферромагнетизм II 313, 314

и парамагнетизм Паули II 281, 282

Ячеечная волновая функция, сравнение с атомной I 200, 201

Ячейка *см.* Условная элементарная ячейка; Примитивная ячейка

Ячейка Вигнера — Зейтца I 85, 86

алгоритм построения I 86

в обратном пространстве *см.* Зона Бриллюэна первая

для г.ц.к. и о.ц.к. решеток Бравэ I 86, 94

НЕОДНОРОДНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

ПОЛУКЛАССИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ
НЕОДНОРОДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ
ПОЛЯ И КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ
В РАВНОВЕСНОМ p — n -ПЕРЕХОДЕ
ЭЛЕМЕНТАРНАЯ КАРТИНА

ВЫПРЯМЛЯЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ p — n -ПЕРЕХОДА
ДРЕЙФОВЫЕ И ДИФфуЗИОННЫЕ ТОКИ
ВРЕМЕНА СТОЛКНОВЕНИЙ И РЕКОМБИНАЦИИ
ПОЛЯ, КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ И ТОКИ
В НЕРАВНОВЕСНОМ p — n -ПЕРЕХОДЕ

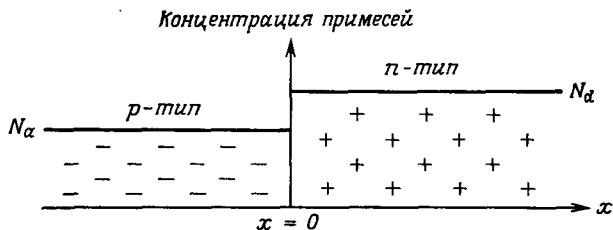
Когда слова «физика твердого тела» произносят любители музыки, то по сути дела они имеют в виду неоднородные полупроводники, и, строго говоря, именно эти слова должны украшать передние панели бесчисленных приемников и усилителей. Такое распространенное представление о физике твердого тела отражает тот факт, что наиболее широкое и яркое применение в технике она нашла благодаря своеобразным электронным свойствам полупроводниковых устройств. В этих устройствах используются полупроводниковые кристаллы, в которых специально создается неоднородное распределение концентрации донорных и акцепторных примесей. Мы не будем пытаться дать здесь описание огромного числа разнообразных полупроводниковых приборов, а остановимся только на важнейших физических принципах, на которых основана их работа. Этими принципами определяется распределение электронных и дырочных концентраций и токов в неоднородном полупроводнике как в отсутствие, так и при наличии приложенного электростатического потенциала.

Рассматриваемые нами неоднородные полупроводники представляют собой в идеальном случае монокристаллы, в которых локальная концентрация донорных и акцепторных примесей меняется от точки к точке. Один из способов приготовления таких кристаллов заключается в изменении концентрации примесей в расплаве по мере того, как из него медленно вытягивается растущий кристалл; при этом концентрация примесей меняется вдоль заданного пространственного направления. Необходимы тонкие методы выращивания кристаллов, поскольку обычно для эффективной работы устройств весьма существенно, чтобы в кристалле не происходило сильного увеличения рассеяния электронов на флуктуациях концентрации примесей.

Чтобы составить представление о физике неоднородных полупроводников, рассмотрим в качестве простейшего примера p — n -переход. Это полупроводниковый кристалл, в котором концентрация примесей изменяется только вдоль данного направления (принятого за ось x) в узкой области (вблизи $x = 0$). При отрицательных x в кристалле преобладают акцепторные примеси (т. е. он относится к p -типу), а при положительных x — донорные примеси (т. е. он относится к n -типу) (фиг. 29.1). Распределение концентраций доноров $N_d(x)$ и акцепторов $N_a(x)$ называется «профилем легирования». Термин «переход» исполь-

зуется как для обозначения устройства в целом, так и в более узком смысле — для обозначения переходной области вблизи $x = 0$, где профиль легирования неоднороден.

Как мы увидим ниже, неоднородное распределение примесей вызывает неоднородное распределение концентрации $n_c(x)$ электронов в зоне проводимости и концентрации $p_v(x)$ дырок в валентной зоне, что в свою очередь приводит к появлению неоднородного потенциала $\phi(x)$. Область, где указанные концентрации носителей неоднородны, называется «обедненным слоем» (или областью пространственного заряда). Как мы увидим ниже, обедненный слой



Фиг. 29.1. Распределение концентраций примесей вдоль $p-n$ -перехода в случае «резкого перехода», в котором донорные примеси доминируют при положительных x , а акцепторные — при отрицательных x .

Доноры обозначены знаками (+), а акцепторы — знаками (-), что указывает на знак их заряда, когда они ионизованы. Чтобы переход был резким, область вблизи $x = 0$, где меняются концентрации примесей, должна быть узкой по сравнению с обедненным слоем, в котором распределение заряда неоднородно. (На фиг. 29.3 изображены типичные кривые изменения концентраций носителей, наложенные на это распределение.)

может занимать область шириной примерно от 10^2 до 10^4 Å вокруг (обычно более узкой) переходной области, где меняется профиль легирования. Везде внутри обедненного слоя, кроме непосредственной окрестности его границ, полная концентрация носителей значительно ниже, чем в однородных областях, находящихся на большем расстоянии от переходной области. Существование обедненного слоя — одно из главнейших свойств $p-n$ -перехода. Одна из наших основных задач заключается в объяснении того, как такой слой образуется при изменении концентрации примесей и как изменяется его структура при наложении внешнего потенциала V .

Для простоты будем рассматривать только «резкие переходы», в которых переходная область столь узка, что изменения концентрации примесей¹⁾ могут быть представлены в виде скачков при $x = 0$:

$$\begin{aligned} N_d(x) &= \begin{cases} N_d, & x > 0, \\ 0, & x < 0, \end{cases} \\ N_a(x) &= \begin{cases} 0, & x > 0, \\ N_a, & x < 0. \end{cases} \end{aligned} \quad (29.1)$$

Скачкообразные переходы не только наиболее просты с точки зрения их описания, но и представляют наибольший практический интерес. Из проведенного ниже рассмотрения станет ясным, насколько узкой должна быть в действи-

¹⁾ Совершенно не обязательно, чтобы в области n -типа существовали только донорные примеси, а в области p -типа — только акцепторные. Достаточно, чтобы каждый из типов примесей был определяющим в своей области. В дальнейшем величину N_d можно рассматривать как избыток концентрации доноров по сравнению с концентрацией акцепторов, а N_a — как избыток акцепторов по сравнению с донорами.

тельности переходная область, чтобы условие (29.1) давало разумную модель реального $p - n$ -перехода. Мы найдем, что переход может считаться резким, если ширина переходной области в профиле легирования мала по сравнению с шириной обедненного слоя. В большинстве случаев это условие допускает существование переходных областей шириной 100 Å и более. Переход, который нельзя рассматривать как резкий, называют плавным переходом.

ПОЛУКЛАССИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Для вычисления отклика неоднородного полупроводника на приложенный внешний электростатический потенциал и даже для расчета распределения электрического заряда в отсутствие приложенного потенциала почти всегда используют полуклассическую модель, описанную в гл. 12. Когда потенциал $\phi(x)$ налагается на периодический потенциал кристалла, электроны n -й зоны можно рассматривать (в полуклассической модели) как классические частицы (т. е. волновые пакеты), описываемые гамильтонианом

$$H_n = \mathcal{E}_n(p/\hbar) - e\phi(x). \quad (29.2)$$

Такое рассмотрение имеет смысл, если потенциал $\phi(x)$ изменяется достаточно медленно. Вообще говоря, очень трудно ответить на вопрос, насколько медленным должно быть это изменение. По меньшей мере надо потребовать, чтобы изменение электростатической энергии $e\Delta\phi$ на расстояниях порядка постоянной решетки было мало по сравнению с шириной запрещенной зоны E_g , но вполне возможно, что условие должно быть даже более жестким¹⁾. В случае $p - n$ -перехода потенциал ϕ претерпевает изменения практически только в пределах обедненного слоя. В этом слое энергия $e\phi$ меняется примерно на E_g на расстоянии, которое обычно составляет несколько сотен ангстрем или более (так что поле в обедненном слое может достигать 10^6 В/м). Хотя при этом выполняется минимальное необходимое условие применимости полуклассической модели (изменение $e\phi$ на межатомном расстоянии составляет не более долей процента от E_g), изменение все же достаточно сильное и нельзя исключить возможной неадекватности полуклассического описания в обедненном слое. Поэтому не следует упускать из виду того обстоятельства, что поле в обедненном слое может оказаться достаточно сильным, чтобы вызвать туннелирование электронов с уровней валентной зоны на уровни зоны проводимости, приводя к проводимости, намного превышающей значение, предсказываемое полуклассической теорией.

Сделав это предупреждение, мы, однако, будем, как обычно, считать применимым полуклассическое описание, чтобы иметь возможность использовать его следствия. Прежде чем рассматривать полуклассическую теорию токов в $p - n$ -переходе, изучим случай термодинамического равновесия, когда внешние напряжения и токи отсутствуют.

РАВНОВЕСНЫЙ $p - n$ -ПЕРЕХОД

Определим концентрации носителей и электростатический потенциал $\phi(x)$, обусловленный неоднородным легированием. Предположим, что во всем материале выполняется условие невырожденности, и поэтому концентраций носителей в каждой точке x имеют максвелловскую форму, как и концентрации (28.12)

¹⁾ Грубое рассмотрение применительно к металлам см. в приложении К. Аналогичное исследование (столь же грубое) может быть проведено и для полупроводников.

в однородном случае. В неоднородном случае полуклассический вывод выражения для концентраций носителей в точке x в области перехода при наличии потенциала $\phi(x)$ сводится к повторению соответствующего вывода для однородного случая, однако при этом надо использовать полуклассическую формулу для одноэлектронной энергии (29.2), в которой каждый уровень сдвинут на $-e\phi(x)$. Используя выражение (28.3) для энергии $\xi(k)$, применимое при описании уровней вблизи минимума зоны проводимости или же максимума валентной зоны, мы видим, что в результате значения констант \mathcal{E}_c и \mathcal{E}_v изменяются просто на $-e\phi(x)$. Поэтому вместо выражений (28.12) для равновесных плотностей носителей в этом случае мы имеем более общие выражения:

$$\begin{aligned} n_c(x) &= N_c(T) \exp \left\{ -\frac{[\mathcal{E}_c - e\phi(x) - \mu]}{k_B T} \right\}, \\ p_v(x) &= P_v(T) \exp \left\{ -\frac{[\mu - \mathcal{E}_v + e\phi(x)]}{k_B T} \right\}. \end{aligned} \quad (29.3)$$

Потенциал $\phi(x)$ следует определять самосогласованным образом (с помощью уравнения Пуассона) как потенциал, возникающий при концентрациях носителей, описываемых выражениями (29.3). Рассмотрим эту задачу для частного случая (снова наиболее интересного в практическом отношении), когда по обе стороны от переходной области на большом расстоянии от нее преобладает примесная проводимость, а примеси полностью «ионизованы» (стр. 205–206). Таким образом, вдали от перехода в n -области образца концентрация электронов в зоне проводимости почти равна концентрации доноров N_d , а в p -области концентрация дырок в валентной зоне почти равна концентрации акцепторов N_a :

$$\begin{aligned} N_d &= n_c(\infty) = N_c(T) \exp \left\{ -\frac{[\mathcal{E}_c - e\phi(\infty) - \mu]}{k_B T} \right\}, \\ N_a &= p_v(-\infty) = P_v(T) \exp \left\{ -\frac{[\mu - \mathcal{E}_v + e\phi(-\infty)]}{k_B T} \right\}. \end{aligned} \quad (29.4)$$

Поскольку весь кристалл находится в состоянии термодинамического равновесия, химический потенциал одинаков во всех точках. В частности, в формулы (29.4) входит одно и то же значение μ . Отсюда непосредственно следует, что полное изменение потенциала на переходе описывается формулой¹⁾

$$e\phi(\infty) - e\phi(-\infty) = \mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v + k_B T \ln \left[\frac{N_d N_a}{N_c P_v} \right], \quad (29.5)$$

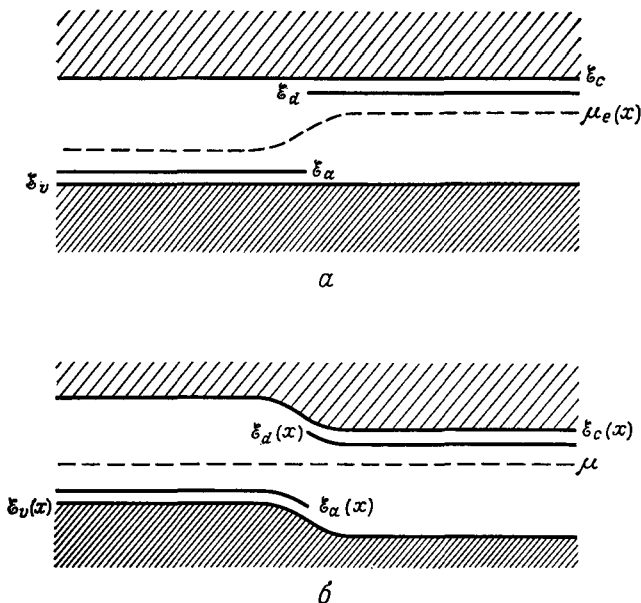
или

$$\boxed{e\Delta\phi = E_g + k_B T \ln \left[\frac{N_d N_a}{N_c P_v} \right]}. \quad (29.6)$$

Иногда полезен другой способ записи формул (29.3) и (29.6). Если ввести зависящий от пространственных координат «электрохимический потенциал»

$$\mu_e(x) = \mu + e\phi(x), \quad (29.7)$$

¹⁾ Для вывода соотношения (29.5) необходимо, чтобы соотношения (29.3) выполнялись только вдали от обедненного слоя, где потенциал ϕ изменяется медленно. Поэтому соотношение (29.5) оказывается справедливым, даже если полуклассическая модель неприменима в переходном слое.



Фиг. 29.2. Два эквивалентных способа описания влияния внутреннего потенциала $\phi(x)$ на концентрацию электронов и дырок в $p-n$ -переходе.

a — изменение электрохимического потенциала $\mu_e(x) = \mu + e\phi(x)$ вдоль $p-n$ -перехода. Концентрации носителей в любой точке x имеют такую же величину, как в однородном полупроводнике, который характеризуется фиксированными значениями энергий зон и примесных уровней \mathcal{E}_c , \mathcal{E}_v , \mathcal{E}_d и \mathcal{E}_a и химическим потенциалом $\mu_e(x)$.

б — здесь величина $\mathcal{E}_c(x) = \mathcal{E}_c - e\phi(x)$ представляет собой энергию локализованного вблизи x электронного волнового пакета, образованного из уровней, ближайших к дну зоны проводимости; аналогично определяется величина $\mathcal{E}_v(x)$. Энергии локальных примесных уровней имеют значения $\mathcal{E}_d(x) = \mathcal{E}_d - e\phi(x)$ и $\mathcal{E}_a(x) = \mathcal{E}_a - e\phi(x)$. Показан также химический потенциал (имеющий постоянное значение). Концентрации носителей в любой точке x имеют такую же величину, как в однородном полупроводнике, характеризуемом значениями энергий зон и примесных уровней, равными $\mathcal{E}_c(x)$, $\mathcal{E}_d(x)$, $\mathcal{E}_a(x)$ и $\mathcal{E}_v(x)$ при фиксированном химическом потенциале μ .

то можно записать выражения для концентраций носителей (29.3) в виде

$$\begin{aligned} n_c(x) &= N_c(T) \exp \left\{ -\frac{[\mathcal{E}_c - \mu_e(x)]}{k_B T} \right\}, \\ p_v(x) &= P_v(T) \exp \left\{ -\frac{[\mu_e(x) - \mathcal{E}_v]}{k_B T} \right\}. \end{aligned} \quad (29.8)$$

Выражения (29.8) имеют в точности такой же вид, как и выражения (28.12) для однородных полупроводников, за исключением того, что постоянный химический потенциал μ заменяется на электрохимический потенциал $\mu_e(x)$. Таким образом, величина $\mu_e(\infty)$ представляет собой химический потенциал однородного кристалла n -типа, обладающего такими же свойствами, как и неоднородный кристалл в n -области вдали от перехода, а $\mu_e(-\infty)$ — химический потенциал однородного кристалла p -типа, аналогичного p -области неоднородного кристалла вдали от перехода. Соотношение (29.6) можно записать эквивалентным образом ¹⁾:

$$e \Delta \phi = \mu_e(\infty) - \mu_e(-\infty). \quad (29.9)$$

¹⁾ Это непосредственно следует из соотношения (29.7). Соотношение (29.9) иногда формулируют как правило, согласно которому полное изменение потенциала таково, чтобы уровни Ферми совпадали на обоих концах перехода. Такая формулировка, очевидно, основывается на представлении, которому соответствует фиг. 29.2, б.

На фиг. 29.2, а электрохимический потенциал представлен в зависимости от координаты вдоль p — n -перехода. Мы предположили (ниже это будет показано), что ϕ изменяется монотонно по мере перехода от одного конца к другому. На фиг. 29.2, б та же информация представлена другим способом. Здесь принято, что потенциал ϕ , определяющий координатную зависимость в выражении (29.3), изменяет величину \mathcal{E}_c (или \mathcal{E}_v), а не μ . В любом случае смысл этих диаграмм заключается в том, что в каждой конкретной точке x вдоль перехода концентрация носителей имеет такую же величину, как и в куске однородного материала с концентрацией примесей, равной тому значению, которое она имеет в точке x , и с химическим потенциалом, положение которого по отношению к краям зоны можно определить, рассматривая вертикальное сечение диаграммы в точке x .

Соотношение (29.6) [или его эквивалентная форма (29.9)] представляет собой граничное условие для дифференциального уравнения, определяющего потенциал $\phi(x)$. Это дифференциальное уравнение есть просто уравнение Пуассона ¹⁾

$$-\nabla^2 \phi = -\frac{d^2 \phi}{dx^2} = \frac{4\pi \rho(x)}{\epsilon}, \quad (29.10)$$

которое связывает потенциал $\phi(x)$ с создающим его распределением заряда $\rho(x)$. Чтобы выразить $\rho(x)$ через ϕ и получить замкнутое уравнение, отметим вначале, что если (согласно нашему предположению) примеси полностью ионизованы вдали от перехода, то они полностью ионизованы и при всех x ²⁾. Следовательно, плотность заряда, обусловленная примесями и носителями, равна ³⁾

$$\rho(x) = e[N_d(x) - N_a(x) - n_c(x) + p_v(x)]. \quad (29.11)$$

Подставляя выражения (29.3) и (29.1) для концентраций носителей и примесей в формулу (29.11) для плотности заряда, а затем результат в уравнение Пуассона, получаем нелинейное дифференциальное уравнение для $\phi(x)$, для точного решения которого обычно приходится применять численные методы ⁴⁾. Однако можно получить вполне разумное описание потенциала $\phi(x)$, используя тот факт, что полное изменение $e\phi$ имеет порядок $E_g \gg k_B T$. Значение этого факта легко понять, если объединить формулы (29.3) и (29.4), записав

$$\begin{aligned} n_c(x) &= N_d e^{-[\phi(\infty) - \phi(x)]/k_B T}, \\ p_v(x) &= N_a e^{-[\phi(x) - \phi(-\infty)]/k_B T}. \end{aligned} \quad (29.12)$$

Предположим, что изменение ϕ происходит внутри области $-d_p \leq x \leq d_n$. Вне этой области ϕ достигает своего асимптотического значения, и, следова-

¹⁾ Здесь ϵ — статическая диэлектрическая проницаемость полупроводника. Использование макроскопического уравнения возможно потому, что ϕ меняется на расстоянии порядка ширины обедненного слоя, которая велика по сравнению с межатомным расстоянием.

²⁾ Если потенциал ϕ (как показано ниже) изменяется монотонно, то это утверждение вытекает из того факта, что степень ионизации примеси увеличивается при удалении химического потенциала от примесного уровня. См. фиг. 29.2 и формулы (28.32) и (28.34).

³⁾ Концентрация дырок на больших расстояниях от перехода в n -области имеет, согласно закону действующих масс, очень малое значение $p_v(\infty) = n_i^2/N_d$. Однако, концентрация электронов превышает там N_d на ту же малую величину, так что выполняется равенство $n_c(\infty) - p_v(\infty) = N_d$. Если при вычислении полной плотности заряда пренебречь [как мы сделали в (29.4)] этой малой поправкой к n_c , то мы должны также пренебречь малой компенсирующей плотностью дырок на далеких расстояниях в n -области кристалла. Аналогичные замечания справедливы и для малых концентраций электронов в p -области. Эти концентрации неосновных носителей вносят пренебрежимо малый вклад в общий баланс зарядов. Однако, как мы увидим ниже, они играют важную роль в определении токов при наличии приложенного напряжения.

⁴⁾ Более подробно это уравнение исследуется в задаче 1.

тельно, $n_c = N_d$ в n -части, $p_v = N_a$ в p -части, а $\rho = 0$. Внутри указанной области, за исключением ближайшей окрестности ее границ, отклонение величины $e\phi$ от асимптотического значения во много раз превосходит $k_B T$, поэтому $n_c \ll N_d$, $p_v \ll N_a$. Таким образом, за исключением окрестности точек $x = -d_p$ и $x = d_n$, плотность заряда в области между $-d_p$ и d_n достаточно точно описывается формулой $\rho(x) = e[N_d(x) - N_a(x)]$. При этом в указанной области концентрация носителей очень мала, так что они не могут нейтрализовать заряды «ионизованных» примесей. Точки $x = -d_p$ и $x = d_n$ определяют, следовательно, границы обедненного слоя.

Объединяя полученные выше результаты и используя формулу (29.1) для концентраций примесей, получаем, что для всех x , кроме значений, немного превышающих $-d_p$ или немного меньших d_n , уравнение Пуассона можно вполне аппроксимировать уравнением

$$\phi''(x) = \begin{cases} 0, & x > d_n, \\ -\frac{4\pi e N_d}{\varepsilon}, & d_n > x > 0, \\ \frac{4\pi e N_a}{\varepsilon}, & 0 > x > -d_p, \\ 0, & -d_p > x. \end{cases} \quad (29.13)$$

Непосредственным интегрированием получаем отсюда

$$\phi(x) = \begin{cases} \phi(\infty), & x > d_n, \\ \phi(\infty) - \left(\frac{2\pi e N_d}{\varepsilon}\right)(x - d_n)^2, & d_n > x > 0, \\ \phi(-\infty) + \left(\frac{2\pi e N_a}{\varepsilon}\right)(x + d_p)^2, & 0 > x > -d_p, \\ \phi(-\infty), & x < -d_p. \end{cases} \quad (29.14)$$

Решение (29.14) удовлетворяет граничным условиям (непрерывность потенциала ϕ и его первой производной) при $x = -d_p$ и $x = d_n$. Потребовав выполнения этих условий и при $x = 0$, можно получить два дополнительных равенства, которые определяют размеры d_n и d_p . Из непрерывности производной ϕ' при $x = 0$ следует равенство

$$N_d d_n = N_a d_p; \quad (29.15)$$

т. е. как раз условие того, что избыточный положительный заряд в n -области перехода равен избыточному отрицательному заряду в p -области. Из непрерывности потенциала ϕ при $x = 0$ следует условие

$$\left(\frac{2\pi e}{\varepsilon}\right)(N_d d_n^2 + N_a d_p^2) = \phi(\infty) - \phi(-\infty) = \Delta\phi. \quad (29.16)$$

Вместе с (29.15) оно определяет расстояния d_n и d_p :

$$d_{n,p} = \left\{ \frac{(N_d/N_a)^{\pm 1} \varepsilon \Delta\phi}{(N_d + N_a) 2\pi e} \right\}^{1/2}. \quad (29.17)$$

Чтобы оценить значения этих величин, мы можем записать (29.17) в форме, более удобной для численных расчетов:

$$d_{n,p} = 33 \left\{ \frac{(N_a/N_d)^{\pm 1}}{10^{-18}(N_d + N_a)} [\varepsilon e \Delta\phi]_{\text{эВ}} \right\}^{1/2} \text{Å}. \quad (29.18)$$

Величина $\varepsilon e \Delta\phi$ имеет обычно порядок 1 эВ, и, поскольку типичные концентрации примесей составляют от 10^{14} до 10^{18} атомов в 1 см^3 , размеры d_n и d_p ,

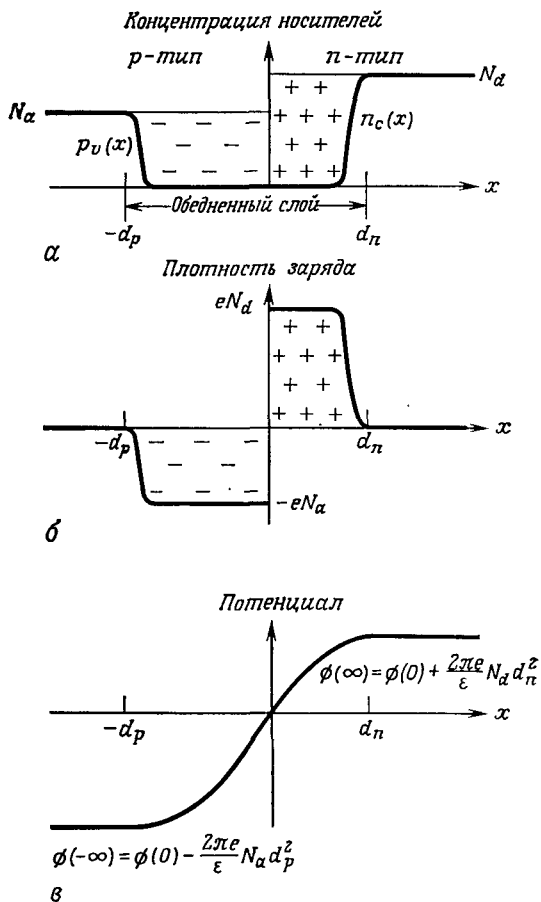
определяющие ширину обедненного слоя, как правило, лежат в пределах от 10^4 до 10^2 Å. Поле внутри обедненного слоя имеет порядок $\Delta\phi/(d_n + d_p)$, и, следовательно, для указанных значений d оно имеет величину от 10^5 до 10^7 В/м, если ширина запрещенной зоны равна 0,1 эВ.

Получающаяся в результате схема обедненного слоя представлена на фиг. 29.3. Потенциал ϕ , как указывалось выше, изменяется в слое монотонно. Везде внутри слоя, за исключением его границ, концентрации носителей пренебрежимо малы по сравнению с концентрациями примесей, поэтому плотность заряда обусловлена ионизованными примесями. Вне обедненного слоя концентрации примесей и носителей сбалансированы, и плотность заряда равна нулю.

Механизм возникновения области с резко уменьшенной концентрацией носителей относительно прост. Предположим, что в начальный момент мы сумели задать такие концентрации носителей, чтобы в каждой точке выполнялось условие электронейтральности. Подобная конфигурация не может оставаться неизменной, так как электроны начнут диффундировать из n -области (где их концентрация высока) в p -область (где их концентрация очень мала), а дырки — диффундировать в противоположном направлении. Диффузия будет сопровождаться переносом заряда, что приведет в результате к возникновению электрического поля, препятствующего диффузионным токам. В конце концов будет достигнута равновесная конфигурация, в которой действие поля на токи в точности компенсирует эффекты, обусловленные диффузией. Поскольку носители весьма подвижны, в равновесной конфигурации концентрации носителей очень малы там, где поле имеет заметную величину. Именно такое положение дел и отражено на фиг. 29.3.

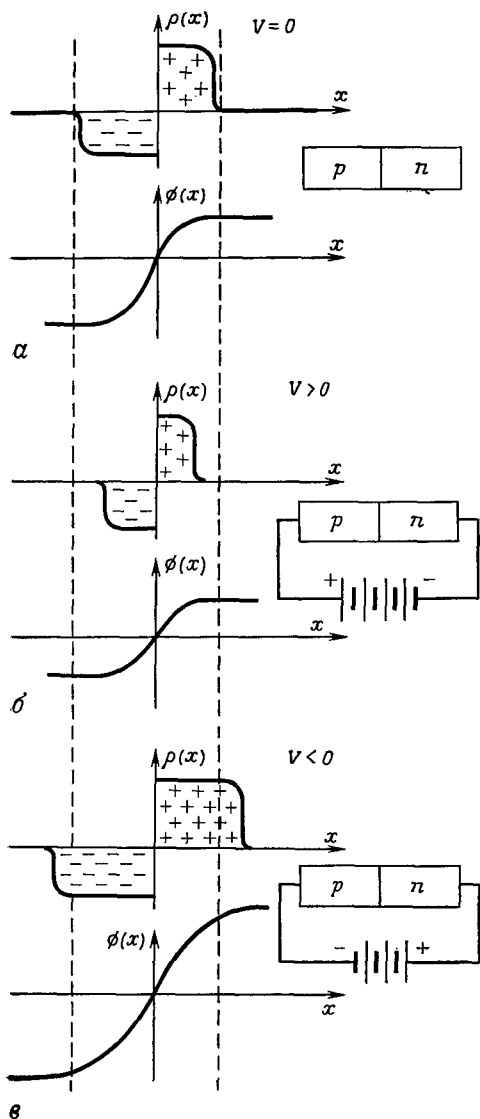
ЭЛЕМЕНТАРНОЕ РАССМОТРЕНИЕ ВЫПРЯМЛЯЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ $p - n$ -ПЕРЕХОДА

Рассмотрим теперь поведение $p - n$ -перехода, когда к нему приложено внешнее напряжение V . Будем считать напряжение V положительным, если оно увеличивает потенциал в p -области и уменьшает его в n -области. Как мы



Фиг. 29.3. Концентрации носителей (а), плотность заряда (б), потенциал $\phi(x)$ (в), представленные в зависимости от положения точки относительно резкого $p - n$ -перехода.

В анализе, проведенном в тексте, мы приближенно принимали, что концентрации носителей и плотность заряда имеют постоянную величину всюду, кроме точек $x = -d_p$ и $x = d_n$, где они испытывают скачки. Более точное рассмотрение (см. задачу 1) показывает, что эти величины испытывают резкие изменения внутри области, отношение ширины которой к полной ширине обедненного слоя имеет порядок $(k_B T / E_g)^{1/2}$. Типичная ширина обедненного слоя составляет $10^2 - 10^4$ Å.



Фиг. 29.4. Плотность заряда ρ и потенциал ϕ в обедненном слое в отсутствие смещающего напряжения (а); при $V > 0$ (прямое смещающее напряжение на переходе) (б); при $V < 0$ (обратное смещающее напряжение) (в).

Границы обедненного слоя, расположенные при $V = 0$ в точках $x = d_n$ и $x = -d_p$, изображены штриховыми линиями. Ширина обедненного слоя и величина изменения потенциала ϕ уменьшаются при прямом и увеличиваются при обратном смещающем напряжении.

видели ранее, вокруг той точки, в которой легирование p -типа переходит в легирование n -типа, при $V=0$ существует обедненный слой шириной примерно $10^2 - 10^4 \text{ \AA}$, где концентрация носителей значительно меньше, чем в однородных областях, расположенных дальше. Поскольку концентрация носителей в обедненном слое значительно меньше, чем в однородных областях, он обладает гораздо более высоким сопротивлением, а всю систему можно рассматривать как цепь с последовательно соединенными сопротивлениями, в которой относительно большое сопротивление помещено между двумя малыми (сэндвич). Если к такой цепи приложено напряжение V , то почти все падение напряжения приходится на область с высоким сопротивлением. Поэтому даже при наличии внешнего напряжения V потенциал $\phi(x)$ будет меняться заметным образом только в обедненном слое. При $V = 0$ мы нашли, что увеличение потенциала $\phi(x)$ при переходе из p -области в n -область обедненного слоя [которое мы теперь обозначим как $(\Delta\phi)_0$] описывается формулой (29.6). Поэтому можно сделать вывод, что при $V \neq 0$ изменение потенциала в обедненном слое будет равно

$$\Delta\phi = (\Delta\phi)_0 - V. \quad (29.19)$$

Изменение разности потенциалов на обедненном слое связано с изменением размеров слоя. Величины d_n и d_p , т. е. размеры слоя в n - и p -области, определяются формулами (29.15) и (29.16). В эти формулы входит только полное изменение потенциала в слое; кроме того, при их выводе использовалось предположение, что концентрации носителей практически во всем слое значительно меньше, чем вне его. Мы покажем ниже, что это предположение остается верным и при $V \neq 0$, поэтому формула (29.17) для d_n и d_p остается правильной, если заменить $\Delta\phi$ на $(\Delta\phi)_0 - V$. Поскольку в соответствии с формулой (29.17) d_n и d_p меняются пропорционально $(\Delta\phi)^{1/2}$, можно сделать вывод, что при $V \neq 0$

$$d_{n,p}(V) = d_{n,p}(0) \left[1 - \frac{V}{(\Delta\phi)_0} \right]^{1/2}. \quad (29.20)$$

Поведение ϕ и ширины обедненного слоя показано на фиг. 29.4.

Чтобы вывести зависимость величины тока через $p-n$ -переход от внешнего смещающего напряжения V , мы должны рассмотреть отдельно электронные и дырочные токи. В дальнейшем будем обозначать символом J плотность потока частиц, а символом j — плотность электрического тока; тогда

$$j_e = -eJ_e, \quad j_h = eJ_h. \quad (29.21)$$

При $V = 0$ как J_e , так и J_h обращаются в нуль. Это означает, конечно, не отсутствие движения отдельных носителей через переход, а только то, что в обоих направлениях движутся равные количества электронов (или дырок). При $V \neq 0$ баланс нарушается. Рассмотрим, например, дырочный ток через обедненный слой. Он включает следующие две компоненты.

1. *Ток генерации*, т. е. дырочный ток, текущий из n -области в p -область перехода. Как видно из названия, этот ток обусловлен дырками, генерируемыми непосредственно в n -области обедненного слоя при тепловом возбуждении электронов с уровней валентной зоны. Хотя концентрация таких дырок (неосновных носителей) в n -области чрезвычайно мала по сравнению с концентрацией электронов (основных носителей), они играют важную роль в переносе тока через переход. Это происходит потому, что каждая дырка, попадающая в обедненный слой, тут же перебрасывается в p -область под действием сильного электрического поля, которое имеется внутри слоя. В результате величина возникающего тока генерации не зависит от значения изменения потенциала в обедненном слое, поскольку любая дырка, оказавшаяся в слое, перебрасывается из n -области в p -область¹⁾.

2. *Ток рекомбинации*, т. е. дырочный ток, текущий из p -области в n -область²⁾. Электрическое поле в обедненном слое препятствует этому току, и только те дырки, которые попадают на границу обедненного слоя, имея достаточную кинетическую энергию, чтобы преодолеть потенциальный барьер, вносят вклад в ток рекомбинации. Число таких дырок пропорционально $e^{-\Delta\phi/k_B T}$ и, следовательно³⁾,

$$J_h^{\text{rec}} \sim e^{-e[(\Delta\phi)_0 - V]/k_B T}. \quad (29.22)$$

В отличие от тока генерации ток рекомбинации чрезвычайно чувствителен к величине приложенного напряжения V . Мы можем сравнить величины этих двух токов, заметив, что при $V = 0$ суммарный ток через переход отсутствует:

$$J_h^{\text{rec}}|_{V=0} = J_h^{\text{gen}}. \quad (29.23)$$

Отсюда и из формулы (29.22) следует, что

$$J_h^{\text{rec}} = J_h^{\text{gen}} e^{eV/k_B T}. \quad (29.24)$$

¹⁾ Концентрация дырок, от которой зависит ток генерации, нечувствительна также к величине V , если величина eV мала по сравнению с E_g , так как, согласно закону действующих масс, эта концентрация полностью определяется концентрацией электронов. Последняя лишь немного отличается от значения N_c вне обедненной области, если значение eV мало по сравнению с E_g , как это видно из более подробного рассмотрения, проведенного ниже.

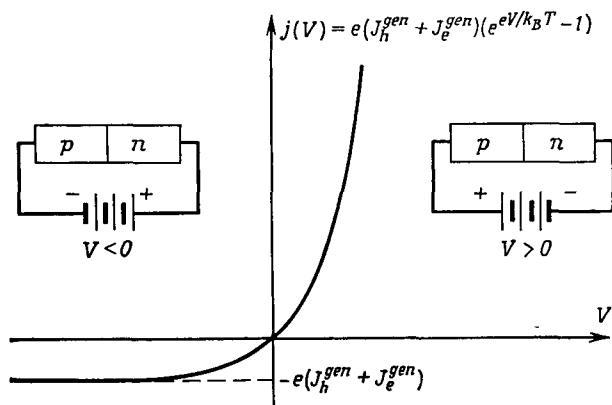
²⁾ Он назван так из-за судьбы дырок, попадающих в n -область перехода, где какой-нибудь из избыточных электронов в конце концов заполняет пустой уровень, каковым является дырка.

³⁾ Утверждая, что (29.22) описывает основную часть зависимости дырочного тока рекомбинации от V , мы предполагаем, что концентрация дырок вблизи границы p -области обедненного слоя только немного отличается от N_a . Как будет показано, и это предположение выполняется, если величина eV мала по сравнению с шириной запрещенной зоны E_g .

Полный дырочный ток, текущий из p -области в n -область, представляет собой разность между токами рекомбинации и генерации:

$$J_h = J_h^{\text{rec}} - J_h^{\text{gen}} = J_h^{\text{gen}} (e^{eV/k_B T} - 1). \quad (29.25)$$

Аналогичное рассмотрение применимо к компонентам электронного тока с тем только изменением, что токи генерации и рекомбинации электронов направлены противоположно соответствующим дырочным токам. Поскольку,



Фиг. 29.5. Зависимость тока через p — n -переход от приложенного напряжения V . Эта зависимость имеет место, когда величина eV мала по сравнению с шириной запрещенной зоны E_g . Ниже будет показано, что ток насыщения $(eJ_h^{\text{gen}} + eJ_e^{\text{gen}})$ изменяется с температурой как $e^{-E_g/k_B T}$.

однако, электроны имеют противоположный заряд, электрические токи генерации и рекомбинации электронов совпадают по направлению с электрическими токами генерации и рекомбинации дырок. Поэтому полная плотность электрического тока есть

$$j = e(J_h^{\text{gen}} + J_e^{\text{gen}})(e^{eV/k_B T} - 1). \quad (29.26)$$

Эта зависимость имеет весьма несимметричный вид, характерный для выпрямителей (фиг. 29.5).

ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ЧЕРТЫ НЕРАВНОВЕСНОГО СЛУЧАЯ

Рассмотрение, проведенное в предыдущем разделе, не дает возможности оценить величину $e(J_h^{\text{gen}} + J_e^{\text{gen}})$, входящую в формулу (29.26). Кроме того, в неравновесном случае ($V \neq 0$) локальные концентрации носителей, вообще говоря, не выражаются через локальный потенциал ϕ с помощью простых равновесных максвелловских соотношений (29.3). В такой ситуации требуется дополнительный анализ, чтобы построить столь же детальную картину концентраций носителей в окрестности переходной области, как и в равновесном случае.

При таком более детальном подходе разделение электронных и дырочных токов через переход на токи генерации и рекомбинации не дает особых преимуществ. Вместо этого запишем для каждой точки x (как вне, так и внутри

обедненного слоя) уравнения, связывающие полные электронные и дырочные токи $J_e(x)$ и $J_h(x)$, концентрации электронов и дырок $n_c(x)$ и $p_v(x)$ и потенциал $\phi(x)$ [или, что то же самое, электрическое поле, $E(x) = -d\phi(x)/dx$]. Мы получим пять уравнений, которые позволят в принципе определить эти пять величин. Такой метод представляет собой непосредственное обобщение подхода, который мы применяли при анализе равновесного случая ($V = 0$). При равновесии электронные и дырочные токи обращаются в нуль и имеются только три неизвестные величины; в этом случае используются три уравнения: уравнение Пуассона и два уравнения (29.3), связывающие при термодинамическом равновесии $n_c(x)$ и $p_v(x)$ с $\phi(x)$. Итак, можно считать, что неравновесная задача заключается в нахождении подходящих уравнений, заменяющих равновесные соотношения (29.3), когда $V \neq 0$ и существуют токи.

Отметим прежде всего, что при наличии электрического поля и градиента концентрации носителей плотность потока носителей можно представить в виде суммы двух членов, один из которых пропорционален полю (*дрейфовый ток*), а другой — градиенту концентрации (*диффузионный ток*):

$$\boxed{\begin{aligned} J_e &= -\mu_n n_c E - D_n \frac{dn_c}{dx}, \\ J_h &= \mu_p p_v E - D_p \frac{dp_v}{dx}. \end{aligned}} \quad (29.27)$$

Положительные ¹⁾ коэффициенты пропорциональности μ_n и μ_p , входящие в (29.27), называются соответственно *подвижностями* электронов и дырок. Мы ввели подвижности, а не записали дрейфовый ток через проводимость, чтобы выделить явно зависимость дрейфового тока от концентрации носителей. Если имеются только электроны, концентрация которых однородна, то $\sigma E = j = -eJ_e = e\mu_n nE$. Используя формулу Друде (1.6) для проводимости $\sigma = ne^2\tau/m$, находим

$$\mu_n = \frac{e\tau_n^{\text{coll}}}{m_n}, \quad (29.28)$$

и аналогично

$$\mu_p = \frac{e\tau_p^{\text{coll}}}{m_p}, \quad (29.29)$$

где m_n и m_p — соответствующие эффективные массы, а τ_n^{coll} и τ_p^{coll} — средние времена между столкновениями носителей ²⁾.

Положительные ³⁾ коэффициенты пропорциональности D_n и D_p , входящие в (29.27), называются *коэффициентами диффузии*. Они связаны с подвижностями

¹⁾ Знаки в (29.27) выбраны так, чтобы подвижности были положительны; дырочный дрейфовый ток направлен по полю, а электронный — против поля.

²⁾ В полупроводниках имеется еще одно характерное время, играющее фундаментальную роль, — *время рекомбинации* (см. ниже). Индекс «coll» (collision — столкновение) введен, чтобы отличить средние времена между столкновениями от времен рекомбинации.

³⁾ Они положительны, так как диффузионный ток направлен из области высокой в область низкой концентрации носителей. При нулевом поле соотношения (29.27) иногда называют законом Фика.

соотношениями Эйнштейна ¹⁾):

$$\mu_n = \frac{eD_n}{k_B T}, \quad \mu_p = \frac{eD_p}{k_B T}. \quad (29.30)$$

Соотношения Эйнштейна следуют непосредственно из того факта, что при термодинамическом равновесии электронные и дырочные токи должны обращаться в нуль. Только если подвижности и коэффициенты диффузии удовлетворяют равенствам (29.30), токи, определяемые формулами (29.27), обратятся в нуль при равновесных значениях концентраций носителей (29.3) ²⁾ [что легко проверить прямой подстановкой (29.3) в (29.27)].

Соотношения (29.27), выражающие токи через поля и градиенты концентраций, и формулы (29.28) — (29.30) для подвижностей и коэффициентов диффузии можно получить также непосредственно при помощи простого кинетического рассмотрения типа использованного в гл. 1 (см. задачу 2).

Отметим, что при термодинамическом равновесии соотношения (29.27) и условия $J_e = J_h = 0$ содержат всю информацию, необходимую для определения концентраций носителей, поскольку в отсутствие токов мы можем проинтегрировать уравнения (29.27) и (с помощью соотношений Эйнштейна) независимым образом вывести выражения для равновесных концентраций (29.3). При $V \neq 0$ и наличии токов необходимы еще уравнения, которые можно рассматривать как обобщение на неравновесный случай равновесного условия отсутствия токов. Если бы число носителей сохранялось, то необходимое обобщение свелось бы просто к уравнениям непрерывности

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_c}{\partial t} &= -\frac{\partial J_e}{\partial x}, \\ \frac{\partial p_v}{\partial t} &= -\frac{\partial J_h}{\partial x}. \end{aligned} \quad (29.31)$$

Эти уравнения отражают тот факт, что изменение числа носителей в некоторой области полностью определяется скоростью, с которой носители втекают в эту область и вытекают из нее. Однако число носителей не сохраняется. Электроны зоны проводимости и дырки валентной зоны могут *генерироваться* в результате теплового возбуждения электронов с уровней в валентной зоне. Помимо этого, электрон зоны проводимости может *рекомбинировать* с дыркой валентной зоны (т. е. электрон может занять пустой уровень, который и является дыркой), что приводит к исчезновению обоих носителей. В уравнения непрерывности следует добавить члены, описывающие все процессы, которые изменяют число частиц в выделенной области:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_c}{\partial t} &= \left(\frac{dn_c}{dt} \right)_{g-r} - \frac{\partial J_e}{\partial x}, \\ \frac{\partial p_v}{\partial t} &= \left(\frac{dp_v}{dt} \right)_{g-r} - \frac{\partial J_h}{\partial x}. \end{aligned} \quad (29.32)$$

Чтобы определить вид производных $(dn_c/dt)_{g-r}$ и $(dp_v/dt)_{g-r}$, отметим, что, когда концентрации носителей отклоняются от равновесных значений, генерация и рекомбинация ведут к восстановлению термодинамического равновесия. В областях, где n_c и p_v превышают равновесные значения, рекомбинация происходит быстрее, чем генерация, приводя к уменьшению концентрации носителей;

¹⁾ Соотношения Эйнштейна имеют весьма общий характер; они возникают при рассмотрении любых заряженных частиц, подчиняющихся статистике Максвелла — Больцмана, например ионов в электролитах.

²⁾ Обобщение соотношений (29.30) на вырожденный случай дано в задаче 3.

там же, где носителей меньше, чем нужно, генерация превышает рекомбинацию, приводя к росту концентрации носителей. В простейших моделях эти процессы описываются временами жизни электронов и дырок ¹⁾, τ_n и τ_p . Скорость изменения концентрации носителей каждого типа при рекомбинации и генерации пропорциональна отклонению ее от значения, определяемого концентрацией носителей другого типа и законом действующих масс (28.24).

$$\begin{aligned} \left(\frac{dn_c}{dt} \right)_{g-r} &= - \frac{(n_c - n_c^0)}{\tau_n}, \\ \left(\frac{dp_p}{dt} \right)_{g-r} &= - \frac{(p_p - p_p^0)}{\tau_p}, \end{aligned} \quad (29.33)$$

где $n_c^0 = n_i^2/p_p$ и $p_p^0 = n_i^2/n_c$.

Чтобы понять смысл этих уравнений, отметим, что, например, первое из них описывает изменение концентрации электронов, обусловленное генерацией и рекомбинацией, за бесконечно малый промежуток времени dt :

$$n_c(t+dt) = \left(1 - \frac{dt}{\tau_n}\right) n_c(t) + \left(\frac{dt}{\tau_n}\right) n_c^0. \quad (29.34)$$

Первый член в правой части уравнения (29.34) описывает уничтожение $(dt/\tau_n) \times n_c(t)$ электронов при рекомбинации; таким образом, величина τ_n представляет собой среднее время жизни электрона до рекомбинации. Второй член в правой части описывает рождение n_c^0/τ_n электронов в единице объема за единицу времени, обусловленное тепловой генерацией. Заметим, что концентрации носителей, согласно уравнениям (29.33), как и должно быть, уменьшаются, если они превышают равновесные, и увеличиваются, если они меньше равновесных, и остаются неизменными, если они имеют равновесное значение.

Времена жизни τ_n и τ_p обычно значительно больше времени между столкновениями для электронов и дырок τ_n^{coll} и τ_p^{coll} , так как рекомбинация (или генерация) электрона и дырки связана с межзонными переходами (при генерации электрон переходит из валентной зоны в зону проводимости, а при рекомбинации — из зоны проводимости в валентную зону). Обычные столкновения, которые сохраняют число носителей, приводят к внутризонным переходам. В соответствии с этим времена жизни обычно лежат в интервале 10^{-3} — 10^{-8} с, а времена между столкновениями практически имеют такую же величину, как в металлах, т. е. 10^{-12} или 10^{-13} с.

В присутствии статического внешнего потенциала p - n -переход, не будучи в термодинамическом равновесии, находится тем не менее в стационарном состоянии, т. е. концентрации носителей не меняются со временем, $dn_c/dt = dp_p/dt = 0$. Используя этот факт и формулы (29.33) для скоростей изменения числа носителей за счет генерации и рекомбинации, находим из уравнений непрерывности (29.32)

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{dJ_e}{dx} + \frac{n_c - n_c^0}{\tau_n} &= 0, \\ \frac{dJ_h}{dx} + \frac{p_p - p_p^0}{\tau_p} &= 0. \end{aligned}} \quad (29.35)$$

Эти уравнения заменяют при $V \neq 0$ условия равновесия $J_e = J_h = 0$.

¹⁾ Называемыми также «временами рекомбинации». Из условия сохранения полного электрического заряда следует, что скорости рекомбинации должны быть пропорциональны концентрациям носителей другого типа: $(1/\tau_n)/(1/\tau_p) = p_p/n_c$.

Рассмотрим выражения (29.35) и (29.27) в одном очень важном случае, а именно для областей, в которых электрическое поле E пренебрежимо мало и концентрация основных носителей постоянна. В этом случае можно пренебречь дрейфовым током неосновных носителей по сравнению с диффузионным током и выражения (29.27) и (29.35) сводятся к одному уравнению для концентрации неосновных носителей с постоянным временем рекомбинации:

$$\boxed{\begin{aligned} D_n \frac{d^2 n_c}{dx^2} &= \frac{n_c - n_c^0}{\tau_n}, \\ D_p \frac{d^2 p_v}{dx^2} &= \frac{p_v - p_v^0}{\tau_p}. \end{aligned}} \quad (E \approx 0) \quad (29.36)$$

Решения уравнений (29.36) экспоненциально зависят от x/L , причем длины

$$L_n = (D_n \tau_n)^{1/2}, \quad L_p = (D_p \tau_p)^{1/2} \quad (29.37)$$

называются электронной и дырочной *диффузионными длинами*. Предположим, например (чтобы рассмотреть случай, важный для дальнейшего), что мы находимся в области постоянного потенциала на n -стороне перехода, поэтому равновесная концентрация p_v^0 имеет постоянное значение $p_v(\infty) = n_i^2/N_d$. Если в точке x_0 зафиксировать значение концентрации дырок $p_v(x_0) \neq p_v(\infty)$, то решение уравнения (29.36) для $x \geq x_0$ имеет вид

$$p_v(x) = p_v(\infty) + [p_v(x_0) - p_v(\infty)] e^{-(x-x_0)/L_p}. \quad (29.38)$$

Таким образом, диффузионная длина определяет расстояние, на котором концентрация релаксирует к своему равновесному значению.

Можно предположить, что расстояние L , на котором могут сохраняться отклонения от равновесия, должно в весьма грубом приближении совпадать с расстоянием, проходимым носителем тока до его рекомбинации. Это не сразу видно из выражений (29.37) для диффузионных длин L_n и L_p , однако выявляется, если переписать (29.37), используя а) соотношения Эйнштейна (29.30) между коэффициентом диффузии и подвижностью, б) формулу Друде (29.28) или (29.29) для подвижности, в) соотношение $1/2 m v_{th}^2 = 3/2 k_B T$ между средним квадратом скорости носителя и температурой и г) определение $\ell = v_{th} \tau^{coll}$ средней длины свободного пробега носителя тока между столкновениями. Прделав эти подстановки, находим

$$\begin{aligned} L_n &= \left(\frac{\tau_n}{3\tau_n^{coll}} \right)^{1/2} \ell_n, \\ L_p &= \left(\frac{\tau_p}{3\tau_p^{coll}} \right)^{1/2} \ell_p. \end{aligned} \quad (29.39)$$

Если предположить, что направление движения носителя после каждого столкновения произвольно, то N последовательных столкновений можно рассматривать как случайное блуждание с шагом длиной ℓ . Легко показать¹⁾, что при таком блуждании полное смещение составляет $N^{1/2} \ell$. Поскольку число столкновений, которые носитель может испытать за время рекомбинации, равно отношению времени рекомбинации ко времени между столкновениями, выражения (29.39) действительно показывают, что диффузионная длина есть мера расстояния, которое может пройти носитель до рекомбинации.

¹⁾ См., например, книги [1, 2*].

Используя типичные значения времен между столкновениями и (гораздо более длительных) времен рекомбинации, приведенные на стр. 223, находим из (29.39), что диффузионная длина составляет от 10^2 до 10^5 средних длин свободного пробега.

Мы можем оценить величины токов генерации, входящих в формулу для вольтамперной характеристики (29.26), выразив их через диффузионные длины и времена жизни носителей. Отметим вначале, что по определению времени жизни при тепловом возбуждении скорость генерации дырок в единице объема равна p_v^0/τ_p . В случае если дырка возникла на расстоянии, меньшем диффузионной длины L_p от границы обедненного слоя, существует большая вероятность того, что дырка попадет в обедненный слой (и затем будет быстро перебросена в n -область), не успев рекомбинировать. Поэтому количество термически генерированных дырок, протекающих за 1 с через единичную площадку в обедненный слой, имеет порядок $L_p p_v^0/\tau_p$. Поскольку $p_v^0 = n_i^2/N_a$, имеем

$$J_h^{\text{ген}} = \left(\frac{n_i^2}{N_a} \right) \frac{L_p}{\tau_p}, \quad (29.40)$$

и аналогично

$$J_e^{\text{ген}} = \left(\frac{n_i^2}{N_a} \right) \frac{L_n}{\tau_n}. \quad (29.41)$$

Сумма двух токов генерации, входящая в (29.26), называется *током насыщения*, поскольку это максимальный ток, который может течь через переход, когда напряжение V отрицательно (т. е. при «обратном смещающем напряжении»). Поскольку температурная зависимость n_i^2 определяется множителем $e^{-E_g/k_B T}$ [см. (28.19)], ток насыщения существенно зависит от температуры.

БОЛЕЕ ДЕТАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ НЕРАВНОВЕСНОГО $p - n$ -ПЕРЕХОДА

Используя понятия дрейфового и диффузионного токов, мы можем дать более детальное описание процессов в $p - n$ -переходе при $V \neq 0$. В равновесном $p - n$ -переходе имеются две характерные области: обедненный слой, в котором велики значения поля, объемного заряда и градиентов концентрации, и однородные области вне обедненного слоя, где эти значения весьма малы. В неравновесном случае границы тех областей, где малы электрическое поле и объемный заряд, не совпадают с соответствующими границами для градиентов концентраций. Поэтому при $V \neq 0$ в $p - n$ -переходе имеются не две, а три различные области (характеристики которых в компактном виде приведены в табл. 29.1).

1. Обедненный слой. Как и в равновесном случае, это область, в которой велики электрическое поле, объемный заряд и градиенты концентрации носителей. При $V \neq 0$ обедненный слой, согласно (29.20), оказывается уже или шире, чем при $V = 0$, в зависимости от того, какой знак имеет напряжение V ; положительный (прямое смещающее напряжение) или отрицательный (обратное смещающее напряжение).

2. Диффузионные области. Это области, примыкающие к границам обедненного слоя и имеющие толщину порядка диффузионной длины, где электрическое поле и объемный заряд малы, но где сохраняются заметные градиенты концентрации (хотя они и не столь велики, как в обедненном слое).

Таблица 29.1

**Три характерные области $p-n$ -перехода
при отличном от нуля смещающем напряжении ^{a)}**

Однородная область p -типа	← $O(L_p)$ →	← d_p →	← d_n →	← $O(L_n)$ →	Однородная область n -типа
Электрическое поле или объемный заряд	малы		велики	малы	
$\nabla p, \nabla n$	малы	велики			малы
p	велика		мала		
n	мала			велика	
j_h^{drift}	$\approx j$	$O(j)$	$\gg j$	≈ 0	≈ 0
j_h^{diff}	≈ 0	$O(j)$	$\gg j$	$O(j)$	≈ 0
j_e^{diff}	≈ 0	$O(j)$	$\gg j$	$O(j)$	≈ 0
j_e^{drift}	≈ 0	≈ 0	$\gg j$	$O(j)$	$\approx j$

^{a)} Положение и ширина областей указаны вверху таблицы. В столбцах для каждой области указаны порядки величин основных физических характеристик $p-n$ -перехода.

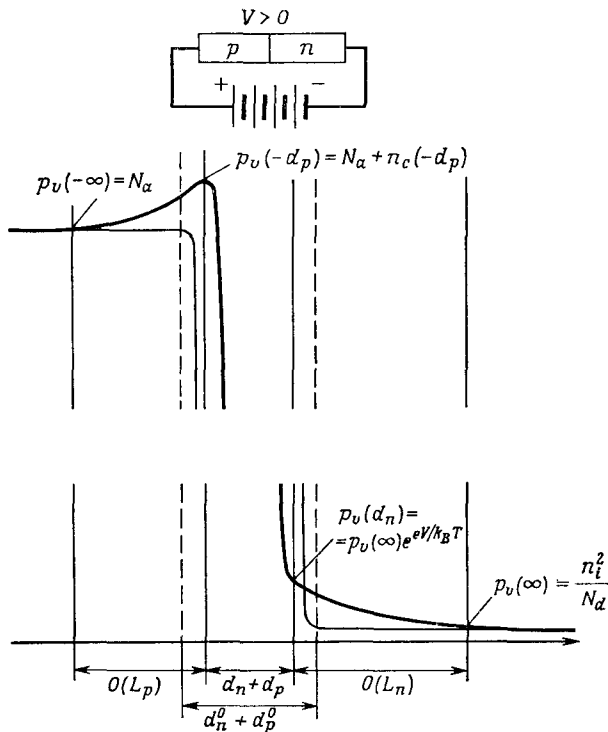
3. Однородные области. Вне диффузионных областей и электрическое поле, и объемный заряд, и градиенты концентрации очень малы, как и в равновесных однородных областях.

В равновесном случае диффузионная область (2) отсутствует. Она возникает при $V \neq 0$ по следующим причинам.

При равновесии ($V = 0$) изменение концентраций носителей в обедненном слое как раз достаточно для сшивки равновесных значений в однородных областях, где концентрация высока [$n_c(\infty) = N_d$, $p_v(-\infty) = N_a$], с равновесными значениями в однородных областях, где концентрация низка ¹⁾ [$n_c(-\infty) = n_i^2/N_a$, $p_v(+\infty) = n_i^2/N_d$]. Однако, как мы уже отмечали, при $V \neq 0$ ширина обедненного слоя и величина изменения потенциала в слое отличаются

¹⁾ Обсуждая выше однородный случай, мы считали, что концентрация неосновных носителей (т. е. ее равновесное значение в однородной области с низкой концентрацией) приблизительно равна нулю (см. примечание 3 на стр. 215). Это имело смысл, поскольку мы рассматривали только плотность объемного заряда, в которую неосновные носители вносят очень малый вклад по сравнению с основными носителями. Однако вкладом неосновных носителей в ток уже нельзя пренебречь, так что необходимо использовать приведенные здесь значения концентраций, которые определяются концентрациями основных носителей и законом действующих масс.

от равновесных значений. Следовательно, изменение концентраций носителей в слое уже не будет равно разности между равновесными значениями в однородных областях (в явном виде это будет показано ниже). Отсюда вытекает, что должна появиться еще одна область, где концентрации носителей плавно



Фиг. 29.6. Концентрация дырок (жирная кривая) в $p-n$ -переходе при $V > 0$ (прямое смещающее напряжение).

Сплошные вертикальные линии обозначают границы обедненного слоя и диффузионных областей. Обратите внимание на разрыв вертикальной шкалы. Для сравнения тонкой линией изображена плотность дырок при $V = 0$ (в отсутствие смещающего напряжения), а штриховыми вертикальными прямыми—границы обедненного слоя в этом случае. Концентрация электронов ведет себя аналогичным образом. При $V < 0$ (обратное смещающее напряжение) плотность дырок в диффузионной области падает ниже ее асимптотического значения. Отметим, что, хотя изменение концентрации носителей под действием смещающего напряжения имеет одну и ту же величину в обеих диффузионных областях, в p -области оно составляет совершенно незначительную часть полной концентрации, тогда как в n -области мы имеем большое относительное изменение.

изменяются от своих значений на границах обедненного слоя до значений, отвечающих более отдаленным однородным областям (фиг. 29.6).

В табл. 29.1 суммированы все эти свойства, а также указан характер изменения дрейфового и диффузионного токов электронов и дырок в каждой из трех областей при протекании тока j через $p-n$ -переход ¹⁾:

1. В обедненном слое существуют как дрейфовые, так и диффузионные токи. В равновесном случае для каждого типа носителей они равны и противоположны по направлению, так что суммарный электронный или дырочный ток равен нулю. В неравновесном случае суммарный ток через обедненный слой обусловлен тем, что для каждого типа носителей дрейфовый и диффузионный токи

¹⁾ В стационарном состоянии полный электрический ток в переходе постоянен: j не может зависеть от x .

слегка несбалансированы, т. е. и дрейфовый, и диффузионный токи в отдельности весьма велики по сравнению с полным током. Поскольку мы построили полную картину токов в переходе, это легко показать строго (см. задачу 4). Такая ситуация является следствием очень больших значений электрического поля и градиентов концентраций носителей в обедненном слое (что с избытком компенсирует малую концентрацию носителей).

2. В диффузионных областях концентрации носителей ближе к значениям, характерным для однородных областей. Концентрация основных носителей становится столь большой, что соответствующий дрейфовый ток весьма значителен, хотя напряженность поля в данном случае очень мала. Дрейфовый ток неосновных носителей пренебрежимо мал по сравнению с током основных носителей. Поскольку в диффузионной области концентрации носителей продолжают меняться, оба диффузионных тока (пропорциональные не концентрациям, а их градиентам) имеют заметную величину. Типичные значения всех токов в диффузионной области, за исключением пренебрежимо малого дрейфового тока неосновных носителей, совпадают по порядку величины с j .

3. В однородных областях диффузионные токи пренебрежимо малы и полный ток практически совпадает с дрейфовым током основных носителей.

Располагая картиной дрейфовых и диффузионных токов отдельных носителей, легко вычислить полный ток j через переход при заданном значении V . Чтобы упростить рассмотрение, сделаем еще одно предположение ¹⁾: допустим, что носители столь быстро проходят через обедненный слой, что внутри него генерацией и рекомбинацией можно пренебречь. Если это так, то полные токи электронов и дырок J_e и J_h будут однородными в обедненном слое при стационарном режиме. Следовательно, в выражении $j = -eJ_e + eJ_h$ для полного тока мы можем по отдельности вычислить J_e и J_h в тех точках обедненного слоя, где нам удобнее всего это сделать. Электронный ток удобнее всего вычислять в точке, лежащей в p -области на границе между обедненным слоем и диффузионной областью, дырочный ток — в точке, лежащей на противоположной границе слоя ²⁾. Мы можем поэтому записать

$$j = -eJ_e(-d_p) + eJ_h(d_n). \quad (29.42)$$

Такое представление полезно, потому что на границах между обедненным слоем и диффузионными областями токи неосновных носителей имеют чисто диффузионный характер (см. табл. 29.1). Следовательно, если бы мы нашли координатную зависимость концентраций неосновных носителей в диффузионных областях, то могли бы сразу вычислить соответствующие токи, используя формулы (29.27) (при $E = 0$):

$$\begin{aligned} J_e(-d_p) &= -D_n \frac{dn_e}{dx} \Big|_{x=-d_p}, \\ J_h(d_n) &= -D_p \frac{dp_p}{dx} \Big|_{x=d_n}. \end{aligned} \quad (29.43)$$

Однако, поскольку дрейфовые токи неосновных носителей пренебрежимо малы, концентрации неосновных носителей удовлетворяют уравнению диффузии (29.36). Обозначим через $p_v(d_n)$ концентрацию дырок на границе обедненного слоя в n -области; тогда при учете того обстоятельства, что в n -области вдали от этой

¹⁾ Обычно оно тоже выполняется. Когда это не так, нужно интегрировать в пределах обедненного слоя полную систему уравнений.

²⁾ В приведенном выше более элементарном рассмотрении p — n -перехода нас также интересовал ток электронов, возникающий в p -области, и наоборот.

границы p_v стремится к значению $p_v(\infty) = n_i^2/N_d$, решение (29.38) уравнений диффузии (29.36) принимает вид

$$p_v(x) = \frac{n_i^2}{N_d} + \left[p_v(d_n) - \frac{n_i^2}{N_d} \right] e^{-(x-d_n)/L_p}, \quad x \geq d_n. \quad (29.44)$$

Аналогично выражение для концентрации электронов в диффузионной области с p -стороны имеет вид

$$n_c(x) = \frac{n_i^2}{N_a} + \left[n_c(-d_p) - \frac{n_i^2}{N_a} \right] e^{(x+d_p)/L_n}, \quad x \leq -d_p. \quad (29.45)$$

Подставляя эти концентрации в соотношения (29.43), находим токи неосновных носителей на границах обедненного слоя:

$$\begin{aligned} J_e(-d_p) &= -\frac{D_n}{L_n} \left[n_c(-d_p) - \frac{n_i^2}{N_a} \right], \\ J_h(d_n) &= \frac{D_p}{L_p} \left[p_v(d_n) - \frac{n_i^2}{N_d} \right]; \end{aligned} \quad (29.46)$$

следовательно, для полного тока (29.42) имеем

$$j = \frac{eD_n}{L_n} \left[n_c(-d_p) - \frac{n_i^2}{N_a} \right] + \frac{eD_p}{L_p} \left[p_v(d_n) - \frac{n_i^2}{N_d} \right]. \quad (29.47)$$

Нам осталось только найти, насколько концентрации неосновных носителей отличаются от их равновесных значений на границах обедненного слоя. В равновесном случае мы находили изменение концентраций носителей в пределах обедненного слоя, используя равновесные выражения (29.3) для концентраций носителей в заданном потенциале $\phi(x)$. Выше мы отмечали, что эти выражения вытекают из того, что в равновесии дрейфовые токи равны диффузионным по величине и противоположны им по направлению. В неравновесном случае, вообще говоря (например, в диффузионной области), дрейфовые и диффузионные токи не компенсируют друг друга и соотношения (29.3) не выполняются. Однако в обедненном слое существует приближительное равенство между дрейфовыми и диффузионными токами¹⁾. Следовательно, в разумном приближении концентрации носителей подчиняются выражениям (29.3), изменяясь в $e^{\Delta\phi/k_B T}$ раз при переходе через обедненный слой, т. е.

$$\begin{aligned} n_c(-d_p) &= n_c(d_n) e^{-e\Delta\phi/k_B T} = [n_c(d_n) e^{-e(\Delta\phi)_0/k_B T}] e^{eV/k_B T}, \\ p_v(d_n) &= p_v(-d_p) e^{-e\Delta\phi/k_B T} = [p_v(-d_p) e^{-e(\Delta\phi)_0/k_B T}] e^{eV/k_B T}. \end{aligned} \quad (29.48)$$

Если $eV < E_g$, то величина V мала по сравнению с $(\Delta\phi)_0$ и концентрации неосновных носителей $[n_c(-d_p) \text{ и } p_v(d_n)]$ остаются малыми по сравнению с их значениями в той области, где они являются основными $[n_c(d_n) \text{ и } p_v(-d_p)]$, как это имеет место при $V = 0$. Следовательно, условия обращения в нуль объемного заряда на границах обедненного слоя

$$\begin{aligned} n_c(d_n) - p_v(d_n) &= N_d, \\ p_v(-d_p) - n_c(-d_p) &= N_a \end{aligned} \quad (29.49)$$

определяют значения концентраций основных носителей $n_c(d_n)$ и $p_v(-d_p)$, которые отличаются от их равновесных значений N_d и N_a только множителем, близким к единице. Поэтому с высокой точностью при $eV \ll E_g$ будут выпол-

¹⁾ Это показано в задаче 4.

няться равенства

$$\begin{aligned} n_c(-d_p) &= [N_d e^{-e(\Delta\phi)_0/k_B T}] e^{eV/k_B T}, \\ p_v(d_n) &= [N_a e^{-e(\Delta\phi)_0/k_B T}] e^{eV/k_B T}, \end{aligned} \quad (29.50)$$

или эквивалентно¹⁾

$$\begin{aligned} n_c(-d_p) &= \frac{n_i^2}{N_a} e^{eV/k_B T}, \\ p_v(d_n) &= \frac{n_i^2}{N_d} e^{eV/k_B T}. \end{aligned} \quad (29.51)$$

Подставляя эти результаты в выражение (29.47) для полного тока, находим

$$j = en_i^2 \left(\frac{D_n}{L_n N_a} + \frac{D_p}{L_p N_d} \right) (e^{eV/k_B T} - 1). \quad (29.52)$$

Эта формула имеет вид (29.26), где токи генерации записаны в явном виде:

$$\boxed{\begin{aligned} J_e^{\text{ген}} &= \left(\frac{n_i^2}{N_a} \right) \frac{D_n}{L_n}, \\ J_h^{\text{ген}} &= \left(\frac{n_i^2}{N_d} \right) \frac{D_p}{L_p}. \end{aligned}} \quad (29.53)$$

Если с помощью соотношений (29.37) исключить коэффициенты диффузии, входящие в (29.53), то выражения для токов генерации совпадут с грубыми оценками (29.40) и (29.41).

ЗАДАЧИ

1. Обедненный слой при термодинамическом равновесии

а) Покажите, что если сохранить для концентраций носителей точные (в невырожденном случае) формулы (29.3), то уравнение Пуассона [которое мы аппроксимировали в тексте уравнением (29.13)] сводится к следующему дифференциальному уравнению для переменной $\psi = (e\phi + \mu - \mu_i)/k_B T$:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = K^2 \left(\text{sh} \psi - \frac{\Delta N(x)}{2n_i} \right), \quad (29.54)$$

где $K^2 = 8\pi l_i e^2/k_B T \epsilon$, $\Delta N(x)$ — профиль легирования, $\Delta N(x) = N_d(x) - N_a(x)$, а n_i и μ_i — концентрация носителей и химический потенциал в образце без примесей при той же температуре.

б) В тексте рассматривался случай p — n -перехода, изготовленного из сильно легированного материала, в котором $N_d, N_a \gg n_i$. В противоположном предельном случае слабо легированного практически собственного полупроводника, в котором

$$n_i \gg N_d, N_a, \quad (29.55)$$

мы можем с высокой точностью найти электростатический потенциал при произвольном профиле легирования, действуя следующим образом:

1) Пусть $\psi \ll 1$, тогда $\text{sh} \psi \approx \psi$. Покажите, что в этом случае решение (29.54) можно записать в виде

$$\psi(x) = \frac{1}{2} K \int_{-\infty}^{\infty} dx' e^{-K|x-x'|} \frac{\Delta N(x')}{2n_i}. \quad (29.56)$$

2) Покажите, что из этого решения при условиях (29.55) действительно следует, что $\psi \ll 1$ в соответствии с исходным допущением.

¹⁾ Этот результат следует из формул (29.6) для $(\Delta\phi)_0$ и (28.19) для n_i . Он также непосредственно вытекает из требования, чтобы выражения (29.50) при $V = 0$ давали правильные равновесные значения концентраций $n_c(-d_p) = n_i^2/N_a$ и $p_v(d_n) = n_i^2/N_d$.

3) Покажите, что если ΔN является функцией более чем одной координаты, то в случае почти собственного полупроводника

$$\phi(\mathbf{r}) = e \int d\mathbf{r}' \Delta N(\mathbf{r}') \frac{e^{-K|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \quad (29.57)$$

4) Найденный выше потенциал имеет такой же вид, как и потенциал примеси в металле при экранировании Томаса — Ферми [см. (17.54)]. Покажите, что волновой вектор Томаса — Ферми [см. (17.50)] для газа свободных электронов определяется точно таким же выражением, как и K , если заменить v_F средней тепловой скоростью, отвечающей статистике Больцмана, а концентрацию носителей принять равной $2n_i$. (Откуда берется множитель 2?) Величина K представляет собой длину экранирования в теории Дебая — Хюккеля.

в) Некоторое представление об общем решении уравнения (29.54) можно получить, если просто произвести замену переменных

$$\psi \rightarrow u, \quad x \rightarrow t, \quad K^2 \rightarrow \frac{1}{m}. \quad (29.58)$$

Тогда уравнение описывает смещение u частицы с массой m , движущейся под действием силы, зависящей от координаты (u) и времени (t). В случае резкого перехода эта сила не зависит от времени до и после момента $t = 0$. Изобразите схематически «потенциальную энергию» до и после $t = 0$ и получите с помощью вашей схемы качественное доказательство того, что решение уравнения (29.54), которое стремится к постоянным значениям при $x \rightarrow \pm\infty$, может заметным образом меняться только в окрестности $x = 0$.

г) Исходя из закона сохранения «энергии» до и после $t = 0$ в описанной выше механической модели резкого перехода, покажите, что точное выражение для потенциала при $x = 0$ представляет собой сумму приближенного решения (29.14) и поправки $\Delta\phi$, имеющей вид

$$\Delta\phi = -\frac{k_B T}{e} \left(\frac{\sqrt{N_d^2 + 4n_i^2} - \sqrt{N_a^2 + 4n_i^2}}{N_d + N_a} \right). \quad (29.59)$$

Обсудите, насколько важна эта поправка к ϕ и насколько надежные значения концентраций носителей в обедненном слое дают формулы (29.12) при использовании приближенного решения (29.14).

д) Как и в п. «г», найдите и обсудите приближенное и точное выражения для напряженности электрического поля при $x = 0$.

2. Вывод соотношений Эйнштейна из кинетической теории

Покажите, что феноменологические соотношения (29.27), связывающие токи различных носителей с электрическим полем и градиентами концентраций носителей, следуют из элементарного рассмотрения кинетики процесса (подобного проведенному в гл. 1), если взять подвижности в виде (29.28) и (29.29), а коэффициенты диффузии в виде

$$D = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \tau_{\text{coll}}. \quad (29.60)$$

Покажите, что соотношения Эйнштейна (29.30) выполняются, если средний квадрат тепловой скорости $\langle v^2 \rangle$ определяется статистикой Максвелла — Больцмана.

3. Соотношения Эйнштейна в вырожденном случае

Для вырожденных неоднородных полупроводников необходимо следующим образом обобщить выражения (29.3) для равновесных концентраций носителей:

$$\begin{aligned} n_c(x) &= n_c^0 (\mu + e\phi(x)), \\ p_v(x) &= p_v^0 (\mu + e\phi(x)), \end{aligned} \quad (29.61)$$

где $n_c^0(\mu)$ и $p_v^0(\mu)$ — концентрации носителей в однородном полупроводнике, рассматриваемые как функции химического потенциала ¹⁾:

а) Покажите, что выражение (29.9) для $\Delta\phi$ и предшествующая ему интерпретация следуют непосредственно из (29.61).

б) Немного обобщив рассмотрение на стр. 221, покажите, что

$$\mu_n = eD_n \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial \mu}, \quad \mu_p = -eD_p \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial \mu}. \quad (29.62)$$

¹⁾ Отметим, что функциональная форма $n_c^0(\mu)$ и $p_v^0(\mu)$ не зависит от степени легирования (хотя, конечно, от нее зависит значение μ).

в) Для описания находящегося в неравновесном состоянии неоднородного полупроводника с концентрациями носителей $n_c(x)$ и $p_v(x)$ иногда вводят *квазихимические потенциалы* электронов и дырок ¹⁾, $\tilde{\mu}_e(x)$ и $\tilde{\mu}_h(x)$, которые выбираются так, чтобы концентрации носителей имели равновесную форму (29.61):

$$\begin{aligned} n_c(x) &= n_c^0 (\tilde{\mu}_e(x) + e\phi(x)), \\ p_v(x) &= p_v^0 (\tilde{\mu}_h(x) + e\phi(x)). \end{aligned} \quad (29.63)$$

Покажите, что в силу соотношений Эйнштейна (29.62) суммарные токи электронов и дырок (диффузионные плюс дрейфовые) описываются выражениями

$$\begin{aligned} J_e &= -\mu_n n_c \frac{d}{dx} \frac{1}{e} \tilde{\mu}_e(x), \\ J_h &= \mu_p p_v \frac{d}{dx} \frac{1}{e} \tilde{\mu}_h(x). \end{aligned} \quad (29.64)$$

Отметим, что здесь и J_e , и J_h имеют вид чисто дрейфовых токов в электростатическом потенциале $\phi = (-1/e) \tilde{\mu}$.

4. Дрейфовые и диффузионные токи в обедненном слое

В обедненном слое электрическое поле есть величина порядка $\Delta\phi/d$, $d = d_n + d_p$, а концентрации носителей везде в слое, кроме его границ, существенно превышают значения, характерные для тех областей, где данный тип носителей является неосновным. Исходя из этого, покажите, что предположение, согласно которому дрейфовые (а следовательно, и диффузионные) токи в обедненном слое значительно превышают полный ток, очень хорошо выполняется.

5. Поля в диффузионной области

Проверьте предположение, что ϕ испытывает чрезвычайно малые изменения в диффузионной области, оценив разность потенциалов на ее границах следующим образом:

а) Найдите дрейфовый ток электронов при $x = d_n$; для этого вычислите точно диффузионный ток, отвечающий координате d_n , и воспользуйтесь непрерывностью полного тока через обедненный слой.

б) Замечая, что концентрация электронов в точке d_n очень близка к N_d , найдите выражение для электрического поля в этой точке, необходимого, чтобы вызвать дрейфовый ток, вычисленный в п. «а».

в) Предполагая, что поле, найденное в п. «б», определяет порядок величины электрического поля в диффузионной области, покажите, что изменение ϕ в указанной области имеет порядок $(k_B T/e) (n_i/N_d)^2$.

г) Действительно ли этим изменением можно пренебречь?

6. Ток насыщения

Оцените величину электрического тока насыщения в $p-n$ -переходе при комнатной температуре, если ширина запрещенной зоны составляет 0,5 эВ, концентрация доноров (или акцепторов) 10^{18} см^{-3} , времена рекомбинации 10^{-5} с и диффузионные длины 10^{-4} см .

ЛИТЕРАТУРА

1. Reif F., Fundamentals of Statistical and Thermal Physics, McGraw-Hill, New York, 1965.
- 2*. Рейф Ф. Статистическая физика.— М.: Наука, 1978.

¹⁾ Поскольку равновесие отсутствует, величина $\tilde{\mu}_e$ не обязательно равна $\tilde{\mu}_h$.

ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ

ТЕРМОДИНАМИКА ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ

ДЕФЕКТЫ ФРЕНКЕЛЯ И ШОТТКИ

ОТЖИГ

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ

ПОЛЯРОНЫ И ЭКСИТОНЫ

ДИСЛОКАЦИИ

ПРОЧНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ

РОСТ КРИСТАЛЛОВ

ДЕФЕКТЫ УПАКОВКИ И ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН

Дефектом в кристалле обычно называют любую область, характеризующуюся на микроскопическом уровне тем, что порядок расположения ионов резко отличается от свойственного идеальному кристаллу. В зависимости от размерности искаженной области дефекты в кристалле называются двумерными, линейными или точечными.

Подобно человеческим недостаткам, дефекты в кристаллах бесконечно многообразны, многие из них скучны и тягостны, но некоторые весьма привлекательны. В этой главе мы опишем ряд таких дефектов, наличие которых существенно влияет по крайней мере на одно из основных свойств твердого тела. Правда, можно сказать, что такому требованию удовлетворяет почти каждый дефект; например, изотопическая примесь может изменить как фононный спектр, так и характер рассеяния нейтронов. Однако мы рассмотрим примеры, в некотором смысле более эффектные ¹⁾. Укажем два наиболее важных типа дефектов.

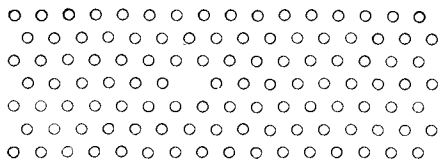
1. Вакансии и междоузельные атомы. Это точечные дефекты, которые связаны с отсутствием иона (или наличием лишнего иона). Такие дефекты полностью ответственны за наблюдаемую электропроводность ионных кристаллов и могут существенно изменить их оптические свойства (в частности, цвет). Более того, наличие таких дефектов при термодинамическом равновесии представляет собой нормальное явление, т. е. они внутренне присущи реальным кристаллам.

2. Дислокации. Они представляют собой линейные дефекты; хотя вероятность образования таких дефектов в термодинамически равновесном идеальном кристалле исчезающе мала, практически они всегда присутствуют в любом реальном образце. Дислокации существенны для объяснения наблюдаемой прочности (или, скорее, недостаточной сдвиговой прочности) реальных кристаллов и наблюдаемых скоростей роста кристаллов.

¹⁾ Резко ограничив круг рассмотренных дефектов, мы, одна , включили в эту главу описание объектов (поляронов и экситонов), которые обычно вообще не считаются дефектами. Но поскольку они очень напоминают другие объекты, которые принято считать дефектами, их рассмотрение представляется весьма естественным в таком контексте.

ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ. ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Точечные дефекты имеются даже в термодинамически равновесном кристалле, что можно проиллюстрировать, рассмотрев простейший из них: *вакансию* или *дефект Шоттки* в моноатомной решетке Бравэ. Вакансия возникает, когда узел решетки Бравэ, где в идеальном кристалле должен находиться ион, оказывается незанятым (фиг. 30.1). Если число n таких вакансий есть экстенсивная термодинамическая переменная (т. е. если оно пропорционально общему числу ионов N , когда N очень велико), то мы можем оценить его величину, минимизируя соответствующий термодинамический потенциал. Если кристалл находится при постоянном давлении P , то надо минимизировать термодинамический потенциал Гиббса:



Фиг. 30.1. Часть моноатомной решетки Бравэ, содержащая вакансию (дефект Шоттки).

$$G = U - TS + PV.$$

Чтобы понять, как G зависит от n , легче всего представить кристалл из N ионов с n вакантными узлами в виде идеального кристалла с $(N + n)$ ионами, из которого удалены n ионов. Тогда в первом приближении объем $V(n)$ можно записать просто как $(N + n)v_0$, где v_0 — объем, приходящийся на один ион в идеальном кристалле.

Для каждого конкретного набора n узлов, из которых удаляются ионы, мы можем в принципе вычислить $F_0(n) = U - TS$ получающегося при этом неидеального кристалла. Если число n очень мало ¹⁾ по сравнению с N , то можно ожидать, что F_0 будет зависеть только от числа вакансий, а не от их пространственного расположения ²⁾. Мы должны добавить к энтропии S фиксированной конфигурации вакансий еще одно слагаемое S^{config} , отражающее беспорядок, возникающий из-за того, что имеется $(N + n)!/N!n!$ способов расположения n вакансий среди $N + n$ узлов:

$$S^{\text{config}} = k_B \ln \frac{(N + n)!}{N!n!}. \quad (30.1)$$

Следовательно, полное выражение для термодинамического потенциала Гиббса имеет вид

$$G(n) = F_0(n) - TS^{\text{config}}(n) + P(N + n)v_0. \quad (30.2)$$

Используя формулу Стирлинга, справедливую для больших X ,

$$\ln X! \approx X(\ln X - 1), \quad (30.3)$$

¹⁾ Это отнюдь не противоречит нашему утверждению, что n — экстенсивная переменная, пропорциональная N . Понятие экстенсивности означает, что $\lim_{N \rightarrow \infty} (n/N) \neq 0$. Требование

же малости n по сравнению с N означает не то, что этот предел должен обращаться в нуль, а только то, что он должен быть значительно меньше единицы. Это требование всегда выполняется в случае точечных дефектов в кристалле. Действительно, если бы число дефектов было сравнимо с числом ионов, то понятие кристалла вообще потеряло бы смысл.

²⁾ Это наверняка не так для конфигураций, в которых значительное число вакансий расположено на близких расстояниях друг от друга, поскольку существование одной вакансии может повлиять на величину энергии, требуемой для образования другой. Однако при $n \ll N$ такие конфигурации встречаются весьма редко.

МОЖНО ВЫЧИСЛИТЬ

$$\frac{\partial S_{\text{config}}}{\partial n} = k_B \ln \left(\frac{N+n}{n} \right) \approx k_B \ln \left(\frac{N}{n} \right), \quad n \ll N; \quad (30.4)$$

отсюда

$$\frac{\partial G}{\partial n} = \frac{\partial F_0}{\partial n} + P v_0 - k_B T \ln \left(\frac{N}{n} \right). \quad (30.5)$$

Если $n \ll N$, то можно записать

$$\frac{\partial F_0}{\partial n} \approx \frac{\partial F_0}{\partial n} \Big|_{n=0} = \mathcal{E}, \quad (30.6)$$

где \mathcal{E} не зависит от n . Из (30.5) следует поэтому, что потенциал G имеет минимальное значение при

$$n = N e^{-(\mathcal{E} + P v_0)/k_B T}. \quad (30.7)$$

Для вычисления \mathcal{E} можно было бы (как и в гл. 22) записать потенциальную энергию типичной решетки из $(N + n)$ ионов с n вакансиями в виде $U = U^{\text{eq}} + U^{\text{harm}}$ [см. (22.8)]. Тогда мы смогли бы найти F_0 из выражения для статистической суммы:

$$e^{-\beta F_0} = \sum_E e^{-\beta E} = e^{-\beta U^{\text{eq}}} \sum_{E_{\text{harm}}} e^{-\beta E_{\text{harm}}}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (30.8)$$

где E_{harm} пробегает все собственные значения гармонической части гамильтониана. При этом, очевидно, мы получим F_0 в виде суммы равновесной потенциальной энергии решетки с вакансиями и свободной энергии фононов

$$F_0 = U^{\text{eq}} + F^{\text{ph}}. \quad (30.9)$$

Второй член обычно мал по сравнению с первым, и в нулевом приближении \mathcal{E} определяется просто выражением

$$\mathcal{E}_0 = \frac{\partial U^{\text{eq}}}{\partial n} \Big|_{n=0}, \quad (30.10)$$

т. е. представляет собой не зависящую от температуры потенциальную энергию, необходимую для удаления одного иона. При обычных давлениях (например, при атмосферном давлении) величиной $P v_0$ можно пренебречь по сравнению с \mathcal{E}_0 ; тогда

$$n = N e^{-\beta \mathcal{E}_0}. \quad (30.11)$$

Поскольку можно считать, что \mathcal{E}_0 имеет порядок нескольких электрон-вольт¹⁾, отношение n/N действительно будет малым, но не равным нулю.

Фононная поправка к (30.11), возникающая при учете второго члена в (30.9), обычно приводит к некоторому увеличению n . Это объясняется тем, что вакансии обуславливают понижение некоторых нормальных частот (а значит, и энергий соответствующих фононов); в результате производная $\partial F^{\text{ph}}/\partial n$ оказывается отрицательной. Простая модель, описывающая этот эффект, рассматривается в задаче 1.

Выше мы предполагали существование только одного типа точечных дефектов — вакансий в узлах решетки Браве. В общем случае, конечно, возможны вакансии различных типов (в решетках из многоатомных молекул). Кроме

¹⁾ Следует ожидать, что \mathcal{E}_0 совпадает по порядку величины с когезионной энергией в расчете на одну частицу. См. гл. 20.

того, в междоузлиях, которые не заняты в идеальных кристаллах, могут находиться лишние ионы. Точечные дефекты такого типа носят название *междоузельных атомов*. Поэтому мы можем обобщить наше рассмотрение на случай, когда имеется n_j точечных дефектов j -го типа. Если все n_j малы по сравнению с N , то число дефектов каждого типа дается следующей формулой, которая представляет собой очевидное обобщение формулы (30.7) (мы пренебрегаем малой поправкой Pv_0):

$$n_j = N_j e^{-\beta \mathcal{E}_j}, \quad \mathcal{E}_j = \left. \frac{\partial F_0}{\partial n_j} \right|_{n_j=0}, \quad (30.12)$$

где N_j — число узлов, в которых может находиться дефект j -го типа.

Значения \mathcal{E}_j обычно весьма велики по сравнению с $k_B T$; если, кроме того, разность между двумя наименьшими \mathcal{E}_j (обозначим их через \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2) также намного превышает $k_B T$, то n_1 будет гораздо больше всех других n_j , т. е. подавляющее большинство дефектов будет обладать наименьшим значением \mathcal{E}_j .

Формула (30.12) справедлива, однако, только в том случае, когда число дефектов какого-либо типа не зависит от наличия других дефектов, поскольку эта формула получается при минимизации свободной энергии независимо по каждому n_j . Если же имеются какие-либо ограничения на n_j , то задачу следует решать заново. Самое важное из таких ограничений — требование электронейтральности. В ионном кристалле не может существовать набор дефектов, состоящий только из вакансий в подрешетке положительных ионов, поскольку из-за возникновения избыточного отрицательного заряда кулоновская энергия такого набора дефектов была бы чрезвычайно велика. Этот избыточный заряд должен быть скомпенсирован или положительными ионами в междоузлиях, или вакансиями на месте отрицательных ионов, или же некоторой комбинацией этих дефектов ¹⁾. Следовательно, нужно минимизировать свободную энергию при условии

$$0 = \sum q_j n_j, \quad (30.13)$$

где q_j — заряд дефекта j -го типа ($q_j = +e$ для вакансий на месте отрицательного иона или же для положительного иона в междоузлии и $q_j = -e$ для вакансий на месте положительного иона или же отрицательного иона в междоузлии). Если ввести множитель Лагранжа λ , то мы можем учесть указанное условие, минимизируя не G , а величину $G + \lambda (\sum q_j n_j)$. В результате (30.12) заменяется выражением

$$n_j = N_j e^{-\beta(\mathcal{E}_j + \lambda q_j)}, \quad (30.14)$$

где неизвестный множитель λ определяется из требования, чтобы число дефектов (30.14) удовлетворяло условию (30.13).

Обычно разность между самой низкой энергией \mathcal{E}_j и ближайшей к ней энергией во много раз превышает величину $k_B T$ ²⁾. Следовательно, каждому знаку заряда будут отвечать только дефекты одного, основного типа. Концентрации этих дефектов даются выражениями

$$\begin{aligned} n_+ &= N_+ e^{-\beta(\mathcal{E}_+ + \lambda e)}, \\ n_- &= N_- e^{-\beta(\mathcal{E}_- - \lambda e)}, \quad \mathcal{E}_{\pm} = \min_{(q_j = \pm e)} (\mathcal{E}_j). \end{aligned} \quad (30.15)$$

¹⁾ Мы пренебрегаем возможностью образования центров окраски (см. ниже).

²⁾ Когда это не так, нельзя провести указанного ниже различия между дефектами Шоттки и Френкеля. См. задачу 2.

Поскольку концентрации дефектов всех других типов удовлетворяют условиям

$$\begin{aligned} n_j &\ll n_+, & q_j &= +e, \\ n_j &\ll n_-, & q_j &= -e, \end{aligned} \quad (30.16)$$

требование электронейтральности приводит к равенству

$$n_+ = n_-, \quad (30.17)$$

которое выполняется с высокой степенью точности. Так как из (30.15) следует также равенство

$$n_+ n_- = N_+ N_- e^{-\beta(\mathcal{E}_+ + \mathcal{E}_-)}, \quad (30.18)$$

получаем

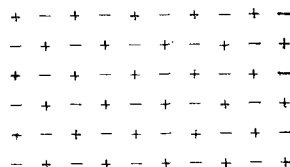
$$n_+ = n_- = \sqrt{N_+ N_-} e^{-\beta(\mathcal{E}_+ + \mathcal{E}_-)/2}. \quad (30.19)$$

Таким образом, требование электронейтральности приводит к уменьшению концентрации наиболее распространенного типа дефектов одного знака и к увеличению концентрации самого распространенного дефекта с зарядом противоположного знака. Результирующая концентрация дефектов равна среднему геометрическому тех двух концентраций, которые существовали бы в отсутствие указанного требования.

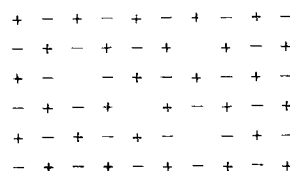
Даже в простых ионных кристаллах, состоящих из ионов двух сортов, выполнение условия электронейтральности может обеспечиваться несколькими способами (фиг. 30.2). Могут быть практически равными концентрации вакансий положительных и отрицательных ионов; такого типа вакансии называются *дефектами Шоттки*. С другой стороны, могут оказаться практически равными концентрации междоузельных ионов и их вакансий; в такой ситуации говорят о *дефектах Френкеля*. В щелочно-галогенидных кристаллах имеются дефекты Шоттки, а в галогенидах серебра — дефекты Френкеля. (Третья возможность, отвечающая равным концентрациям положительных и отрицательных ионов в междоузлиях, по-видимому, не реализуется, так как образование междоузельного иона требует обычно больших энергетических затрат, чем образование вакансии на его месте.)

ДЕФЕКТЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

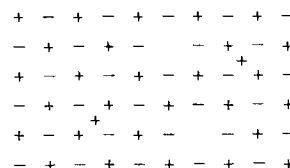
В высшей степени маловероятно, чтобы при термодинамическом равновесии концентрация *линейных* и *двумерных* дефектов была отлична от нуля, подобно концентрации точечных дефектов. Энергия образования линейного или двумерного дефекта пропорциональна линейным размерам ($N^{1/2}$)



a



b



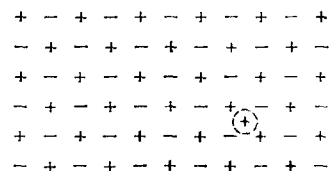
v

Фиг. 30.2. *a* — идеальный ионный кристалл. *b* — ионный кристалл с точечными дефектами Шоттки (равные количества вакансий на местах положительных и отрицательных ионов).

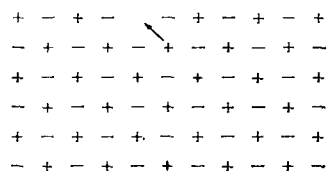
v — ионный кристалл с дефектами Френкеля (равные количества положительных междоузельных ионов и вакансий, образовавшихся на узлах, с которых эти ионы ушли).

или поперечному сечению ($N^{2/3}$) кристалла. Однако число способов образования такого дефекта, если только он не слишком «извилист» (в линейном случае) или «изогнут» (в случае поверхности), по-видимому, как и для точечных дефектов, описывается функцией, растущей не быстрее логарифма N . Поэтому, если (не зависящая от N) энергия, затрачиваемая на образование отдельного точечного дефекта, с избытком компенсируется выигрышем в энтропии (порядка $\ln N$), то в случае линейных и двумерных дефектов такая компенсация скорее всего не осуществляется.

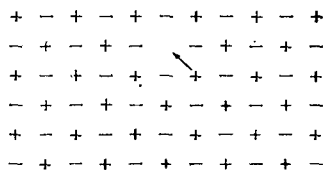
Линейные и двумерные дефекты по всем признакам представляют собой метастабильные конфигурации в кристалле. Однако установление термодинамического равновесия может происходить столь медленно, что эти дефекты практически можно считать замороженными. Легко также создать неравновесную концентрацию точечных дефектов, которая может быть весьма стабильной (например, быстро охладив кристалл, находившийся в состоянии термодинамического равновесия). Путем медленного нагревания и охлаждения можно восстановить равновесное максвелл-больцмановское значение концентрации точечных дефектов, концентрация же линейных и двумерных дефектов уменьшается при этом до нуля. Такой способ восстановления равновесной концентрации дефектов называется *отжигом*.



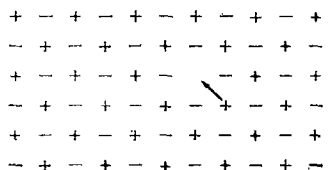
а



б



в



г

Фиг. 30.3. В идеальном кристалле движение положительного иона очень затруднено (а), однако при последовательном переходе положительного иона на соседние вакансии единичный положительный заряд может сравнительно легко двигаться через кристалл (б — г).

ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

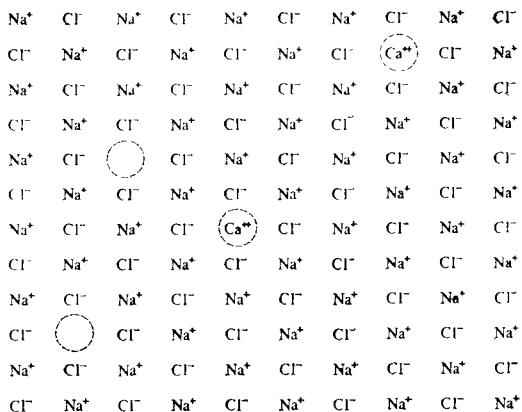
В ионных кристаллах обычно отсутствуют электроны проводимости, тем не менее такие кристаллы проводят электрический ток. Величина их удельного сопротивления обычно сильно зависит от температуры и чистоты образца; например, в щелочно-галогидных кристаллах она меняется в пределах 10^2 — 10^8 Ом·см (заметим, что типичные значения электросопротивления металлов имеют порядок 10^{-6} Ом·см). Проводимость здесь не может быть следствием

теплового переброса электронов из валентной зоны в зону проводимости, как это имеет место в полупроводниках [см. (28.20)], поскольку ширина энергетической щели между зонами столь велика, что только немногие из 10^{23} электронов смогут ее преодолеть (если смогут вообще). Имеются прямые указания на то,

что заряд переносится не электронами, а самими ионами: при прохождении тока на электродах осаждаются атомы, соответствующие ионам кристалла, причем их число пропорционально полному заряду, перенесенному током.

Способность ионов переносить ток чрезвычайно возрастает при наличии вакансий. Чтобы переместить вакансию по кристаллу, требуется затратить гораздо меньшую работу, чем для того, чтобы заставить ион пробираться через плотноупакованную решетку идеального кристалла (фиг. 30.3).

Существуют многочисленные данные, свидетельствующие о том, что ионная проводимость зависит от движения вакансий. Проводимость экспоненциально



Фиг. 30.4. Внесение n ионов Ca^{++} в NaCl приводит к тому, что n ионов Na^+ замещаются ионами Ca^{++} ; при этом для сохранения электронейтральности образуются также n вакансий на местах ионов Na^+ .

растет с температурой как функция $1/T$, отражая температурную зависимость термодинамически равновесной концентрации вакансий (30.14) ¹⁾. Кроме того, было установлено, что при низких температурах проводимость кристалла, состоящего из одновалентных ионов с добавкой двухвалентных примесей (например, Ca в NaCl), пропорциональна концентрации двухвалентных примесей, хотя по-прежнему при прохождении тока на катоде осаждаются одновалентные атомы. Как показано на фиг. 30.4, примеси играют важную роль, поскольку в силу условия электронейтральности они обеспечивают возникновение вакансии (на месте иона Na^+), соответствующей каждому из ионов Ca^{++} , который в качестве примеси замещения внедряется в решетку, замещая ион Na^+ ²⁾. Поэтому, чем больше введено ионов Ca , тем больше возникает вакансий в подрешетке Na^+ , а значит, растет и проводимость ³⁾.

ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ

Как указывалось выше, в силу требования электронейтральности в кристаллах, состоящих из ионов двух сортов, число вакансий ионов одного сорта

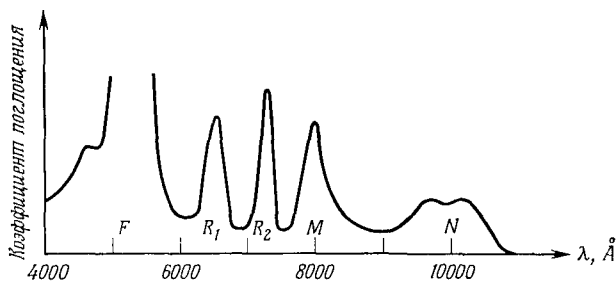
¹⁾ Это само по себе не вполне убедительно, поскольку коэффициент диффузии ионов, определяемый вероятностью того, что тепловая энергия иона достаточна для преодоления потенциального барьера, тоже экспоненциально зависит от $1/T$. Следовательно, аналогичным образом будут вести себя подвижность и проводимость. (Определения коэффициента диффузии и подвижности см. в гл. 29.)

²⁾ Прямым подтверждением этого является меньшая плотность кристалла с примесями по сравнению с чистым кристаллом, хотя масса атома кальция больше массы атома натрия.

³⁾ Фактически аналогичное явление наблюдается при легировании полупроводников. См. гл. 28 и задачу 3.

должно уравниваться либо равным числом тех же ионов в междоузлиях (дефекты Френкеля), либо равным числом вакансий в другой подрешетке (дефекты Шоттки). Недостающий заряд вакансии отрицательного иона может быть также компенсирован зарядом электрона, локализованного вблизи нее.

Можно считать, что такой электрон связан с положительно заряженным центром; образовавшаяся система будет иметь, вообще говоря, целый спектр энергетических уровней¹⁾. Переходы между этими уровнями приводят к возникновению ряда линий поглощения в оптическом диапазоне, аналогичных линиям поглощения изолированных атомов. Соответствующие энергии лежат



Фиг. 30.5. Пики в спектре поглощения KCl, обусловленные различными комбинациями *F*-центров, например самим *F*-центром, *M*-центром и *R*-центром. (Из работы [1].)

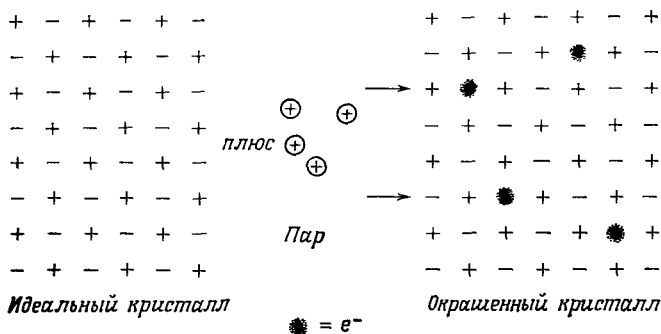
в области оптической запрещенной зоны идеального кристалла между $\hbar\omega_T$ и $\hbar\omega_L$ (гл. 27), поэтому в спектре оптического поглощения появляются отчетливые пики (фиг. 30.5). Эти и другие подобные им связанные системы электронов и дефектов называются центрами окраски, поскольку их присутствие обуславливает довольно сильное окрашивание прозрачных идеальных кристаллов.

Широко исследовались центры окраски в щелочно-галогидных кристаллах. Окрашивание таких кристаллов может возникать под действием рентгеновского или γ -облучения (в этом случае дефекты создаются фотонами высокой энергии) или же, что более поучительно, при нагревании кристалла в атмосфере паров щелочного металла. В последнем из указанных способов избыточные атомы щелочного металла могут, как показывает последующий химический анализ, проникать в глубь кристалла (отношение их числа к общему числу атомов может изменяться от 10^{-7} до весьма ощутимого значения, равного 10^{-3}). Однако плотность окрашенного кристалла уменьшается пропорционально концентрации избыточных атомов щелочного металла; это показывает, что последние не располагаются в междоузлиях. Вместо этого атомы щелочного металла ионизируются и занимают места в узлах подрешетки положительных ионов идеального кристалла, а избыточные электроны оказываются связанными с образовавшимися в том же числе вакансиями в подрешетке отрицательных ионов (фиг. 30.6).

Впечатляющее доказательство правильности описанной картины дает тот факт, что спектр поглощения почти не меняется, если, например, нагреть кристалл хлорида калия в присутствии паров натрия, а не калия. Следовательно, основная роль паров металла заключается в том, что они создают вакансии на месте отрицательных ионов и обеспечивают появление компенсирующих электронов, энергетическими уровнями которых и определяется спектр поглощения.

¹⁾ См. задачу 5.

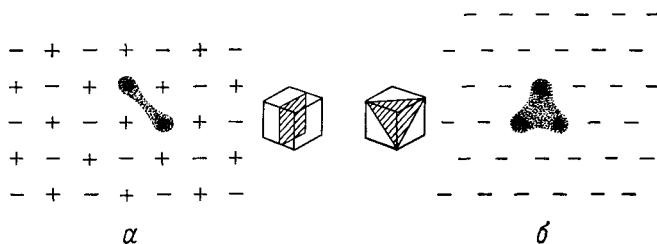
Электрон, связанный с вакансией на месте отрицательного иона, образует так называемый F -центр¹⁾, спектр которого качественно весьма напоминает обычные атомные спектры. Ситуация, однако, усложняется тем, что электрон движется в поле не сферической, а кубической симметрии. Здесь предоставляется случай поупражняться в применении теории групп (например, определить,



Фиг. 30.6. Возникновение дефектов в идеальном щелочно-галогидном кристалле при нагревании в атмосфере паров щелочного металла.

При таком нагревании образуется кристалл с избытком ионов щелочного металла. Появляется также соответствующее количество вакансий в подрешетке отрицательных ионов; с этими вакансиями связаны теперь (сильно локализованные) избыточные электроны.

как соответствующие орбитальные мультиплеты расщепляются в кубическом поле). Действительно, деформируя кристалл, можно понизить его симметрию, создав при этом характерные возмущения, помогающие расшифровать всю



Фиг. 30.7. a — M -центр, в котором две соседние вакансии в подрешетке отрицательных ионов, находящиеся в плоскости (100), образуют связанное состояние двух электронов. b — R -центр, в котором три вакансии в подрешетке отрицательных ионов, находящиеся в плоскости (111), образуют связанное состояние трех электронов.

богатую структуру спектра поглощения. Сложность структуры спектра связана с тем, что окрашивание кристалла может быть обусловлено не только образованием простых F -центров²⁾, каждый из которых представляет собой вакансию, связанную с электроном. Имеются еще две возможности, а именно окрашивание может быть обусловлено M -центрами и R -центрами. В M -центре (фиг. 30.7, a) две вакансии соседних отрицательных ионов в плоскости (100) образуют связанное состояние двух электронов, а в R -центре (фиг. 30.7, b)

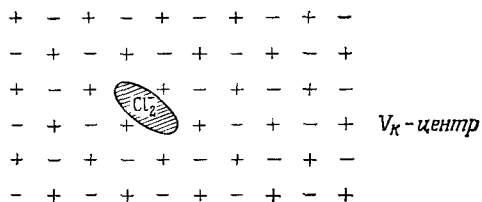
¹⁾ Сокращение от соответствующего немецкого термина Farbzentrum (центр окраски).

²⁾ Тем не менее F -центры наиболее многочисленны.

три вакансии соседних отрицательных ионов в плоскости (111) связывают три электрона.

Потребовалась масса изобретательности, чтобы показать, что наблюдаемые спектры действительно обусловлены этими различными типами дефектов. Идентификация стала возможной, когда выяснилось, что структура уровней каждого центра весьма индивидуальным образом изменяется под влиянием давления или электрического поля.

Резонансы в оптическом поглощении, обусловленные центрами окраски, выражены менее резко, чем в спектрах поглощения изолированных атомов. Это связано с тем, что ширина линии обратно пропорциональна времени жизни



Фиг. 30.8. Центры окраски со связанными дырками образуются без участия вакансий в подрешетке положительных ионов.

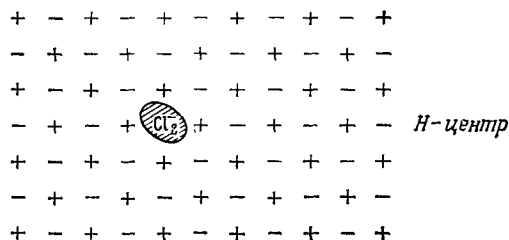
Существование V_K -центра обусловлено возможностью образования связанного состояния дырки и двух соседних отрицательных ионов.

возбужденного состояния. Изолированные атомы могут вернуться в основное состояние только в результате сравнительно медленного процесса — излучения фотона, в то время как «атом», соответствующий F -центру, сильно взаимодействует с твердым телом, в котором он находится, и может терять энергию, испуская фононы.

Можно было бы предположить, что при нагревании щелочно-галогидного кристалла в присутствии газообразного галогена в подрешетке щелочного металла должны возникать вакансии, образующие связанные состояния с дырками. Однако такие *антиподы* F -центра и его «родственников» не были до сих пор обнаружены. Дырки могут образовывать связанные состояния с точечными дефектами, но еще не было отмечено случая, чтобы этими дефектами оказались вакансии на месте положительных ионов. Действительно, существование наиболее хорошо изученного дырочного центра, V_K -центра, вообще не связано с вакансиями. Такой центр возникает в том случае, когда дырка связывает два соседних отрицательных иона (например, ионы хлора); в результате образуется система, спектр которой весьма напоминает спектр Cl_2 (фиг. 30.8). Похожий «дырочный центр», H -центр, по-видимому, возникает, если междоузельный ион хлора оказывается таким же образом связанным посредством дырки с (симметрично расположенными) ионами в решетке, т. е. однократно ионизованная молекула хлора занимает в решетке место одного отрицательного иона (фиг. 30.9). Спектры V_K - и H -центров довольно похожи, что сильно мешало четкому их разделению.

Начав с идентификации и создания центров окраски, можно пойти дальше. Например, можно попытаться найти или создать простой F -центр, в котором ион примеси замещает один из шести положительных ионов — ближайших соседей данной вакансии (фиг. 30.10). В этом случае речь идет об F_A -центре, пониженная симметрия которого весьма радует спектроскопистов.

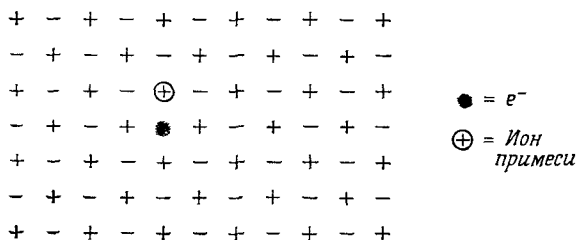
И наконец, продолжая поиски противоположностей, следовало бы попытаться выяснить, наблюдался ли антипод V_K -центра, а именно локализованный электрон, связывающий два соседних положительно заряженных иона. На этот



Фиг. 30.9. H -центр, который принято рассматривать как результат образования связанного состояния междоузельного иона хлора и такого же иона, симметрично расположенного в решетке (связь осуществляется с помощью дырки).

Таким образом, возникает однократно ионизованная молекула хлора, которая должна занимать в решетке место одного отрицательного иона.

вопрос следует ответить отрицательно, поскольку молекула Cl_2 (с ковалентной связью) существует, а молекулы Na_2 , вообще говоря, нет. Действительно, асимметрия между электронными и дырочными центрами обусловлена именно



Фиг. 30.10. F_A -центр, в котором один из шести ближайших положительных ионов, окружающих вакансию в подрешетке отрицательных ионов, замещен примесным ионом.

При этом понижается симметрия уровней связанного электрона. Такой тип объединения примеси и вакансии часто оказывается энергетически выгодным.

отличием валентных электронов натрия (занимающих s -уровни) и хлора (занимающих p -уровни): только p -электроны могут образовывать ковалентную связь. Однако некое образование, менее локализованное, чем антипод V_K -центра, реально существует и называется *поляроном*.

ПОЛЯРОНЫ

Если поместить электрон в зону проводимости идеального ионного кристалла, то может оказаться энергетически выгодным, чтобы он занимал локализованный в пространстве уровень, образование которого сопровождается локальной деформацией первоначально правильной ионной решетки (т. е. ее поляризацией). Эта деформация обеспечивает экранирование поля электрона и уменьшает его электростатическую энергию. Подобное образование (электрон плюс наведенная поляризация решетки) оказывается значительно более подвижным, чем те дефекты, с которыми мы имели дело до сих пор. Обычно его рассматривают совсем не как дефект, а как нечто существенно усложняющее теоретическое

рассмотрение подвижности в ионных или частично ионных кристаллах. Теории поляронов весьма сложны, поскольку требуется рассматривать электрон, сильно взаимодействующий с ионными степенями свободы ¹⁾.

ЭКСИТОНЫ

Легче всего наглядно представить себе такие точечные дефекты, как отсутствующие ионы (вакансии), избыточные (междоузельные) ионы или же ионы другого типа (примеси замещения). Не столь очевиден случай, когда ион в идеальном кристалле отличается от своих соседей только возбуждением электронного состояния. Такой «дефект» называется *экситоном Френкеля*. Поскольку в возбужденном состоянии может находиться любой ион, а между внешними электронными оболочками ионов имеется сильное взаимодействие, энергия возбуждения может в реальной ситуации передаваться от одного иона к другому. Следовательно, перемещение экситона Френкеля по кристаллу не связано с изменением положения ионов, поэтому он (как и полярон) имеет гораздо большую подвижность, чем вакансии, междоузельные атомы и примеси замещения. В большинстве задач вообще не имеет смысла считать экситон локализованным. При более строгом описании электронную структуру кристалла, содержащего экситон, представляют как суперпозицию квантовомеханических состояний, в которой возбуждение с равной вероятностью может быть отнесено к любому иону в кристалле. Последний подход связан с представлением о конкретных возбужденных ионах совершенно так же, как в теории зонной структуры (гл. 10) описание с помощью блоховских уровней в приближении сильной связи связано с представлением об уровнях отдельных атомов.

Поэтому экситон, возможно, лучше рассматривать как одно из более сложных проявлений зонной структуры, а не как дефект в кристалле. Действительно, если признать, что более правильное описание экситона представляет собой задачу зонной теории, можно рассмотреть это явление с совершенно другой точки зрения.

Предположим, что мы нашли основное состояние электронов в диэлектрике в приближении независимых электронов. Низшее возбужденное состояние диэлектрика будет, очевидно, отвечать переносу электрона с самого высокого уровня в наиболее высоко расположенной заполненной зоне (т. е. в валентной зоне) на самый нижний уровень наинизшей незаполненной зоны (зоны проводимости) ²⁾. Такое изменение распределения электронов не влияет на самосогласованный потенциал, в котором они движутся [см. (17.7) или (17.15)]. Это объясняется тем, что блоховские электроны не локализованы ($|\psi_{nk}(r)|^2$ — периодическая функция), поэтому локальное изменение плотности заряда, обусловленное переходом одного электрона на другой уровень, имеет порядок $1/N$ (поскольку только $1/N$ часть заряда электрона окажется в некоторой выбранной элементарной ячейке), т. е. пренебрежимо мало. Поэтому для возбужденной конфигурации не надо проводить нового расчета электронных энергетических уровней; энергия первого возбужденного состояния будет превышать энергию основного состояния на величину $\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v$, где \mathcal{E}_c — минимальная энергия в зоне проводимости, а \mathcal{E}_v — максимальная энергия в валентной зоне.

¹⁾ Подробную информацию о поляронах можно найти в книге [2] и обзорной статье [3]. Следует предупредить читателя, что рассмотрение полярона как подвижного антипода V_K -центра отражает только отчаянные усилия авторов сделать изложение последовательным. Это отнюдь не ортодоксальная точка зрения.

²⁾ Мы используем терминологию, введенную на стр. 184.

Однако имеется и другой способ создать возбужденное состояние. Предположим, что одноэлектронный уровень формируется как суперпозиция какого-то числа уровней вблизи минимума зоны проводимости, которое достаточно для того, чтобы образовался хорошо локализованный волновой пакет. Поскольку волновой пакет должен быть образован уровнями, лежащими в окрестности минимума, энергия волнового пакета $\bar{\epsilon}_c$ несколько превышает ϵ_c . Кроме того, предположим, что уровень валентной зоны, с которого уходит электрон, тоже представляет собой волновой пакет, образованный уровнями вблизи максимума валентной зоны (так что его энергия $\bar{\epsilon}_v$ несколько меньше ϵ_v), и что, кроме того, центр этого волнового пакета расположен в пространстве очень близко от центра волнового пакета из зоны проводимости. Если бы мы пренебрегли электрон-электронным взаимодействием, то энергия, необходимая для переноса электрона с волнового пакета в валентной зоне на соответствующий пакет в зоне проводимости, была бы равна $\bar{\epsilon}_c - \bar{\epsilon}_v > \epsilon_c - \epsilon_v$. Однако, поскольку уровни локализованы, будет существовать также заметный отрицательный вклад в энергию за счет кулоновского притяжения (локализованного) электрона из зоны проводимости и (локализованной) дырки в валентной зоне.

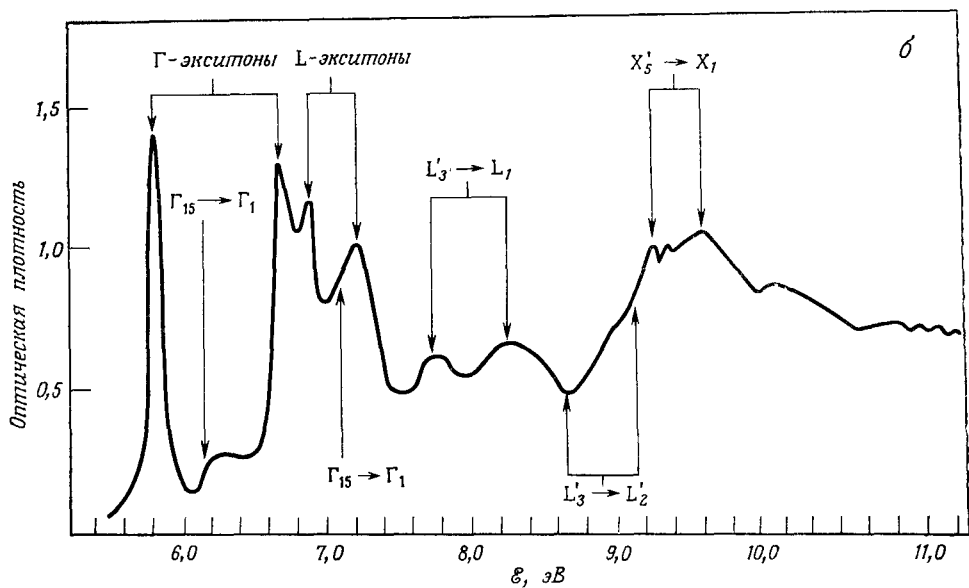
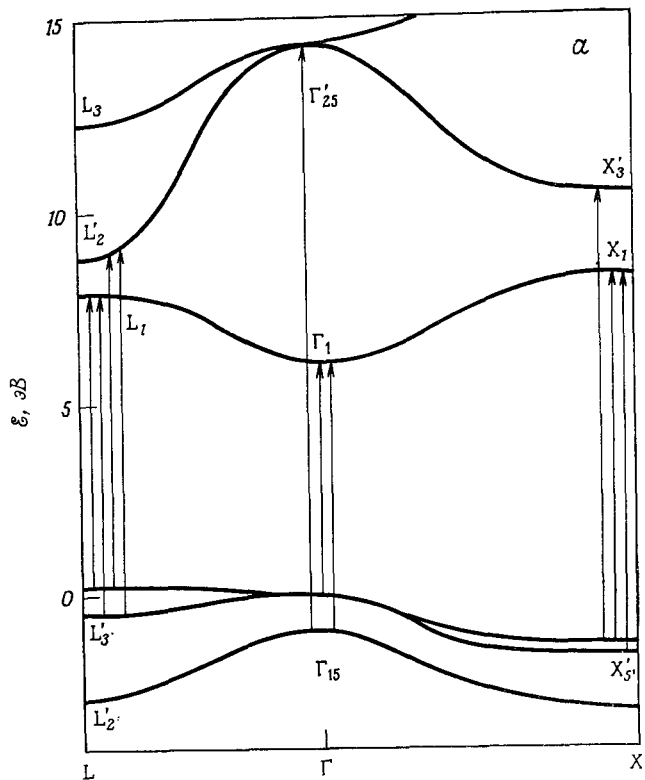
Эта дополнительная электростатическая отрицательная энергия может понизить полную энергию возбуждения до значения, меньшего, чем $\epsilon_c - \epsilon_v$. Таким образом, низшее возбужденное состояние кристалла в действительности представляет собой более сложный тип возбужденного состояния, которое характеризуется наличием пространственной корреляции между электроном проводимости и дыркой, оставшейся на его месте. Это подтверждается положением края оптического поглощения, который находится ниже порога непрерывного спектра, обусловленного межзонными переходами (фиг. 30.11). В этом же можно убедиться с помощью следующего элементарного теоретического рассмотрения, показывающего, что учет электрон-дырочного притяжения всегда приводит к понижению энергии.

Рассмотрим случай, когда пространственные размеры области, в которой локализованы электронные и дырочные уровни, значительно превышают постоянную решетки. Поэтому мы можем провести квазиклассическое рассмотрение типа того, которое использовалось нами при описании примесных уровней в полупроводниках (гл. 28). Будем рассматривать электрон и дырку как частицы с массами m_c и m_v . Эти величины представляют собой эффективные массы носителей в зоне проводимости и в валентной зоне [см. (28.3)], которые мы для простоты считаем изотропными. Электрон и дырка испытывают кулоновское притяжение, которое экранируется за счет диэлектрической проницаемости ϵ кристалла. Очевидно, мы имеем полную аналогию с задачей об атоме водорода, в которой приведенную водородную массу μ (определяемую равенством $1/\mu = 1/M_{\text{prot}} + 1/m_{\text{el}} \approx 1/m_{\text{el}}$) следует заменить величиной m^* — приведенной эффективной массой ($1/m^* = 1/m_c + 1/m_v$), а заряд электрона — величиной e/ϵ . Следовательно, будут существовать связанные состояния, наинизшее из которых локализовано в областях с пространственным размером порядка боровского радиуса, определяемого как

$$a_{ex} = \frac{\hbar^2}{m^* (e^2/\epsilon)} = \epsilon \frac{m}{m^*} a_0. \quad (30.20)$$

Энергия связанного состояния меньше энергии ($\epsilon_c - \epsilon_v$) невзаимодействующих электрона и дырки на величину

$$E_{ex} = \frac{e^2/\epsilon}{2a_{ex}^*} = \frac{m^*}{m} \frac{1}{\epsilon^2} \frac{e^2}{2a_0} = \frac{m^*}{m} \frac{1}{\epsilon^2} (13,6) \text{ эВ}. \quad (30.21)$$



Фиг. 30.11. *а* — зонная структура KI, полученная Филлипсом [5] путем исследования оптического спектра поглощения этого вещества.
б — спектр экситонных состояний, образовавшихся вблизи различных максимумов и минимумов валентной зоны и зоны проводимости (согласно результатам работы [6], приведенным в обзоре Филлипса [7]).

Такая модель применима, если величина a_{ex} гораздо больше постоянной решетки (т. е. $a_{ex} \gg a_0$). Однако диэлектрики с малой шириной запрещенной зоны обычно характеризуются малыми эффективными массами носителей тока и большими диэлектрическими проницаемостями, поэтому нетрудно добиться выполнения указанного условия, особенно в полупроводниках. Такой водородо-подобный спектр действительно наблюдался при исследовании оптического поглощения ниже порога возникновения непрерывного спектра, отвечающего межзонным переходам.

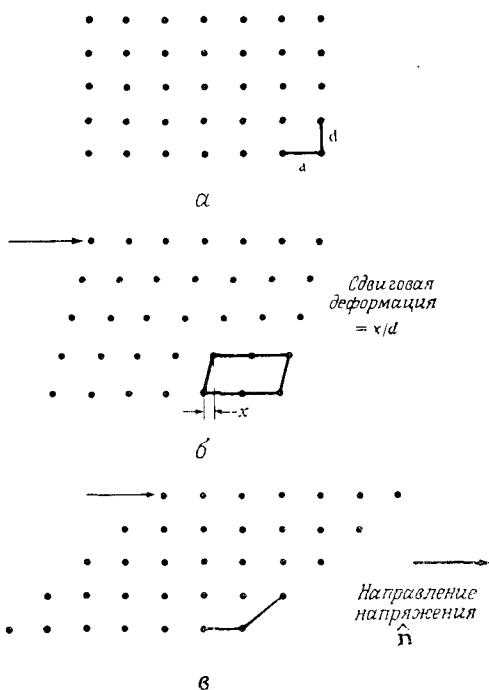
Экситон, описываемый подобной моделью, носит название *экситона Ванье — Мотта*. По мере увеличения локализации атомных уровней, из которых формируются уровни зон, ϵ и a^* уменьшаются, m^* растет и экситон становится более локализованным; в конце концов картина Ванье — Мотта, очевидно, становится неприменимой. Экситон Ванье — Мотта и экситон Френкеля — это противоположные предельные случаи одного и того же явления. В экситоне Френкеля, обязанном своим существованием возбужденному уровню только одного иона, электрон и дырка жестко локализованы на атомных масштабах. К указанному классу относятся экситонные спектры инертных газов в твердом состоянии¹⁾.

ЛИНЕЙНЫЕ ДЕФЕКТЫ (ДИСЛОКАЦИИ)

Одной из самых явных неудач модели, в которой твердое тело рассматривается как идеальный кристалл, была ее неспособность объяснить порядок величины силы, необходимой для пластической (т. е. остаточной и необратимой) деформации кристалла. Предположив, что твердое тело — это идеальный кристалл, легко оценить такую силу.

Допустим, что кристалл представляет собой семейство параллельных плоскостей, которые образованы узлами решетки и находятся на расстоянии d друг от друга, как это изображено на фиг. 30.12. Рассмотрим сдвиговую деформацию кристалла, при которой каждая плоскость смещается параллельно

самой себе вдоль некоторого выбранного направления \hat{n} на расстояние x относительно нижележащей плоскости. Пусть дополнительная энергия на единицу объема, обусловленная сдвигом, равна $u(x)$. Можно предположить, что для малых x энергия u должна быть квадратичной функцией x (значение $x = 0$ отвечает равновесию), и ее можно рассматривать в рамках теории упругости,



Фиг. 30.12. Недеформированный кристалл, испытывающий постепенно увеличивающуюся сдвиговую деформацию.

a — идеальный кристалл.
 b — деформированный кристалл.
 c — кристалл, деформированный настолько сильно, что он имеет такую же внутреннюю конфигурацию, как и недеформированный кристалл.

¹⁾ Подробная информация об экситонах имеется в книге [4].

изложенной в гл. 22. Например, если кристалл кубический, то для плоскостей (100) и направления $[010]$ получим (см. задачу 4)

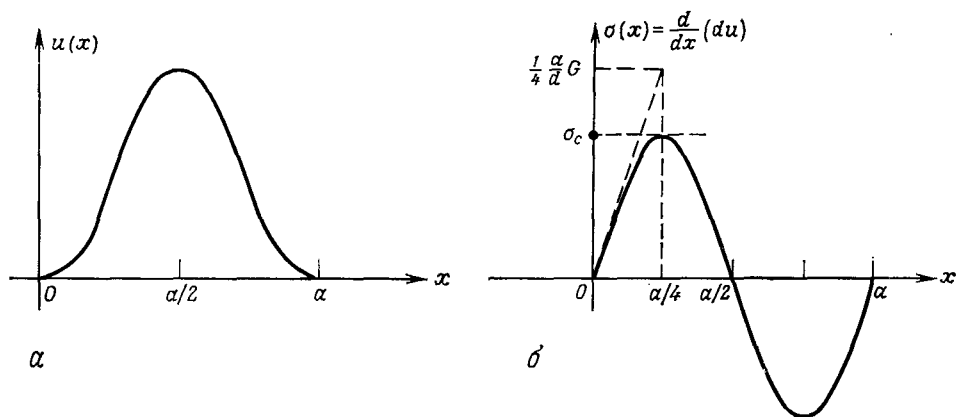
$$u = 2 \left(\frac{x}{d} \right)^2 C_{44}. \quad (30.22)$$

Более общее выражение имеет вид

$$u = \frac{1}{2} \left(\frac{x}{d} \right)^2 G, \quad (30.23)$$

где G — значение типичного упругого модуля, имеющее порядок 10^{11} — 10^{12} дин/см² (см. табл. 22.2).

Формула (30.23), естественно, несправедлива в случае очень больших x . Если рассмотреть предельный случай, когда смещение x равно наименьшему из векторов решетки Браве a и направлено по \hat{n} , то смещенную конфигурацию



Фиг. 30.13. а — поведение дополнительной энергии (на единицу объема) $u(x)$, связанной со сдвиговой деформацией x .

Отметим, что $u(x + a) = u(x)$.

б — зависимость силы (в расчете на единицу площади в каждой плоскости), необходимой для поддержания деформации x , от величины x .

В этой простой модели порядок величины максимального или критического напряжения σ_c можно оценить, если взять значение σ в точке $x = a/4$, или же, воспользовавшись иным способом, экстраполировать область линейного роста $\sigma(x)$ до значения $x = a/4$.

(пренебрегая поверхностными эффектами) нельзя отличить от недеформированного кристалла и величина $u(a)$ окажется равной нулю. Действительно, u есть периодическая функция x с периодом a , т. е. $u(x + a) = u(x)$ и приобретает вид (30.23) только при $x \ll a$ (фиг. 30.13, а). В результате, если взять в качестве исходного идеальный кристалл и рассмотреть силу $\sigma(x)$ (на единицу площади в данной плоскости), которая необходима, чтобы поддерживать смещение x (эта сила называется сдвиговым напряжением), оказывается, что эта сила не будет неограниченно возрастать с увеличением x . Ее максимальное значение можно оценить следующим образом.

Если кристалл построен из N плоскостей площадью A , то его объем равен $V = ANd$ и сдвиговое напряжение определяется формулой

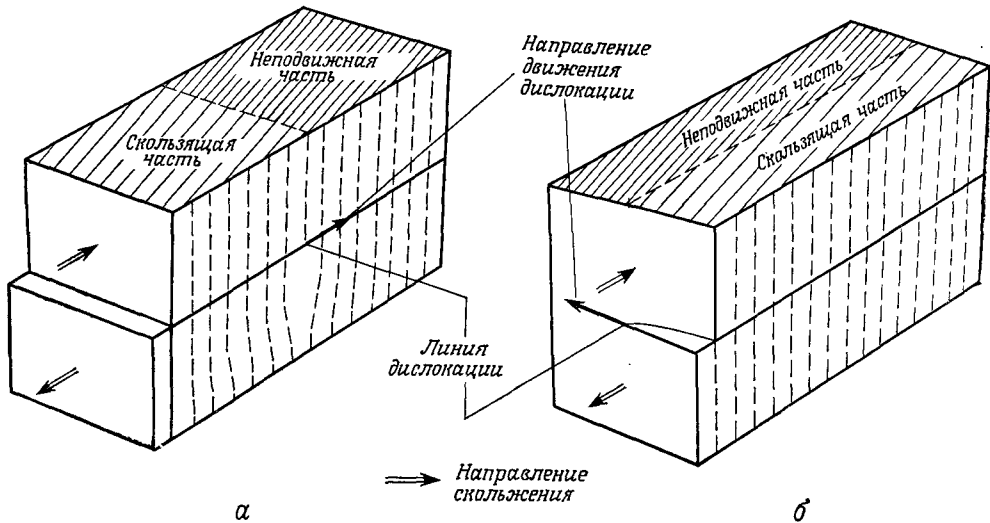
$$\sigma = \frac{1}{NA} \frac{d}{dx} (Vu) = d \left(\frac{du}{dx} \right). \quad (30.24)$$

Это выражение имеет максимум при некотором смещении x_0 , лежащем между нулем и $a/2$ (фиг. 30.13, б). Если мы грубо оценим максимальное значение σ ,

экстраполировав линейное изменение $\sigma(x)$ (имеющее место при малых x) до значения $x = a/4$, то получим такую оценку величины критического сдвигового напряжения:

$$\sigma_c \approx \frac{d}{dx} \frac{1}{2} G \frac{x^2}{d} \Big|_{x=a/4} = \frac{1}{4} \frac{a}{d} G \approx 10^{11} \text{ дин/см}^2. \quad (30.25)$$

Если приложенное сдвиговое напряжение превышает величину σ_c , то ничто не препятствует смещению плоскостей относительно друг друга, т. е. кристалл испытывает *скольжение*. Из фиг. 30.13, б видно, что формула (30.25) дает только грубую оценку критического сдвигового напряжения. Однако наблюдаемые значения критического сдвигового напряжения даже в заведомо хорошо приготовленных монокристаллах могут быть меньше найденных по формуле (30.25)



Фиг. 30.14. а — скольжение в кристалле, обусловленное движением краевой дислокации. б — скольжение в кристалле, обусловленное движением винтовой дислокации.

чуть ли не в 10^4 раз! Такая величина ошибки показывает, что описание скольжения, на основании которого была получена оценка (30.25), просто неправильно.

В действительности процесс возникновения скольжения определяется в большинстве случаев более тонким механизмом. Решающую роль играют здесь линейные дефекты особого типа, называемые *дислокациями*. Два самых простых вида дислокаций, *винтовые* и *краевые*, изображены на фиг. 30.14 и более подробно описаны ниже. Плотности дислокаций в реальных кристаллах зависят от способа изготовления образца ¹⁾ и могут изменяться в пределах 10^2 — 10^{12} см⁻². Вдоль линейной дислокации локальная деформация кристалла столь велика, что для того, чтобы сдвинуть дислокацию в сторону на одну постоянную решетки, т. е. создать дополнительную деформацию, требуется относительно малое дополнительное напряжение. Более того, перемещение

¹⁾ Как было указано выше, образование линейных дефектов не есть термодинамически равновесное явление. Поэтому не существует какого-либо внутреннего присущего данному кристаллу значения плотности дислокаций (которое нельзя было бы значительно снизить при отжиге).

дислокации на расстояние, во много раз превышающее межатомное, приводит к тому, что две половины кристалла, разделенные плоскостью, в которой происходит смещение дислокации¹⁾, сдвигаются на расстояние, равное постоянной решетки²⁾.

Можно представить себе, что краевая дислокация (фиг. 30.14, а) образуется, если удалить из кристалла атомную полуплоскость, ограниченную линией дислокации, а затем аккуратно соединить две плоскости, расположенные по обе стороны от удаленной, так, чтобы расположение атомов, свойственное идеальному кристаллу, осталось неизменным везде, кроме ближайшей окрестности линии дислокации³⁾.

Аналогично можно «сконструировать» винтовую дислокацию (фиг. 30.14, б), рассмотрев плоскость, ограниченную линией дислокации, и представив себе, что выше этой плоскости кристалл сначала смещается на вектор трансляции решетки, параллельный линии дислокации, а потом соединяется с нижележащей частью кристалла, причем существовавший порядок в расположении атомов кристалла нарушается только вблизи самой линии.

В общем случае дислокации не обязательно должны быть прямолинейными. Можно описывать дислокацию как некоторую линию в кристалле (замкнутую или же оканчивающуюся на его границах) со следующими свойствами:

1. Вдали от этой линии кристалл локально практически не отличается от идеального.

2. Вблизи этой линии атомы заметно смещены относительно узлов решетки исходного кристалла.

3. Имеется отличный от нуля *вектор Бюргерса*.

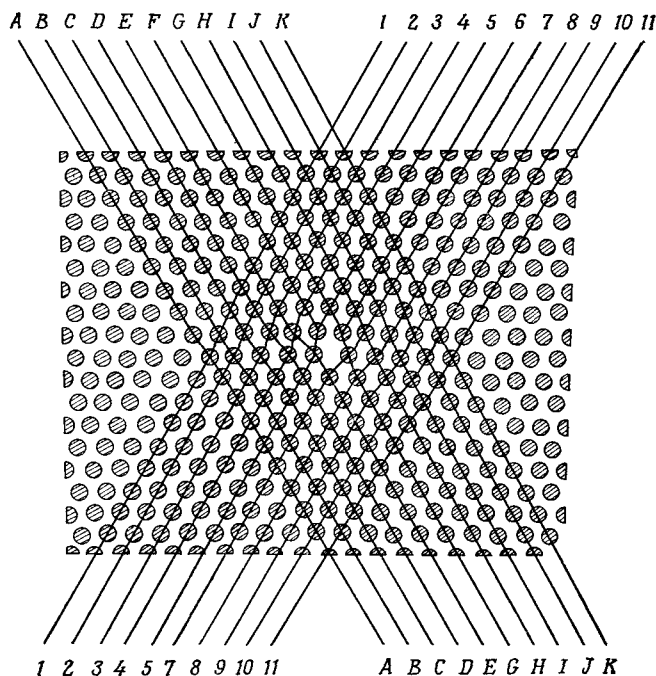
Вектор Бюргерса определяется следующим образом. Рассмотрим замкнутую кривую, проходящую через последовательность узлов решетки; эту кривую можно получить, совершив ряд смещений на вектор трансляции решетки Бравэ (фиг. 30.16, нижняя кривая). Теперь проделаем ту же последовательность смещений в кристалле, где, возможно, имеется дислокация (верхняя кривая на фиг. 30.16). Контрольный контур должен проходить достаточно далеко от дислокации, чтобы кристалл вблизи него практически не отличался от недеформированного, поскольку лишь в этом случае слова «та же последовательность смещений» имеют однозначный смысл. Если в результате последовательных смещений мы не вернемся к исходной точке, то отсюда следует, что кривая проведена вокруг дислокации. Вектор решетки Бравэ \mathbf{b} , который соединяет исходную точку с конечной, называется вектором Бюргерса данной дислокации⁴⁾.

¹⁾ Часто проводят аналогию с движением длинной складки по коврику. В результате ковер немного сдвигается, но для этого требуется потратить значительно меньше усилий, чем для перемещения всего ковра на то же расстояние.

²⁾ Существует другой тип скольжения, обусловленный дислокациями, когда структура кристалла, испытывающего скольжение, более сложным образом связана с структурой неподвижной части (см. ниже описание двойникования).

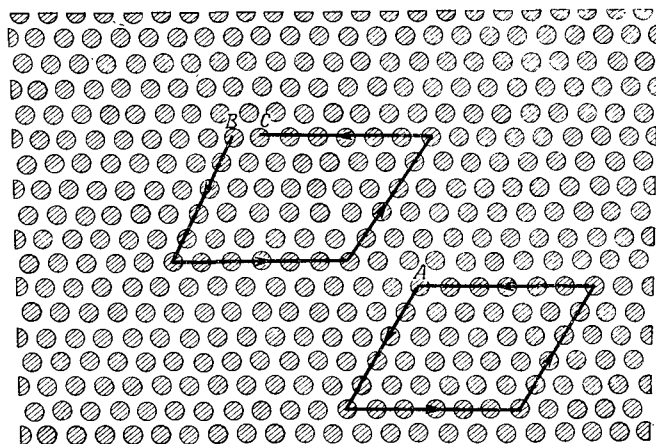
³⁾ Однако только представление о линии дислокации имеет самостоятельную ценность. Существует неограниченное число способов, позволяющих получить данную краевую дислокацию путем удаления одной из атомных плоскостей. Можно также представить, что дислокация образуется, если вставить дополнительную плоскость между плоскостями идеального кристалла (фиг. 30.15). То же самое относится и к винтовой дислокации.

⁴⁾ При $\mathbf{b} = 0$ линейный дефект не является дислокацией (если только не возникает такая ситуация, когда контур окружает две дислокации с равными по величине и противоположно направленными векторами Бюргерса). Линейная цепочка вакансий удовлетворяет критериям 1 и 2, но она не представляет собой дислокацию. (Если удалить какой-нибудь ион из области, которую окружает нижняя кривая на фиг. 30.16, контур все равно останется замкнутым.)



Фиг. 30.15. Неоднозначность «конструктивного» определения дислокации. (Из работы [8].)

Показана одна плоскость в кристалле, перпендикулярная линии отдельной краевой дислокации. (Точку, где дислокация пересекает плоскость, легче всего обнаружить, рассматривая рисунок под малым углом вдоль какого-нибудь из семейств параллельных линий). Дислокацию можно описать как результат введения дополнительной атомной плоскости, которая пересекает верхнюю часть рисунка по линии 6, но с тем же успехом можно утверждать, что дополнительная плоскость пересекает верхнюю часть рисунка по линии F . Можно описать дислокацию и по-другому, а именно как результат удаления атомной плоскости из нижней половины рисунка; эта плоскость может лежать или между линиями 5 и 7, или между линиями E и G . Построение основано на полученных Брэггом и Наем [8] photographиях системы мелких пузырьков.



Фиг. 30.16. Два контура в некоторой атомной плоскости кристаллической решетки.

Нижний контур проведен в области без дислокаций. Если выйти из точки A и сделать пять шагов вниз, шесть направо, пять вверх и шесть налево, то мы опять вернемся в A . Верхний контур окружает дислокацию (линия дислокации перпендикулярна атомной плоскости). Если выйти из точки B и проделать ту же последовательность шагов (пять вниз, шесть направо, пять вверх, шесть налево), мы попадаем в точку C , а не в исходную точку B . Вектор, соединяющий точку B с C , и есть вектор Бюргерса b . (Дислокацию, которую окружает верхний контур, легче всего обнаружить, рассматривая страницу под очень малым углом).

Если немного подумать, то можно убедиться, что вектор Бюргерса для данной дислокации не зависит от того, по какому контуру мы ее обходим. Вектор Бюргерса перпендикулярен краевой дислокации и параллелен винтовой дислокации. Дислокации, более сложные, чем краевая и винтовая, также могут быть описаны единственным не зависящим от контура вектором Бюргерса, хотя соотношение между направлением вектора Бюргерса и геометрией искаженной области будет не столь простым, как для краевой и винтовой дислокации ¹⁾.

ПРОЧНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ

Низкая прочность хороших кристаллов в течение многих лет представлялась загадкой. Отчасти, конечно, это было обусловлено тем, что экспериментальные данные легко могли привести к неправильным выводам. Было обнаружено, что прочность сравнительно плохо приготовленных кристаллов близка к тем высоким значениям, которые мы получили вначале, оценивая прочность идеального кристалла. Однако было установлено также, что, когда структура кристалла улучшалась (например, при отжиге), его прочность резко падала, становясь на несколько порядков ниже в очень хорошо приготовленных кристаллах. Естественно было бы предполагать, что наблюдаемая прочность в более совершенных образцах должна приближаться к значениям, свойственным идеальному кристаллу, но в действительности все происходило наоборот.

Три человека независимо друг от друга предложили в 1934 г. ²⁾ объяснение такого поведения, связав его с наличием дислокаций ³⁾. Они высказали предположение, что почти во всех реальных кристаллах содержатся дислокации и пластическая деформация происходит за счет их движения, как мы это уже описывали выше. Итак, имеются два пути создания прочного кристалла. Один из них заключается в создании действительно идеального кристалла, не содержащего никаких дислокаций, но этого крайне трудно достигнуть ⁴⁾. Другой путь — попытаться воспрепятствовать движению дислокаций, поскольку, несмотря на то, что дислокации сравнительно легко перемещаются в идеальном кристалле, работа, затрачиваемая на их перемещение, может значительно возрасти, если на их пути встречаются междоузельные атомы, примеси или даже другие дислокации.

Следовательно, плохо приготовленный кристалл оказывается твердым, поскольку он набит дислокациями и дефектами, которые настолько мешают друг другу двигаться, что скольжение может происходить только посредством описанного ранее механизма, требующего значительно большей затраты энергии. Однако если кристалл сделать более чистым и совершенным, т. е. вывести большинство дислокаций из кристалла, уменьшить число вакансий и междоузельных атомов до (весьма низкого) термодинамически равновесного значения, то оставшиеся дислокации смогут беспрепятственно двигаться и кристалл

¹⁾ Возникновение замкнутой дислокации можно понять, обратившись к описанной ниже модели и воспользовавшись скальпелем и клеем. Разрежем кристалл по поверхности, натянутой на некоторый контур, сместим поверхности по обе стороны от разреза, а затем опять склеим, удалив или добавив атомы, необходимые для сохранения идеальной структуры. В результате такой операции мы получим дислокацию с вектором Бюргерса, совпадающим с тем вектором, на который были смещены поверхности. Топологическое определение (которое эквивалентно), возможно, легче воспринимается интуитивно, поскольку оно не требует размышлений над этими не совсем понятными операциями.

²⁾ Это были Тейлор, Орован и Поляни (см. работы [9—11]). Представление о дислокациях в рамках классической теории упругости ввел В. Вольтерра примерно за 30 лет до этого.

³⁾ Прямые экспериментальные доказательства существования дислокаций были получены лишь через 10 лет.

⁴⁾ См., однако, ниже описание «усов».

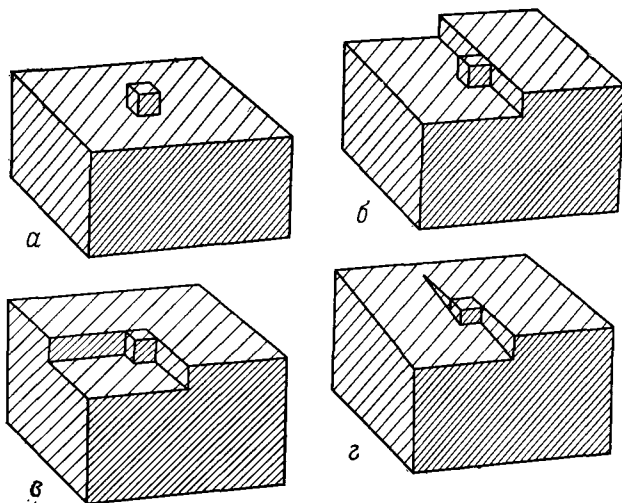
будет легко деформироваться. В таком состоянии кристалл очень мягок. Если можно было бы продолжить процесс до полного исчезновения всех дислокаций, то кристалл снова стал бы твердым. В некоторых случаях, как мы увидим ниже, это действительно наблюдается.

ДЕФОРМАЦИОННОЕ УПРОЧНЕНИЕ

Хорошо известно, что стержень из мягкого металла после ряда сгибаний и разгибаний перестает в конце концов сгибаться и ломается. Это пример *деформационного упрочнения*. При каждом сгибании все новые и новые дислокации возникают в металле, пока их число не станет столь большим, что они уже мешают двигаться друг другу. Тогда кристалл теряет способность к пластической деформации и при дальнейшем воздействии на него ломается.

ДИСЛОКАЦИИ И РОСТ КРИСТАЛЛОВ

Проблему пластического (т. е. необратимого) течения удалось разрешить, связав ее с движением дислокаций. Столь же запутанной была проблема роста кристаллов, решение которой было получено лишь после того, как была принята во внимание возможность существования винтовых дислокаций.



Фиг. 30.17. Различные возможные механизмы роста кристаллов.

Атомы сравнительно слабо связаны с плоской поверхностью идеального кристалла (а), сильнее связаны со ступенькой, образованной двумя плоскостями (б), и наиболее сильно связаны в углу, образованном двумя ступеньками (в). Если в кристалле имеется винтовая дислокация (г), то при добавлении атомов локально плоская структура может образовывать бесконечную спираль вокруг дислокации. Рост кристалла таким способом происходит значительно быстрее, поскольку при этом не требуется образование зародыша новой плоскости, как в случае а.

Предположим, что мы выращиваем большой кристалл, поместив маленький кусочек кристалла в парь соответствующего вещества. Атомам пара легче всего занять те узлы решетки, которые окружены уже заполненными узлами. Поэтому атом сравнительно непрочно связан с плоской поверхностью идеального кристалла; более сильной оказывается связь со ступенькой, образованной двумя плоскостями, а наибольшую величину сила связи имеет, когда атом расположен в углу (фиг. 30.17). Будем считать растущий кристалл идеальным;

кроме того, предположим, что рост происходит последовательно плоскостью за плоскостью. Тогда образование каждой новой плоскости обязательно должно начинаться с конденсации атома на поверхности, как изображено на фиг. 30.17, а. Поскольку в этом случае связь сравнительно слаба, такой процесс (который называется «образованием зародыша следующего слоя») должен происходить значительно медленнее, чем нужно для объяснения наблюдаемой скорости роста кристалла. Если, однако, в кристалле имеется винтовая дислокация, то совсем не обязательно, чтобы возникал зародыш атомной плоскости, так как локально плоская структура может бесконечно накручиваться на дислокацию подобно винтовой лестнице (фиг. 30.17, з).

УСЫ

При описанном выше способе роста кристаллов могут образовываться очень длинные тонкие нитевидные кристаллы — «усы» (whiskers), которые навиваются на одну винтовую дислокацию и тем самым продолжают ее на очень большую длину. Такие усы могут содержать только одну дислокацию (саму затравочную винтовую дислокацию) и обнаруживают прочность, сравнимую с предсказываемой в модели идеального кристалла.

НАБЛЮДЕНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ И ДРУГИХ ДЕФЕКТОВ

Одно из самых первых подтверждений того, что дислокации (и другие виды дефектов) действительно существуют в кристаллах, выращенных в обычных условиях, было получено Брэггом и Наем [8], исследовавшими системы одинаковых пузырьков, плавающих на поверхности мыльного раствора. Двумерная система пузырьков, слипающихся под действием сил поверхностного натяжения, очень хорошо аппроксимирует некоторое сечение кристалла. В структурах, образованных пузырьками, были обнаружены и точечные дефекты, и дислокации, и границы зерен.

Впоследствии дефекты в твердых телах наблюдались и непосредственно методом электронной микроскопии (в проходящем пучке электронов). С помощью химического травления также удалось выявить точки пересечения дислокаций с поверхностью твердых тел. Около таких точек твердое тело сильно деформировано и под действием химически активных веществ в основном удаляются именно атомы, лежащие в деформированной области.

ДЕФЕКТЫ УПАКОВКИ КАК ПРИМЕР ДВУМЕРНЫХ ДЕФЕКТОВ

Существует более сложный тип скольжения, обусловленный дислокациями. Оно возникает в том случае, когда приложенное усилие вызывает когерентное рождение дислокаций в следующих друг за другом атомных плоскостях. При движении любой дислокации по кристаллу позади нее остается атомная плоскость, сдвинутая на вектор, не совпадающий с вектором решетки Бравэ; в результате же прохождения целого семейства дислокаций образуется область, в которой кристаллическая структура оказывается зеркальным отражением (относительно плоскости скольжения) первоначальной структуры кристалла. Такой процесс называют двойникованием, а саму измененную область — деформационным двойником.

Например, в идеальном гранецентрированном кубическом кристалле последовательное расположение плоскостей типа (111) может быть представ-

лено в виде схемы

$$\dots \overbrace{ABC} \overbrace{ABC} \overbrace{ABC} \overbrace{ABC} \dots, \quad (30.26)$$

как это изображено на фиг. 4.21. После скольжения, приводящего к образованию деформационного двойника, схема принимает следующий вид:

$$\dots \overbrace{ABC} \overbrace{ABC} \overbrace{ABC} \downarrow \overbrace{BCA} \overbrace{BCA} \overbrace{BCA} \overbrace{BCA} \dots, \quad (30.27)$$

где двойной стрелкой отмечена граница области, в которой происходило скольжение.

Смещенные таким образом атомные плоскости носят название дефектов упаковки. В качестве другого примера можно привести такое расположение плоскостей:

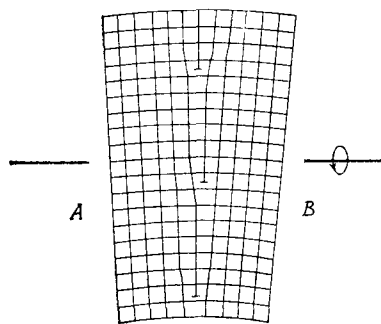
$$\dots \overbrace{ABC} \overbrace{ABC} \overbrace{ABC} \downarrow \overbrace{BCA} \overbrace{ABC} \overbrace{ABC} \dots, \quad (30.28)$$

Здесь данная плоскость (отмеченная двойной стрелкой) находится не на своем месте; ее расположение соответствует последовательности плоскостей в гексагональной плотноупакованной решетке, а не в гранецентрированной кубической; за этой плоскостью продолжается обычное (не зеркально отраженное) расположение плоскостей, характерное для г. ц. к. решетки.

МАЛОУГЛОВЫЕ ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН

Граница зерен образуется, если два по-разному ориентированных кристалла имеют общую плоскую поверхность. Когда различие в ориентации *мало*, мы имеем дело с *малоугловой* границей зерен. В качестве соответствующего примера на фиг. 30.18 изображена *наклонная* граница. Она образована линейной последовательностью краевых дислокаций. Существует также граница *кручения*, образованная последовательностью винтовых дислокаций. В общем случае малоугловые границы представляют собой смесь этих двух типов границ.

Большинство реальных кристаллов, за исключением очень тщательно приготовленных, состоит из многих слегка разориентированных зерен, разделенных малоугловыми границами. Разориентировка достаточно мала, так что при дифракции рентгеновских лучей брэгговские пики остаются резко выраженными, однако наличие зерен оказывает существенное влияние на интенсивность этих пиков.



Фиг. 30.18. Малоугловая наклонная граница (вид межзеренной границы).

Такую границу можно представить в виде последовательности краевых дислокаций. Если часть *B* кристалла повернута относительно части *A* на небольшой угол вокруг показанной на фигуре оси, то у границы появляется (в дополнение) компонента кручения. Границу кручения (малоугловую) можно считать образованной последовательностью винтовых дислокаций.

ЗАДАЧИ

1. Фононная поправка к концентрации вакансий

Более точный расчет равновесной концентрации вакансий для решетки Бравэ, в узлах которой находится по одному атому, привел бы к появлению в формуле (30.11) поправочного множителя, обусловленного фононами [см. (30.9)]:

$$n = N e^{-\beta \mathcal{E}_0} e^{-\beta (\partial F^{\text{ph}} / \partial n)}. \quad (30.29)$$

Постройте простую эйнштейновскую теорию нормальных колебаний в кристалле с вакансиями, т. е. рассматривайте каждый ион как независимый осциллятор, но считайте, что частота осциллятора есть либо ω_E , либо $\bar{\omega}_E$ в зависимости от того, имеется или нет вакантный узел среди z ближайших соседей данного иона. Покажите, что в этой модели выражение (30.29) приобретает вид

$$n = N e^{-\beta \mathcal{E}_0} \left[\frac{1 - e^{-\beta \hbar \omega_E}}{1 - e^{-\beta \hbar \bar{\omega}_E}} \right]^{3z}. \quad (30.30)$$

Поскольку $\bar{\omega}_E < \omega_E$ (почему?), фононная поправка облегчает образование вакансий. Исследуйте ее вид при $T \gg \Theta_E$ и $T \ll \Theta_E$.

2. Смесь дефектов Френкеля и Шоттки

Рассмотрите ионный кристалл, состоящий из атомов двух сортов. Пусть энергии образования вакансий в подрешетках положительных и отрицательных ионов, а также междоузельных ионов равны соответственно \mathcal{E}_+^v , \mathcal{E}_-^v , \mathcal{E}_+^i , \mathcal{E}_-^i . Если образование отрицательных междоузельных ионов запрещено, т. е. энергии \mathcal{E}_-^i значительно больше остальных (в масштабе $k_B T$), то единственно возможными дефектами с отрицательным знаком заряда будут вакансии. Их заряд может быть нейтрализован либо вакансиями отрицательных ионов (дефектами Шоттки), либо положительными междоузельными ионами (дефектами Френкеля) в зависимости от того, какой случай реализуется: $\mathcal{E}_+^i - \mathcal{E}_-^v \gg k_B T$ или $\mathcal{E}_-^v - \mathcal{E}_+^i \gg k_B T$. Для дефектов Шоттки формула (30.19) дает

$$(n_+^v)_s = (n_-^v)_s = [N_+^v N_-^v e^{-\beta (\mathcal{E}_+^v + \mathcal{E}_-^v)}]^{1/2}, \quad (30.31)$$

а для дефектов Френкеля —

$$(n_+^v)_f = (n_+^i)_f = [N_+^v N_+^i e^{-\beta (\mathcal{E}_+^v + \mathcal{E}_+^i)}]^{1/2}. \quad (30.32)$$

Покажите, что в промежуточном случае (т. е. если $\mathcal{E}_+^i - \mathcal{E}_-^v = O(k_B T)$) выражения для концентрации дефектов этих трех типов имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} n_+^v &= [(n_+^v)_s^2 + (n_+^v)_f^2]^{1/2}, \\ n_+^i &= \frac{(n_+^i)_f^2}{n_+^v}, \\ n_-^v &= \frac{(n_-^v)_s^2}{n_+^v}. \end{aligned} \quad (30.33)$$

Убедитесь, что эти выражения в соответствующих предельных случаях сводятся к (30.31) и (30.32).

3. Точечные дефекты в хлористом натрии с примесью кальция

Рассмотрите кристалл NaCl с примесью Ca, содержащий n_{Ca} атомов кальция в 1 см³. Отметим, что в чистом NaCl концентрация дефектов Шоттки равна

$$n_+^v = n_-^v = n_i = (N_+ N_-)^{1/2} e^{-\beta (\mathcal{E}_+ + \mathcal{E}_-)/2}, \quad (30.34)$$

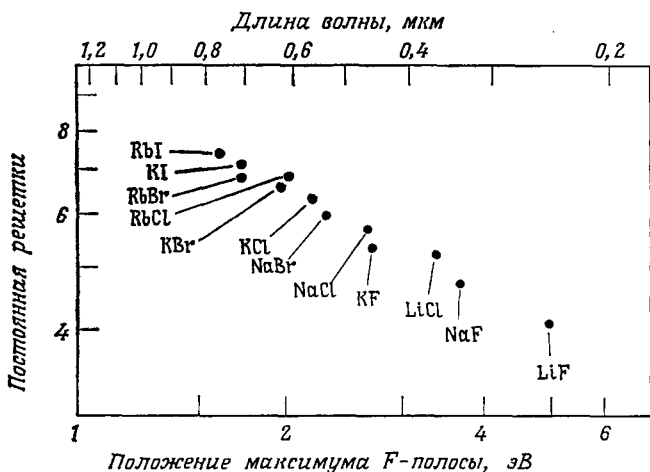
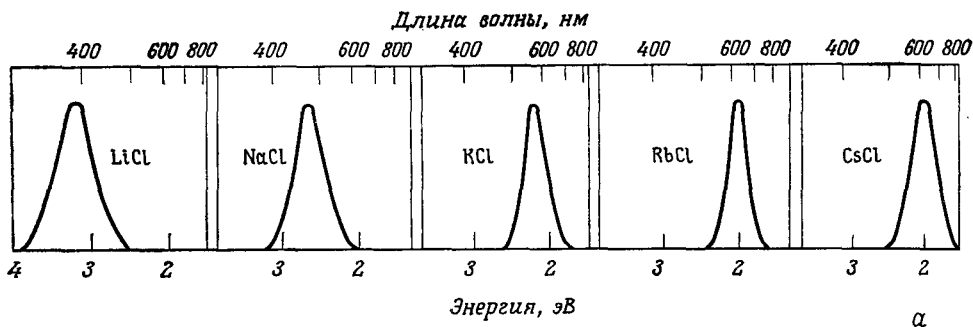
покажите, что концентрации дефектов в кристалле с примесями определяются выражениями

$$\begin{aligned} n_+^v &= \frac{1}{2} [\sqrt{4n_i^2 + n_{Ca}^2} + n_{Ca}], \\ n_-^v &= \frac{1}{2} [\sqrt{4n_i^2 + n_{Ca}^2} - n_{Ca}], \end{aligned} \quad (30.35)$$

[Обратите внимание на аналогию с теорией легированных полупроводников, см. (28.38).]

4. Сдвиговая деформация идеального кристалла

Используя (22.82), покажите, что равенство (30.22) выполняется для кубического кристалла.



Фиг. 30.19. Полосы поглощения F -центров для некоторых хлоридов щелочных металлов (а) и зависимость положения максимума полосы поглощения F -центра от величины постоянной решетки (б). (Из работы [12].)

5. Простая модель F -центра

На фиг. 30.19, б показаны положения максимумов полос поглощения F -центров в зависимости от величины постоянной решетки a (сами полосы для некоторых хлоридов щелочных металлов изображены на фиг. 30.19, а). В качестве модели F -центра примите, что электрон захвачен потенциалом вакансии, имеющим вид $V(r) = 0$, если $r < d$, $V(r) = \infty$, если $r > d$, где величина d пропорциональна постоянной решетки a . Покажите, что спектр зависит от d как $1/d^2$, поэтому если пики обусловлены переходами одного и того же типа, то

$$\lambda_{\max} \sim a^2, \quad (30.36)$$

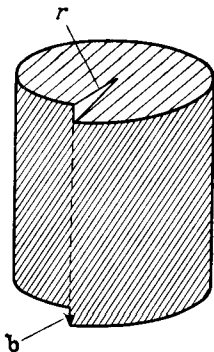
где λ_{\max} — длина волны, отвечающая наблюдаемому максимуму полосы поглощения F -центра. Соотношение (30.36) называется соотношением Моллово.

6. Вектор Бюргерса

Какой минимальный вектор Бюргерса в направлении $[111]$ может иметь дислокация в г. ц. к. кристалле?

7. Упругая энергия винтовой дислокации

Рассмотрите область радиусом r в кристалле вокруг винтовой дислокации с вектором Бюргерса \mathbf{b} (фиг. 30.20). При достаточно больших значениях r величина сдвиговой дефор-



Фиг. 30.20. Винтовая дислокация с вектором Бюргерса \mathbf{b} .

мации равна $b/2\pi r$. (Что происходит непосредственно вблизи дислокации?). Считая, что деформация и напряжение связаны равенством (30.23), покажите, что полная упругая энергия в расчете на единицу длины винтовой дислокации равна

$$G \frac{b^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0},$$

где R и r_0 — верхний и нижний пределы r . Какие физические соображения лежат в основе выбора разумных значений этих величин?

ЛИТЕРАТУРА

1. Silsbee R. H., Phys. Rev., A180, 138 (1965).
2. Polarons and Excitons, ed. Kuper C. G., Whitfield G. D., Plenum Press, New York, 1963.
3. Appel J., в книге Solid State Physics, vol. 21, Academic Press, New York, 1968. (Имеется перевод: Поляроны. Под ред. Ю. А. Фирсова. — М.: Наука, 1975.)
4. Knox R. S., Excitons, Academic Press, New York, 1963. (Имеется перевод: Нокс Р. Тео- рия экситонов. — М.: Мир, 1966.)
5. Phillips J. C., Phys. Rev., A136, 1705 (1964).
6. Eby J. E., Teegarden K. J., Dutton D. B., Phys. Rev., 116, 1099 (1959).
7. Phillips J. C., в книге Solid State Physics, vol. 18, Academic Press, New York, 1966.
8. Bragg W. L., Nye J. F., Proc. Roy. Soc., A190, 474 (1947).
9. Taylor G. I., Proc. Roy. Soc., A145, 362 (1934).
10. Orowan E., Zs. Phys., 98, 614 (1934).
11. Polyani G., Zs. Phys., 98, 660 (1934).
12. Shulman, Compton, Color Centers in Solids, Pergamon Press, New York, 1962.

определяется как ¹⁾

$$M_i(H) = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_0(H)}{\partial H} \quad (31.1)$$

где $E_0(H)$ — энергия основного состояния в присутствии поля H . Если система находится в термодинамическом равновесии при температуре T , то намагниченность определяется как результат термодинамического усреднения намагниченностей, соответствующих каждому возбужденному состоянию с энергией $E_n(H)$:

$$M(H, T) = \frac{\sum_n M_n(H) e^{-E_n/k_B T}}{\sum_n e^{-E_n/k_B T}}, \quad (31.2)$$

где

$$M_n(H) = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_n(H)}{\partial H}. \quad (31.3)$$

Формулу (31.2) можно также записать в виде термодинамического соотношения

$$M = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial H}, \quad (31.4)$$

где F — свободная энергия системы в магнитном поле, которая определяется фундаментальной формулой статистической механики

$$e^{-F/k_B T} = \sum_n e^{-E_n(H)/k_B T}. \quad (31.5)$$

Восприимчивость определяется следующим образом ²⁾:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial H^2}. \quad (31.6)$$

Намагниченность можно измерить, находя силу, с которой неоднородное поле, слабо меняющееся вдоль образца, действует на него, поскольку изменение свободной энергии при перемещении образца ³⁾ из точки x в $x + dx$ ⁴⁾ имеет следующую величину:

$$dF = F(H(x + dx)) - F(H(x)) = \frac{\partial F}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial x} dx = -VM \frac{\partial H}{\partial x} dx. \quad (31.7)$$

Таким образом, сила f , действующая со стороны поля на единицу объема образца, равна

$$f = -\frac{1}{V} \frac{dF}{dx} = M \frac{\partial H}{\partial x}. \quad (31.8)$$

¹⁾ Для простоты мы предполагаем, что намагниченность M параллельна полю H . В более общем случае нужно записать векторное равенство $M_\mu = -(1/V) \partial E_0 / \partial H_\mu$, а восприимчивость (определенная ниже) будет тензором. Как показано в задаче 1, более привычное определение Ампера, обычно используемое в классической макроскопической электродинамике, эквивалентно определению (31.1).

²⁾ Как мы увидим ниже, при достижимых магнитных полях зависимость M от H обычно очень точно следует линейному закону; в этом случае определение χ принимает вид $\chi = M/H$. Отметим также, что χ — безразмерная величина (в единицах СГС), поскольку H^2 имеет размерность энергии, деленной на объем.

³⁾ Равное механической работе, совершаемой над образцом при постоянной температуре.

⁴⁾ Мы считаем поле направленным по оси z , а образец перемещаем вдоль оси x .

РАСЧЕТ АТОМНЫХ ВОСПРИИМЧИВОСТЕЙ. ОБЩАЯ ФОРМУЛИРОВКА

Если ион (или атом) находится в однородном магнитном поле, то описывающий его гамильтониан претерпевает следующие основные изменения ¹⁾.

1. В выражении для полной кинетической энергии электронов $T_0 = \sum p_i^2/2m$ импульс каждого электрона (с зарядом $-e$) преобразуется следующим образом ²⁾:

$$p_i \rightarrow p_i + \frac{e}{c} A(r_i), \quad (31.9)$$

где A — векторный потенциал. В этой главе мы выбираем A в однородном поле H в виде

$$A = -\frac{1}{2} r \times H, \quad (31.10)$$

так что выполняются оба условия:

$$H = \nabla \times A \quad \text{и} \quad \nabla \cdot A = 0. \quad (31.11)$$

2. В гамильтониан должна быть включена энергия взаимодействия спина $s^i = 1/2 \sigma_i$ каждого из электронов с полем ³⁾

$$\Delta \mathcal{H} = g_0 \mu_B H S_z \quad (S_z = \sum_i s_z^i). \quad (31.12)$$

Здесь μ_B — магнетон Бора, определяемый как

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = 0,927 \cdot 10^{-20} \text{ эрг/Гс} = 0,579 \cdot 10^{-8} \text{ эВ/Гс}, \quad (31.13)$$

¹⁾ Отметим следующие изменения, которые обычно не принимаются во внимание. Почти всегда пренебрегают влиянием магнитного поля на поступательное движение иона, т. е. не совершают преобразования (31.9) оператора импульса, описывающего атомное ядро. Кроме того, не рассматривают взаимодействия ядерных спинов с полем, энергия которого описывается выражением, аналогичным (31.12); исключения составляют только случаи, когда эффекты, связанные с ядерными спинами, представляют особый интерес (как, например, в экспериментах по магнитному резонансу). В обоих случаях упрощения оправданы тем, что ядра имеют значительно большую массу, и поэтому ядерный вклад в магнитный момент твердого тела примерно в 10^4 — 10^8 раз меньше электронного. И наконец, преобразование (31.9) операторов импульса, которые входят в члены, описывающие спин-орбитальное взаимодействие, приводит к поправкам, малым по сравнению с энергией непосредственного взаимодействия спина электрона с магнитным полем, поэтому такое преобразование также обычно не проводят.

²⁾ В чисто классической теории (если считать существование спина электрона квантовым явлением) влияние поля сводилось бы только к такому изменению импульса. Используя классическую статистическую механику, легко показать, что намагнитченность при термодинамическом равновесии обращается в нуль (теорема Бора — ван Лёвен), так как сумма в определении свободной энергии переходит в интеграл по $6N$ -мерному фазовому пространству системы N электронов:

$$e^{-\beta F} = \int \prod_{i=1}^N dp_i dr_i \exp[-\beta H(r_1, \dots, r_N; p_1, \dots, p_N)].$$

Поскольку магнитное поле входит в формулу только в виде выражения $p_i + eA(r_i)/c$, его можно полностью исключить путем сдвига начала отсчета импульса (интегралы берутся в пределах от $-\infty$ до ∞ , поэтому такой сдвиг их не меняет). Но если F не зависит от H , то намагнитченность, пропорциональная $\partial F/\partial H$, обращается в нуль. Поэтому для объяснения любого магнитного явления с самого начала требуется квантовая теория.

³⁾ В магнитных задачах мы пользуемся обозначением \mathcal{H} для гамильтониана, чтобы избежать путаницы с магнитным полем H . Мы используем также безразмерные спины (имеющие целые или полуцелые значения), так что спиновый момент равен умноженному на \hbar спину.

а g_0 — электронный g -фактор

$$g_0 = 2 \left[1 + \frac{\alpha}{2\pi} + O(\alpha^2) + \dots \right] = 2,0023, \quad \alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}, \quad (31.14)$$

который, если учесть ту точность, с которой измеряется большинство представляющих интерес характеристик твердого тела, можно считать просто равным 2.

В результате преобразования (31.9) оператор полной кинетической энергии электронов принимает вид

$$T = \frac{1}{2m} \sum_i \left[\mathbf{p}_i + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \right]^2 = \frac{1}{2m} \sum_i \left(\mathbf{p}_i - \frac{e}{2c} \mathbf{r}_i \times \mathbf{H} \right)^2. \quad (31.15)$$

Формулу (31.15) можно представить в виде

$$T = T_0 + \mu_B \mathbf{L} \cdot \mathbf{H} + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \sum_i (x_i^2 + y_i^2), \quad (31.16)$$

где \mathbf{L} — суммарный орбитальный момент электронов¹⁾

$$\hbar \mathbf{L} = \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i. \quad (31.17)$$

Объединяя (31.12) и (31.16), получаем, что зависимость от поля определяется следующими членами в гамильтониане:

$$\Delta \mathcal{H} = \mu_B (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) \cdot \mathbf{H} + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \sum_i (x_i^2 + y_i^2). \quad (31.18)$$

Как мы увидим ниже, изменение энергии (31.18) даже при максимальных полях, получаемых в настоящее время в лабораториях, оказывается обычно малым по сравнению с энергиями атомных возбуждений. Поэтому сдвиг энергетических уровней в поле можно рассчитывать с помощью обычной теории возмущений. Для вычисления восприимчивости, т. е. второй производной по полю, необходимо учесть члены вплоть до второго порядка по H ; следовательно, нужно воспользоваться широко известной формулой теории возмущений, включающей члены второго порядка²⁾:

$$E_n \rightarrow E_n + \Delta E_n; \quad \Delta E_n = \langle n | \Delta \mathcal{H} | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \Delta \mathcal{H} | n' \rangle|^2}{E_n - E_n'}. \quad (31.19)$$

Подставляя (31.18) в (31.19) и учитывая только линейные и квадратичные по H члены, находим, что с точностью до членов второго порядка¹⁾

$$\Delta E_n = \mu_B \mathbf{H} \cdot \langle n | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \mu_B \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | n' \rangle|^2}{E_n - E_n'} + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \left\langle n \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| n \right\rangle. \quad (31.20)$$

¹⁾ Мы измеряем \mathbf{L} в таких же безразмерных единицах, как и спин, так что каждая компонента орбитального момента \mathbf{L} имеет целочисленные собственные значения, а орбитальный момент, измеряемый в обычных единицах, есть $\hbar \mathbf{L}$. Операторы углового момента обозначены жирным рубленным шрифтом. Отметим, что под \mathbf{L} мы понимаем векторный оператор с компонентами L_x , L_y и L_z . (Аналогичные замечания относятся к оператору спина \mathbf{S} и к оператору полного углового момента \mathbf{J} .)

²⁾ См. гл. 8 в книге [1]. Отметим, что если n -й уровень вырожден, как это часто имеет место, то состояния n должны быть выбраны так, чтобы диагонализировать $\Delta \mathcal{H}$ в подпространстве вырожденных состояний. Как мы увидим ниже, это сделать нетрудно.

³⁾ Величина e^2/mc^2 может быть записана как $\alpha^2 a_0$.

Выражение (31.20) лежит в основе теоретического описания восприимчивости отдельных атомов, ионов и молекул. На нем базируется также теория восприимчивости ионных и молекулярных кристаллов, т. е. твердых тел, которые могут быть представлены как совокупность слабо деформированных свободных ионов. В этих случаях восприимчивость вычисляется посредством суммирования вкладов отдельных ионов.

Прежде чем применять формулу (31.20) для расчета конкретных случаев, отметим, что член, линейный по H , почти всегда будет основным, даже при очень сильных полях ($\sim 10^4$ Гс), если, конечно, он не обращается тождественно в нуль (как это иногда случается). Если он не обращается в нуль, то матричный элемент $\langle n | L_z + g_0 S_z | n \rangle$ будет порядка единицы, так что

$$\mu_B H \cdot \langle n | (L + g_0 S) | n \rangle = O(\mu_B H) \sim \frac{\hbar e H}{mc} \sim \hbar \omega_c, \quad (31.21)$$

При H порядка 10^4 Гс эта энергия имеет величину порядка 10^{-4} эВ (таким образом подтверждается сделанное ранее предположение о том, что сдвиги энергетических уровней малы). Чтобы оценить величину последнего члена в $\Delta \mathcal{E}$, отметим, что $\langle n | (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle$ имеет порядок квадрата типичного атомного размера, поэтому

$$\frac{e^2}{8mc^2} H^2 \left\langle n \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| n \right\rangle = O \left[\left(\frac{eH}{mc} \right)^2 ma_0^2 \right] \approx \hbar \omega_c \left(\frac{\hbar \omega_c}{e^2/a_0} \right). \quad (31.22)$$

Поскольку $e^2/a_0 \approx 27$ эВ, член (31.22) меньше линейного члена (31.21) примерно в 10^5 раз даже в сильных полях, достигающих 10^4 Гс. Можно показать, что второй член в (31.20) также меньше первого (их отношение — величина порядка $\hbar \omega_c / \Delta$, где $\Delta = \min |E_n - E_{n'}|$ — типичная энергия атомного возбуждения). В большинстве случаев значение Δ достаточно велико, чтобы отношение $\hbar \omega_c / \Delta$ можно было считать весьма малым.

ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ДИЭЛЕКТРИКОВ С ПОЛНОСТЬЮ ЗАПОЛНЕННЫМИ АТОМНЫМИ ОБОЛОЧКАМИ. ЛАРМОРОВСКИЙ ДИАМАГНЕТИЗМ

Проще всего применить полученные выше результаты к твердым телам, состоящим из ионов ¹⁾ с полностью заполненными электронными оболочками. У такого иона в основном состоянии $|0\rangle$ спин и орбитальный момент равны нулю ²⁾:

$$J|0\rangle = L|0\rangle = S|0\rangle = 0. \quad (31.23)$$

Следовательно, изменение энергии основного состояния под действием поля возникает только за счет третьего члена в (31.20) ³⁾

$$\Delta E_0 = \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \left\langle 0 \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| 0 \right\rangle = \frac{e^2}{12mc^2} H^2 \left\langle 0 \left| \sum_i r_i^2 \right| 0 \right\rangle. \quad (31.24)$$

¹⁾ Как и в предыдущих главах, мы будем продолжать использовать термин «ион» для обозначения как ионов, так и атомов. Атом — это ион с нулевым зарядом.

²⁾ Такой результат связан с тем, что волновая функция основного состояния иона с заполненными оболочками сферически-симметрична. Указанное свойство является также одним из наиболее очевидных следствий правил Хунда (см. ниже).

³⁾ Последнее равенство в (31.24) обусловлено сферической симметрией иона с заполненными оболочками:

$$\langle 0 | \sum x_i^2 | 0 \rangle = \langle 0 | \sum y_i^2 | 0 \rangle = \langle 0 | \sum z_i^2 | 0 \rangle = \frac{1}{3} \langle 0 | \sum r_i^2 | 0 \rangle.$$

Молярные восприимчивости атомов инертных газов и ионов в щелочно-галогидных соединениях ^{a)}

Элемент	Восприимчивость	Элемент	Восприимчивость	Элемент	Восприимчивость
F ⁻	-9,4	He	-1,9	Li ⁺	-0,7
Cl ⁻	-24,2	Ne	-7,2	Na ⁺	-6,1
Br ⁻	-34,5	Ar	-19,4	K ⁺	-14,6
I ⁻	-50,6	Kr	-28	Rb ⁺	-22,0
		Xe	-43	Cs ⁺	-35,1

^{a)} В единицах 10⁻⁶ см³/моль. Ионы каждого горизонтального ряда имеют одну и ту же электронную конфигурацию.

Данные взяты из книги [2].

Если при термодинамическом равновесии вероятность обнаружить ион в каком-либо состоянии, отличном от основного, пренебрежимо мала (это условие выполняется практически при всех не очень высоких температурах), то восприимчивость твердого тела, состоящего из N таких ионов, определяется выражением

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 \Delta E_0}{\partial H^2} = -\frac{e^2}{6\pi c^2} \frac{N}{V} \langle 0 | \sum_i r_i^2 | 0 \rangle. \quad (31.25)$$

Это — *ларморовская диамагнитная восприимчивость* ¹⁾. Термином *диамагнетизм* пользуются в тех случаях, когда восприимчивость отрицательна, т. е. наведенный магнитный момент направлен против поля.

Выражение (31.25) можно использовать для описания отклика на внешнее поле инертных газов в твердом состоянии и простых ионных кристаллов, например щелочно-галогидных, поскольку в этих твердых телах ионы очень слабо деформируются под влиянием кристаллического окружения. Действительно, в щелочно-галогидных кристаллах восприимчивость с точностью до нескольких процентов можно представить как сумму восприимчивостей отдельных положительных и отрицательных ионов. Эти ионные восприимчивости позволяют также довольно точно определить вклад щелочно-галогидных соединений в восприимчивость их растворов.

Обычно приводят молярные восприимчивости, определяемые намагниченностью грамм-молекулы, а не кубического сантиметра вещества. Следовательно, величина χ^{molar} равна восприимчивости χ , умноженной на объем грамм-молекулы, $N_A/[N/V]$, где N_A — число Авогадро. Принято также использовать средний квадрат радиуса иона, определяемый как

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{Z_i} \sum \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle, \quad (31.26)$$

где Z_i — полное число электронов данного иона. Таким образом, молярную восприимчивость можно записать в виде

$$\chi^{\text{molar}} = -Z_i N_A \frac{e^2}{6\pi c^2} \langle r^2 \rangle = -Z_i \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 \frac{N_A a_0^3}{6} \langle (r/a_0) \rangle^2. \quad (31.27)$$

Поскольку $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$, $e^2/\hbar c = 1/137$, а $N_A = 0,6022 \cdot 10^{24}$, имеем

$$\chi^{\text{molar}} = -0,79 Z_i \cdot 10^{-6} \langle (r/a_0)^2 \rangle \text{ см}^3/\text{моль}. \quad (31.28)$$

Величина $\langle (r/a_0)^2 \rangle$ имеет порядок единицы, как и число грамм-молекул в 1 см³ [на которое следует умножить молярную восприимчивость, чтобы получить

¹⁾ Ее часто называют также восприимчивостью Ланжевена.

безразмерную восприимчивость (31.6)]. Мы видим, что типичные значения диамагнитной восприимчивости порядка 10^{-5} , т. е. намагниченность M значительно меньше поля H .

Молярные восприимчивости инертных газов и ионов щелочно-галогидных соединений приведены в табл. 31.1.

Если твердое тело содержит ионы с незаполненными электронными оболочками, то его магнитное поведение оказывается совершенно иным. Прежде чем применять общий результат (31.20) к этому случаю, нам необходимо рассмотреть основные факты, касающиеся низколежащих состояний таких ионов.

ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ ИОНОВ С ЧАСТИЧНО ЗАПОЛНЕННЫМИ ОБОЛОЧКАМИ. ПРАВИЛА ХУНДА

Рассмотрим свободный ¹⁾ атом или ион, у которого все электронные оболочки, кроме одной, или полностью заполнены, или совершенно пусты, причем одноэлектронные уровни этой единственной оболочки характеризуются орбитальным моментом l . Поскольку при данном l проекция l_z может иметь $2l + 1$ значений ($l, l - 1, l - 2, \dots, -l$), а каждому l_z отвечают два возможных направления спина, то в такой оболочке имеется $2(2l + 1)$ одноэлектронных уровней. Пусть n — число электронов в оболочке, причем $0 < n < 2(2l + 1)$. Если бы электроны не взаимодействовали друг с другом, основное состояние иона было бы вырожденным, так как имеется много способов размещения n электронов на уровнях, число которых превышает n . Однако кулоновское взаимодействие между электронами и спин-орбитальное взаимодействие в значительной степени снимают это вырождение (хотя, вообще говоря, не полностью). Если не рассматривать наиболее тяжелые ионы (где очень сильно спин-орбитальное взаимодействие), то после снятия вырождения наиболее низколежащие уровни могут быть описаны простой системой правил, справедливость которых подтверждается как довольно сложными расчетами, так и анализом атомных спектров. Мы просто сформулируем эти правила, поскольку их связь с магнитными свойствами твердых тел интересует нас больше, чем их строгое обоснование ²⁾.

1. *Связь Рассела — Саундерса.* С хорошей точностью ³⁾ можно считать, что гамильтониан атома или иона коммутирует с операторами суммарного спинового и орбитального моментов, S и L , а также с оператором полного момента, $J = L + S$. Поэтому состояния иона могут быть описаны квантовыми числами L, L_z, S, S_z, J, J_z , отвечающими собственным состояниям операторов $L^2, L_z, S^2, S_z, J^2, J_z$ с собственными значениями, соответственно равными $L(L + 1), L_z, S(S + 1), S_z, J(J + 1), J_z$. Поскольку для заполненных оболочек значения спинового, орбитального и полного момента равны нулю, указанные квантовые числа описывают электронную конфигурацию не только частично заполненной оболочки, но и всего иона в целом.

¹⁾ На стр. 272—275 мы обсудим, как меняется поведение свободного атома или иона под влиянием кристаллического окружения.

²⁾ Эти правила обсуждаются в большинстве учебников по квантовой механике. См., например, книгу Ландау и Лифшица [3].

³⁾ Полный момент J всегда является хорошим квантовым числом для атома или иона, а L и S — хорошие квантовые числа, только если спин-орбитальное взаимодействие несущественно.

2. Первое правило Хунда. Из множества состояний, которые можно образовать, размещая n электронов по $2(2l+1)$ уровням, наинизшей энергией обладает состояние с максимальным значением суммарного спина S , допускаемым принципом Паули. Чтобы найти, каково это значение, отметим, что максимальное значение спина S равно максимальной величине компоненты спина S_z . Если $n \leq 2l+1$, то все электроны могут иметь параллельные спины, занимая уровни с разными значениями l_z ; при этом ни на каком из уровней не окажется более одного электрона. Поэтому $S = \frac{1}{2}n$, если $n \leq 2l+1$. При $n = 2l+1$ спин S имеет максимально возможное значение $l + \frac{1}{2}$. Если число электронов становится больше $2l+1$, то, согласно принципу Паули, дополнительные электроны должны иметь спины, антипараллельные спинам первых $2l+1$ электронов; следовательно, добавление каждого электрона после $(2l+1)$ -го приводит к уменьшению S на $\frac{1}{2}$.

3. Второе правило Хунда. Суммарный орбитальный момент L наинизших состояний имеет максимальное значение, допускаемое первым правилом Хунда и принципом Паули. Чтобы определить это значение, заметим, что оно совпадает с максимальной величиной L_z . Поэтому первый электрон в оболочке занимает уровень с максимальным значением $|l_z|$, равным l . Следующий за ним электрон должен, согласно правилу 2, иметь такой же спин, как и первый, поэтому в силу принципа Паули он не может обладать тем же значением l_z . Наибольшее значение орбитального момента, которое он может иметь, есть $|l_z| = l-1$; при этом суммарный орбитальный момент L равен $l + (l-1) = 2l-1$. Если оболочка заполнена меньше чем наполовину, то, проводя аналогичные рассуждения, получаем, что $L = l + (l-1) + \dots + [l - (n-1)]$. Когда оболочка заполнена в точности наполовину, должны быть использованы все значения l_z , и, следовательно, $L = 0$. Вторая половина оболочек заполняется электронами с противоположно направленными спинами и поэтому в соответствии с принципом Паули L может пройти ту же последовательность значений, что и при заполнении первой половины.

4. Третье правило Хунда. Первые два правила определяют значения L и S в состоянии с наинизшей энергией. Всего получается $(2L+1)(2S+1)$ возможных состояний. Можно провести их дальнейшую классификацию в соответствии с полным моментом J , который, согласно основным правилам сложения моментов, может принимать все целые значения, лежащие между $|L-S|$ и $L+S$. Вырождение совокупности $(2L+1)(2S+1)$ состояний снимается благодаря спин-орбитальному взаимодействию, которое в пределах этой совокупности может быть описано членом в гамильтониане, имеющим простой вид: $\lambda(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})$. За счет спин-орбитального взаимодействия при $\lambda < 0$ становится выгодным состояние с максимальным значением J (орбитальный момент параллелен спиновому), а при $\lambda > 0$ — состояние с минимальным значением J (орбитальный момент антипараллелен спиновому). Оказывается, что параметр λ положителен для оболочек, заполненных менее чем наполовину, и отрицателен для оболочек, заполненных более чем наполовину. В результате состояния с наименьшей энергией характеризуются следующими значениями J :

$$J = |L - S|, \quad n \leq (2l+1), \quad (31.29)$$

$$J = L + S, \quad n \geq (2l+1).$$

В магнитных задачах обычно имеют дело только с совокупностью $(2L+1)(2S+1)$ состояний, определяемых двумя первыми правилами Хунда;

Таблица 31.2

Основные состояния ионов с частично заполненными d - и f -оболочками, найденные по правилам Хунда ^{a)}

d -оболочка ($l = 2$)						S	$L = \sum l_z $	J	Обозначение
n	$l_z = 2$	1	0	-1	-2				
1	↓					$1/2$	2	$3/2$	$2D_{3/2}$
2	↓	↓				1	3	2	$3F_2$
3	↓	↓	↓			$3/2$	3	$3/2$	$4F_{3/2}$
4	↓	↓	↓	↓		2	2	0	$5D_0$
5	↓	↓	↓	↓	↓	$5/2$	0	$5/2$	$6S_{5/2}$
6	↑↑	↑	↑	↑	↑	2	2	4	$5D_4$
7	↑↑	↑↑	↑	↑	↑	$3/2$	3	$9/2$	$4F_{9/2}$
8	↑↑	↑↑	↑↑	↑	↑	1	3	4	$3F_4$
9	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑	$1/2$	2	$5/2$	$2D_{5/2}$
10	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	0	0	0	$1S_0$

f -оболочка ($l = 3$)								S	$L = \sum l_z $	J	Обозначение
n	$l_z = 3$	2	1	0	-1	-2	-3				
1	↓							$1/2$	3	$5/2$	$2F_{5/2}$
2	↓	↓						1	5	4	$3H_4$
3	↓	↓	↓					$3/2$	6	$9/2$	$4I_{9/2}$
4	↓	↓	↓	↓				2	6	4	$5I_4$
5	↓	↓	↓	↓	↓			$5/2$	5	$5/2$	$6H_{5/2}$
6	↓	↓	↓	↓	↓	↓		3	3	0	$7F_0$
7	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	$7/2$	0	$7/2$	$8S_{7/2}$
8	↑↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	6	$7F_6$
9	↑↑	↑↑	↑	↑	↑	↑	↑	$5/2$	5	$15/2$	$6H_{15/2}$
10	↑↑	↑↑	↑↑	↑	↑	↑	↑	2	6	8	$5I_8$
11	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑	↑	↑	$3/2$	6	$15/2$	$4I_{15/2}$
12	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑	↑	1	5	6	$3H_6$
13	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑	$1/2$	3	$7/2$	$2F_{7/2}$
14	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	0	0	0	$1S_0$

^{a)} ↑ = спин $1/2$; ↓ = спин $-1/2$.

энергии других состояний столь велики, что они не представляют интереса. Более того, часто достаточно рассмотреть только $2J + 1$ низших состояний, определяемых третьим правилом.

Эти правила, как оказывается, легче применять, чем это можно было бы предположить, исходя из их описания; действительно, при нахождении наимиз-

шего J -мультиплета (называемого *термом*) для ионов в твердом теле приходится, по сути дела, сталкиваться только с 22 случаями, представляющими интерес: от 1 до 9 электронов могут находиться на d -оболочке ($l=2$) и от 1 до 13 — на f -оболочке ($l=3$)¹). По исторически сложившейся, но неудачной традиции основной мультиплет в этих случаях не описывается просто тройкой чисел S, L, J . Вместо этого орбитальный момент L обозначается буквой согласно осязанному временем спектроскопическому коду:

$$L = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6, \quad (31.30)$$

$$X = S \quad P \quad D \quad F \quad G \quad H \quad I.$$

Значение спина задается с помощью числа $2S + 1$ (называемого мультиплетностью), которое записывается перед буквой как верхний индекс, и только для J пишется непосредственно его значение в виде нижнего индекса справа. Итак, наинизший J -мультиплет обозначается символом $(^{2S+1})X_J$.

Случаи, представляющие наибольший интерес при изучении магнитных свойств твердых тел, приведены в табл. 31.2.

ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ДИЭЛЕКТРИКОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ С ЧАСТИЧНО ЗАПОЛНЕННОЙ ОБОЛОЧКОЙ, ПАРАМАГНЕТИЗМ

Следует различать два случая.

1. Если оболочка характеризуется значением $J = 0$ (как это имеет место для оболочек, которые содержат на один электрон меньше, чем наполовину заполненные), то основное состояние не вырождено (как и в случае заполненной оболочки) и линейный член в формуле (31.20), описывающей смещение энергетических уровней, обращается в нуль²). Однако (в противоположность случаю заполненной оболочки) второй член в (31.20) не должен обращаться в нуль, и изменение энергии основного состояния под действием поля дается выражением

$$\Delta E_0 = \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \left\langle 0 \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| 0 \right\rangle - \sum_n \frac{|\langle 0 | \mu_B \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | n \rangle|^2}{E_n - E_0}. \quad (31.31)$$

Если в твердом теле на единицу объема приходится N/V таких ионов, то восприимчивость равна

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 E_0}{\partial H^2} = -\frac{N}{V} \left[\frac{e^2}{4mc^2} \left\langle 0 \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| 0 \right\rangle - 2\mu_B^2 \sum_n \frac{|\langle 0 | L_z - g_0 S_z | n \rangle|^2}{E_n - E_0} \right]. \quad (31.32)$$

Первый член представляет собой рассмотренную выше ларморовскую диамагнитную восприимчивость. Знак второго члена противоположен знаку пер-

¹) Частично заполненные p -оболочки, содержащие валентные электроны, в твердых телах всегда размываются в зоны. Поэтому конфигурацию находящихся на них электронов никак нельзя считать небольшим видоизменением конфигурации, характерной для свободного атома, и рассмотрение, проводимое в этой главе, к ним не применимо.

²) Как показано в задаче 4, это обусловлено симметрией состояний с $J = 0$.

вого (поскольку энергия возбужденных состояний заведомо больше энергии основного). Следовательно, этот член способствует ориентации магнитных моментов по полю; подобное поведение носит название *парамагнетизма*. Такая парамагнитная поправка к ларморовской диамагнитной восприимчивости называется *парамагнетизмом Ван Флека* ¹⁾. Магнитное поведение ионов, в оболочке которых содержится на один электрон меньше, чем в наполовину заполненной, определяется соотношением между ларморовским диамагнетизмом и парамагнетизмом Ван Флека *при условии*, что в термодинамическом равновесии вероятность заполнения всех состояний, кроме основного, мала, и, следовательно, свободная энергия просто совпадает с энергией основного состояния. Однако во многих подобных случаях энергия J -мультиплета, следующего за низшим, достаточно близка к энергии основного состояния с $J = 0$. Тогда этот мультиплет будет давать заметный вклад в свободную энергию (а значит, и в восприимчивость), и χ описывается формулой, более сложной, чем (31.32).

2. Рассмотрим оболочку с $J \neq 0$ (что имеет место для всех оболочек, кроме целиком заполненной или содержащей на один электрон меньше, чем наполовину заполненная). В этом случае первый член в (31.20) не обращается в нуль и, как мы указывали выше, будет настолько велик, что двумя другими членами можно пренебречь. При этом основное состояние в нулевом поле $(2J + 1)$ -кратно вырождено, и мы сталкиваемся с задачей вычисления и диагонализации $(2J + 1)$ -мерной квадратной матрицы ²⁾:

$$\langle JLSJ_z | (L_z + g_0 S_z) | JLSJ'_z \rangle; \quad J_z, J'_z = -J, \dots, J. \quad (31.33)$$

Решение задачи упрощается, если использовать теорему (Вигнера — Эккарта) ³⁾, согласно которой матричные элементы любого векторного оператора в $(2J + 1)$ -мерном пространстве собственных функций операторов J^2 и J_z при заданном значении J пропорциональны матричным элементам оператора J . Отсюда

$$\langle JLSJ_z | (L + g_0 S) | JLSJ'_z \rangle = g(JLS) \langle JLSJ_z | J | JLSJ'_z \rangle. \quad (31.34)$$

Важное свойство этого результата заключается в том, что коэффициент пропорциональности $g(JLS)$ не зависит от J_z и J'_z .

В частности, поскольку матричные элементы оператора J_z имеют вид

$$\langle JLSJ_z | J_z | JLSJ'_z \rangle = J_z \delta_{J_z, J'_z}, \quad (31.35)$$

из соотношения (31.34) следует, что

$$\langle JLSJ_z | (L_z + g_0 S_z) | JLSJ'_z \rangle = g(JLS) J_z \delta_{J_z, J'_z}. \quad (31.36)$$

Таким образом, задача на собственные значения оказывается решенной, т. е. для состояний с определенными значениями J_z матрица уже диагональна, и, следовательно, $(2J + 1)$ -кратно вырожденное основное состояние расщепляется на состояния с определенными значениями J_z , разделенные одинаковыми энергетическими интервалами, равными $g(JLS)\mu_B H$.

¹⁾ Парамагнетизм Ван Флека возникает и в том случае, когда мы имеем дело с молекулами с гораздо более сложной структурой, чем у рассматриваемых здесь отдельных ионов.

²⁾ См. примечание 2 на стр. 262.

³⁾ Ее доказательство имеется, например, в книге [4].

Значение коэффициента $g(JLS)$ (называемого g -фактором Ланде) легко вычисляется (см. приложение P):

$$g(JLS) = \frac{1}{2}(g_0 + 1) - \frac{1}{2}(g_0 - 1) \frac{L(L+1) - S(S+1)}{J(J+1)}, \quad (31.37)$$

или, положив электронный g -фактор g_0 в точности равным 2:

$$g(JLS) = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left[\frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right]. \quad (31.38)$$

Иногда формулу (31.34), которая допускает следующую эквивалентную запись:

$$\langle JLSJ_z | (L + g_0 S) | JLSJ_z^* \rangle = \langle JLSJ_z | g(JLS) J | JLSJ_z^* \rangle, \quad (31.39)$$

представляют в операторной форме:

$$L + g_0 S = g(JLS) J. \quad (31.40)$$

Мы подчеркиваем, что это соотношение справедливо только в пределах $(2J + 1)$ -мерного множества состояний, которые образуют вырожденное основное состояние атома в нулевом поле; иными словами, соотношение (31.40) имеет смысл только для матричных элементов перехода между состояниями с одинаковыми J , L и S . Если расстояние между основным и первым возбужденным мультиплетами велико по сравнению с $k_B T$ (что часто имеет место), то заметный вклад в свободную энергию вносят только $(2J + 1)$ состояний основного мультиплета. В этом (и только в этом) случае можно, исходя из соотношения (31.40), считать, что первый член в выражении (31.20) отражает взаимодействие типа $(-\mu \cdot H)$ магнитного момента, пропорционального полному угловому моменту иона, с полем¹⁾, причем

$$\mu = -g(JLS) \mu_B J. \quad (31.41)$$

Из-за того, что в отсутствие поля основное состояние вырождено, ни в коем случае нельзя вычислять восприимчивость, приравнивая свободную энергию энергии основного состояния (как мы делали в случае невырожденных оболочек с $J = 0$), поскольку при стремящемся к нулю поле расщепление $(2J + 1)$ низлежащих состояний будет мало по сравнению с $k_B T$. Поэтому, чтобы найти восприимчивость, мы должны провести дополнительные статистико-механические вычисления.

НАМАГНИЧЕННОСТЬ СОВОКУПНОСТИ ОДИНАКОВЫХ ИОНОВ С УГЛОВЫМ МОМЕНТОМ J . ЗАКОН КЮРИ

Если вероятность теплового возбуждения имеет заметную величину только для $2J + 1$ наинизших состояний, то свободная энергия (31.5) определяется выражением

$$e^{-\beta F} = \sum_{J_z = -J}^J e^{-\beta \gamma H J_z}, \quad \gamma = g(JLS) \mu_B, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (31.42)$$

¹⁾ Следовательно, в пределах основного мультиплета энергия иона в поле H определяется оператором $-\mu \cdot H$. Это очень простой пример спинового гамильтониана (см. стр. 294—296).

Геометрическая прогрессия легко суммируется; в результате имеем

$$e^{-\beta F} = \frac{e^{\beta \gamma H(J+1/2)} - e^{-\beta \gamma H(J+1/2)}}{e^{\beta \gamma H/2} - e^{-\beta \gamma H/2}}. \quad (31.43)$$

Из выражения (31.4) получаем, что намагниченность N таких ионов в объеме V есть

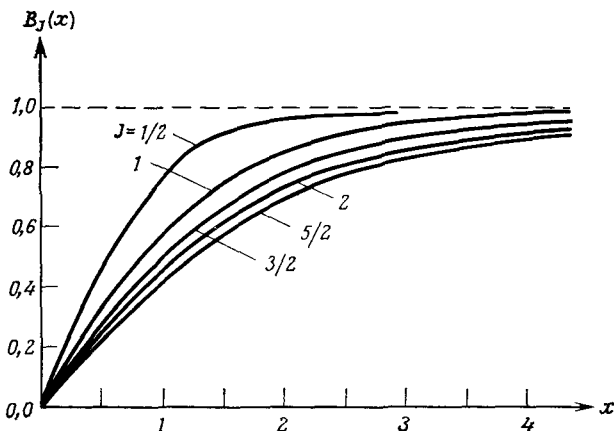
$$M = -\frac{N}{V} \frac{\partial F}{\partial H} = \frac{N}{V} \gamma J B_J(\beta \gamma J H), \quad (31.44)$$

где функция Бриллюэна $B_J(x)$ определяется следующим образом:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth} \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \operatorname{cth} \frac{1}{2J} x. \quad (31.45)$$

Поведение этой функции при нескольких значениях J изображено на фиг. 31.1.

Отметим, что если при фиксированном H температура $T \rightarrow 0$, то $M \rightarrow (N/V) \gamma J$, т. е. моменты всех ионов оказываются выстроенными точно по по-



Фиг. 31.1. Функция Бриллюэна $B_J(x)$ при различных значениях J .

лю; при этом $|J_z|$ имеет максимальное значение (или, иначе говоря, «значение насыщения»), равное J . Этот случай реализуется только при $k_B T \ll \gamma H$; однако, поскольку в поле, равном 10^4 Гс, величина $\gamma H/k_B \approx \hbar \omega_c/k_B$ составляет примерно 1 К, обычно приходится иметь дело с противоположным предельным случаем, если речь не идет о сверхнизких температурах и сверхсильных полях.

При $\gamma H \ll k_B T$ можно произвести разложение по малому параметру x :

$$\operatorname{cth} x \approx \frac{1}{x} + \frac{1}{3} x + O(x^3), \quad B_J(x) \approx \frac{J+1}{3J} x + O(x^3), \quad (31.46)$$

что дает

$$\chi = \frac{N}{V} \frac{(g\mu_B)^2}{3} \frac{J(J+1)}{k_B T} \quad (k_B T \gg g\mu_B H), \quad (31.47)$$

или иначе

$$\chi^{\text{molar}} = N_A \frac{(g\mu_B)^2}{3} \frac{J(J+1)}{k_B T}. \quad (31.48)$$

Изменение восприимчивости, обратно пропорциональное температуре, называется законом Кюри. Он описывает парамагнитную систему с «постоянными

ми моментами», причем магнитное поле способствует их упорядочению, а тепловое движение препятствует ему. Хотя условие применимости закона Кюри $k_B T \gg g \mu_B H$ выполняется в широчайшем интервале полей и температур, важно не забывать, что этот «закон» справедлив только при указанном ограничении¹⁾.

Парамагнитная восприимчивость (31.47) при комнатной температуре примерно в 500 раз больше не зависящей от температуры ларморовской диамагнитной восприимчивости (31.25) (см. задачу 7). Следовательно, если имеется ион с частично заполненной оболочкой, для которой $J \neq 0$, то эта оболочка вносит в полную восприимчивость вклад, во много раз превышающий диамагнитный вклад остальных (заполненных) оболочек. Согласно проведенной нами оценке, диамагнитные восприимчивости имеют порядок 10^{-5} (стр. 265), откуда следует, что парамагнитная восприимчивость при комнатной температуре должна быть порядка $10^{-2} - 10^{-3}$.

ЗАКОН КЮРИ ДЛЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Рассмотрим теперь вопрос о том, в какой мере изложенная выше теория парамагнетизма свободных ионов применима для описания поведения ионов, входящих в состав твердого тела.

Было обнаружено, что для диэлектрических кристаллов, содержащих редкоземельные ионы (у которых имеются частично заполненные f -оболочки), закон Кюри довольно хорошо выполняется. Часто этот закон записывают в виде

$$\chi = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2 p^2}{k_B T}, \quad (31.49)$$

где p — «эффективное число магнетонов Бора», определяемое следующим образом:

$$p = g(JLS) [J(J+1)]^{1/2}. \quad (31.50)$$

В табл. 31.3 значение p , найденное по коэффициенту при $1/T$ в измеренной восприимчивости, сравнивается со значением, вычисленным по формуле (31.50) с учетом выражения (31.38) для g -фактора Ланде.

Наблюдается отличное согласие между теоретическими и экспериментальными значениями p ; исключение в этом смысле составляют самарий и европий. Для европия $J = 0$, и наше рассмотрение, очевидно, неприменимо. Однако для обоих элементов расхождение объясняется тем, что J -мультиплет, расположенный непосредственно над основным состоянием, очень мало отличается от него по энергии, поэтому а) энергетические знаменатели во втором члене формулы (31.20) (которым мы пренебрегли при выводе закона Кюри) оказываются настолько малыми, что этот член становится существенным; б) появляется заметная вероятность того, что ионы в результате теплового возбуждения покинут низший J -мультиплет (этой вероятностью мы также пренебрегали при выводе закона Кюри).

Таким образом, во всех случаях можно получить хорошее описание магнетизма редкоземельных ионов в твердом диэлектрике, рассматривая эти ионы как изолированные. Это, однако, не относится к ионам переходных металлов в диэлектрике. Действительно, хотя для ионов переходных металлов группы

¹⁾ С другой стороны, закон Кюри выполняется при очень высоких температурах, даже если между ионами имеется довольно заметное магнитное взаимодействие. См. (33.50).

Таблица 31.3

Вычисленное и измеренное эффективное число магнетонов p для редкоземельных ионов ^{a)}

Элемент (трехкратно ионизованный)	Электронная конфигурация f -оболочки	Основной терм	p (вычисл.) ^{б)}	p (измер.) ^{в)}
La	$4f^0$	$1S_0$	0,00	диамагнитен
Ce	$4f^1$	$2F_{5/2}$	2,54	2,4
Pr	$4f^2$	$3H_4$	3,58	3,5
Nd	$4f^3$	$4I_{9/2}$	3,62	3,5
Pm	$4f^4$	$5I_4$	2,68	—
Sm	$4f^5$	$6H_{5/2}$	0,84	1,5
Eu	$4f^6$	$7F_0$	0,00	3,4
Gd	$4f^7$	$8S_{7/2}$	7,94	8,0
Tb	$4f^8$	$7F_6$	9,72	9,5
Dy	$4f^9$	$6H_{15/2}$	10,63	10,6
Ho	$4f^{10}$	$5I_8$	10,60	10,4
Er	$4f^{11}$	$4I_{15/2}$	9,59	9,5
Tm	$4f^{12}$	$3H_6$	7,57	7,3
Yb	$4f^{13}$	$2F_{7/2}$	4,54	4,5
Lu	$4f^{14}$	$1S_0$	0,00	диамагнитен

^{a)} Отметим, что расхождение в случаях Sm и Eu обусловлено низколежащими J -мультиплетами, которые не учитывались при построении теории.

^{б)} Расчет по формуле (31.50).

^{в)} См. (31.49).

Данные в таблице взяты из книги Ван Флека [5]; см. также работу [2].

железа закон Кюри и выполняется, значение p , полученное экспериментально, совпадает с (31.50) только при значениях S , L и P , не вполне согласующихся с правилами Хунда. Точнее говоря, S по-прежнему определяется правилами Хунда, но $L = 0$, и, следовательно, $J = S$ (табл. 31.4). Это явление называется *замораживанием* орбитального момента; оно представляет собой конкретный пример более общего явления, известного под названием *расщепления в кристаллическом поле*.

Расщепление в кристаллическом поле несущественно для редкоземельных ионов, потому что их частично заполненные $4f$ -оболочки лежат глубоко внутри иона (ниже заполненных $5s$ - и $5p$ -оболочек). В отличие от этого частично заполненные оболочки ионов переходных металлов находятся дальше всего от ядра и поэтому гораздо сильнее подвержены влиянию кристаллического окружения. На электроны частично заполненных d -оболочек действует заметное электрическое поле, которое обладает не сферической симметрией, а только симметрией, отвечающей положению узла кристаллической решетки, в котором находится данный ион. Поэтому правила Хунда отчасти теряют свою силу.

Оказывается, что первые два правила Хунда могут остаться справедливыми даже при учете влияния кристаллического окружения. Необходимо, однако, рассматривать кристаллическое поле как возмущение, действующее на $(2S + 1)(2L + 1)$ -мерное множество состояний, определяемое первыми двумя правилами. Это возмущение добавляется к спин-орбитальному взаимодействию. Поэтому третье правило Хунда (которое обусловлено только спин-орбитальным взаимодействием) должно быть изменено.

Таблица 31.4

**Вычисленное и измеренное эффективное число магнетонов p
для ионов группы железа ($3d$ -ионов) ^{a)}**

Элемент (и степень ионизации)	Электронная конфигурация d -оболочки	Основной терм	p (вычисл.) ^{b)}		p (измер.) ^{в)}
			$(J = S)$	$(J = L \pm S)$	
Ti ³⁺	$3d^1$	$^2D_{3/2}$	1,73	1,55	—
V ⁴⁺	$3d^1$	$^2D_{3/2}$	1,73	1,55	1,8
V ³⁺	$3d^2$	3F_2	2,83	1,63	2,8
V ²⁺	$3d^3$	$^4F_{3/2}$	3,87	0,77	3,8
Cr ³⁺	$3d^3$	$^4F_{3/2}$	3,87	0,77	3,7
Mn ⁴⁺	$3d^3$	$^4F_{3/2}$	3,87	0,77	4,0
Cr ²⁺	$3d^4$	5D_0	4,90	0	4,8
Mn ³⁺	$3d^4$	5D_0	4,90	0	5,0
Mn ²⁺	$3d^5$	$^6S_{5/2}$	5,92	5,92	5,9
Fe ³⁺	$3d^5$	$^6S_{5/2}$	5,92	5,92	5,9
Fe ²⁺	$3d^6$	5D_4	4,90	6,70	5,4
Co ²⁺	$3d^7$	$^4F_{9/2}$	3,87	6,54	4,8
Ni ²⁺	$3d^8$	3F_4	2,83	5,59	3,2
Cu ²⁺	$3d^9$	$^2D_{5/2}$	1,73	3,55	1,9

^{a)} Из-за замораживания орбитального момента теоретические значения оказываются гораздо точнее, если считать число J равным суммарному спину S , а не брать соответствующее свободному иону значение $J = |L \pm S|$.

^{b)} Расчет по формуле (31.50). В случае $J = S$ надо положить $L = 0$.

^{в)} См. (31.49).

Данные в таблице взяты из книг [2, 5].

В случае ионов переходных металлов группы железа (с частично заполненными $3d$ -оболочками) кристаллическое поле играет значительно более существенную роль, чем спин-орбитальное взаимодействие, поэтому в первом приближении видоизмененное третье правило получается при полном пренебрежении возмущением, связанным со спин-орбитальным взаимодействием, по сравнению с возмущением, вносимым кристаллическим полем. Кристаллическое поле *не снимает* спинового вырождения, так как оно зависит только от пространственных переменных и поэтому коммутирует с S , но может полностью снять вырождение орбитального L -мультиплета в том случае, когда оно обладает достаточно низкой симметрией ¹⁾. В результате основному состоянию будет отвечать мультиплет, в котором среднее значение любой компоненты L обращается в нуль [несмотря на то, что среднее значение L^2 остается равным $L(L+1)$]. Классически такой результат можно интерпретировать как следствие прецессии орбитального момента в кристаллическом поле, при которой величина момента остается неизменной, но средние значения всех его компонент обращаются в нуль.

¹⁾ Если в гамильтониане в качестве дополнительного возмущения кристаллического поля учесть спин-орбитальное взаимодействие, то снимается даже $(2S+1)$ -кратное вырождение основного состояния. Однако это дополнительное расщепление уровней вполне может оказаться малым по сравнению как с $k_B T$, так и с расщеплением во внешнем магнитном поле, и тогда им можно пренебречь. Очевидно, что именно такая ситуация реализуется в ионах переходных металлов группы железа.

Для ионов переходных металлов из других периодов таблицы Менделеева (имеющих частично заполненные $4d$ - или $5d$ -оболочки) ситуация оказывается более сложной, поскольку в ионах тяжелых элементов спин-орбитальное взаимодействие имеет большую величину. Расщепление мультиплета за счет спин-орбитального взаимодействия может быть сравнимо с расщеплением в кристаллическом поле (или даже больше его). В подобных случаях рассмотрение перераспределения уровней в кристаллическом поле с образованием структур, отличных от тех, которые следуют из правил Хунда, основывается на применении весьма тонких методов теории групп. Мы не будем проводить здесь это рассмотрение, но укажем два важных принципа.

1. Чем ниже симметрия кристаллического поля, тем меньше должно быть вырождение точного основного состояния иона. Существует, однако, важная теорема (доказанная Крамерсом), утверждающая, что независимо от симметрии кристаллического поля основное состояние иона с нечетным числом электронов вырождено по меньшей мере двукратно, даже если учитывать и кристаллическое поле, и спин-орбитальное взаимодействие.

2. Можно было бы предположить, что кристаллическое поле часто будет иметь столь высокую симметрию (например, кубическую), что вырождение окажется больше минимального вырождения, допускаемого теоремой Крамерса. Существует, однако, другая теорема, доказанная Яном и Теллером; она относится к магнитному иону, который находится в узле кристаллической решетки со столь высокой симметрией, что вырождение основного состояния иона превышает крамерсовское минимальное вырождение. Согласно их теореме, в этом случае энергетически выгодной будет такая деформация кристалла (связанная, например, со смещением ионов из равновесных положений), при которой произойдет достаточное для снятия вырождения понижение симметрии. Теорема Яна и Теллера не гарантирует того, что снятие вырождения будет достаточным, чтобы играть существенную роль (т. е. что соответствующее расщепление уровней будет сравнимо с $k_B T$ или с расщеплением уровней во внешнем магнитном поле). Если оно окажется недостаточно большим, то заметного эффекта Яна — Теллера не будет.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАРАМАГНИТНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ. АДИАБАТИЧЕСКОЕ РАЗМАГНИЧИВАНИЕ

Поскольку свободная энергия есть $F = U - TS$, где U — внутренняя энергия, магнитная часть энтропии $S(H, T)$ определяется формулой

$$S = k_B \beta^2 \frac{\partial F}{\partial \beta}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (31.51)$$

[так как $U = (\partial/\partial \beta) \beta F$]. Из выражения (31.42) для свободной энергии совокупности парамагнитных ионов видно, что для них βF есть функция произведения βH , т. е. F имеет вид

$$F = \frac{1}{\beta} \Phi(\beta H). \quad (31.52)$$

Следовательно, энтропия определяется выражением

$$S = k_B [-\Phi(\beta H) + \beta H \Phi'(\beta H)], \quad (31.53)$$

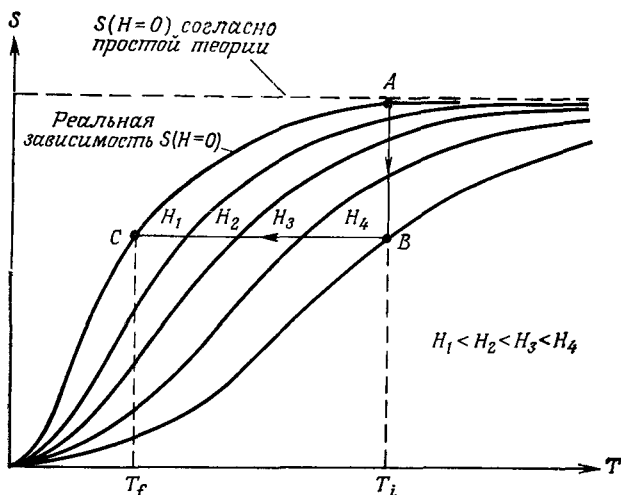
которое зависит только от произведения $\beta H = H/k_B T$. В результате получаем, что если в адиабатических условиях (т. е. при фиксированном S) уменьшать

величину поля, действующего на спиновую систему (достаточно медленно, чтобы всегда сохранялось термодинамическое равновесие), то пропорционально полю будет уменьшаться и температура спиновой системы. Это объясняется тем, что при неизменной величине S не может меняться и H/T ; следовательно,

$$T_f = T_i \left(\frac{H_f}{H_i} \right), \quad (31.54)$$

где индексы i (initial) и f (final) относятся соответственно к начальному и конечному состояниям.

Указанное обстоятельство можно использовать для практического получения низких температур (только в том температурном интервале, где теплоемкость спиновой системы вносит доминирующий вклад в полную теплоемкость твердого тела). Практически это сводится к условию, что температура



Фиг. 31.2. Температурная зависимость энтропии системы взаимодействующих спинов при различных значениях внешнего магнитного поля H .

Штриховая линия отвечает постоянному значению энтропии системы независимых спинов в нулевом поле, равному $Nk_B \ln(2J+1)$. Цикл охлаждения таков. Из начального состояния A (T_i , $H=0$) система изотермически переходит в состояние B ; при этом поле увеличивается от нуля до H_4 . Следующий шаг состоит в том, что поле при адиабатических условиях (т. е. при постоянном значении S) уменьшается до нуля. Таким образом, система оказывается в состоянии C , а ее температура достигает значения T_f .

должна быть значительно ниже дебаевской (см. задачу 10). Описанный метод применяется для охлаждения от нескольких кельвинов до нескольких сотых (а при должном искусстве и тысячных) кельвина.

Нижняя граница температур, достижимых при адиабатическом размагничивании, определяется пределами применимости утверждения, что энтропия зависит только от H/T . Если бы это утверждение было точным, можно было бы понижать температуру до абсолютного нуля, уменьшая до нуля напряженность поля. Однако при малых полях энтропия должна вести себя по-другому, так как иначе энтропия S при $H=0$ не зависела бы от температуры. В действительности энтропия при нулевом поле должна зависеть от температуры, поскольку, согласно третьему началу термодинамики, она стремится к нулю при понижении температуры. Температурная зависимость энтропии в нулевом поле обуславливается существованием магнитного взаимодействия между парамагнитными ионами, увеличением роли расщепления уровней в кристаллическом поле при

низких температурах и другими подобными эффектами, которые мы не рассматривали при выводе формулы (31.53). Если их учесть, то формулу (31.54) для конечной температуры следует заменить более общим соотношением $S(H_i, T_i) = S(0, T_f)$. При этом для вычисления конечной температуры необходимо располагать подробной информацией о температурной зависимости энтропии в нулевом поле (фиг. 31.2).

Очевидно, наиболее пригодны для адиабатического размагничивания те вещества, у которых неизбежное уменьшение энтропии с температурой в нулевом поле начинает проявляться при минимально возможной температуре. Обычно используют парамагнитные соли, в которых магнитные ионы обладают глубоко лежащими оболочками (чтобы свести к минимуму расщепление в кристаллическом поле) и расположены далеко друг от друга (чтобы свести к минимуму магнитное взаимодействие). Препятствием тут оказывается, очевидно, уменьшение магнитной теплоемкости при понижении концентрации магнитных ионов. Из используемых в настоящее время веществ наиболее популярны соединения типа $\text{Ce}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

ВОСПРИИМЧИВОСТЬ МЕТАЛЛОВ.

ПАРАМАГНЕТИЗМ ПАУЛИ

До сих пор мы совсем не касались вопроса о вкладе электронов проводимости в магнитный момент металла. Электроны проводимости в отличие от электронов частично заполненных оболочек ионов не являются пространственно-локализованными; вместе с тем из-за жестких ограничений, налагаемых принципом Паули, нельзя также считать, что они, как и электроны, локализованные на различных ионах, взаимодействуют с полем независимо друг от друга.

Однако задача об определении магнитных свойств электронов проводимости может быть решена в рамках приближения независимых электронов. Решение оказывается довольно громоздким из-за сложного характера влияния магнитного поля на орбитальное движение электронов. Если не учитывать это влияние (т. е. считать, что электрон обладает спиновым магнитным моментом, но не имеет заряда), то можно действовать следующим образом.

Каждый электрон вносит в намагниченность вклад, равный $-\mu_B/V$ (считая $g_0 = 2$), если его спин параллелен полю H , и равный μ_B/V , если его спин антипараллелен полю. Следовательно, если n_{\pm} — отнесенное к единице объема число электронов со спином, параллельным (+) или антипараллельным (—) полю H , то намагниченность будет равна

$$M = \mu_B (n_+ - n_-). \quad (31.55)$$

Если электроны взаимодействуют с полем только благодаря имеющемуся у них магнитному моменту, то единственным результатом действия магнитного поля будет изменение энергии каждого электронного уровня на величину $\pm \mu_B H$ в зависимости от того, параллелен (+) или антипараллелен (—) спин полю. Мы можем описать это, вводя плотность уровней, отвечающих данному значению спина. Пусть $g_{\pm}(\xi) d\xi$ — отнесенное к единице объема число электронов ¹⁾ с определенным значением спина и с энергией в интервале от ξ до $\xi + d\xi$. В отсутствие поля мы имели бы

$$g_{\pm}(\xi) = \frac{1}{2} g(\xi) \quad (H = 0), \quad (31.56)$$

¹⁾ Чтобы не путать плотность уровней с g -фактором, мы всегда будем указывать аргумент ξ , от которого зависит плотность уровней. Индекс B служит для того, чтобы отличать магнетон Бора μ_B от химического потенциала μ .

где $g(\mathcal{E})$ — обычная плотность уровней. Поскольку энергия каждого электронного уровня, отвечающего спину, параллельному полю, сдвигается на $\mu_B H$ вверх относительно ее значения при нулевом поле, число уровней с энергией \mathcal{E} при ненулевом поле H совпадает с числом уровней, имеющих энергию $\mathcal{E} + \mu_B H$ при $H = 0$:

$$g_+(\mathcal{E}) = \frac{1}{2} g(\mathcal{E} + \mu_B H). \quad (31.57)$$

Аналогично

$$g_-(\mathcal{E}) = \frac{1}{2} g(\mathcal{E} - \mu_B H). \quad (31.58)$$

Число электронов в единице объема, имеющих данное значение спина, определяется как

$$n_{\pm} = \int d\mathcal{E} g_{\pm}(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}), \quad (31.59)$$

где f — функция распределения Ферми:

$$f(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{\beta(\mathcal{E} - \mu)} + 1}. \quad (31.60)$$

Чтобы найти химический потенциал μ , вспомним, что полная концентрация электронов есть

$$n = n_+ + n_-. \quad (31.61)$$

Исключая μ с помощью этого соотношения, мы можем использовать выражения (31.59) и (31.55) для нахождения намагниченности как функции концентрации электронов n . В невырожденном случае ($f \approx e^{-\beta(\mathcal{E} - \mu)}$) это приводит к рассмотренной нами ранее теории парамагнетизма, и намагниченность будет описываться выражением, совпадающим с (31.44) при $J = 1/2$. (См. задачу 8.)

Однако в металлах мы имеем дело со случаем сильного вырождения. Плотность уровней $g(\mathcal{E})$ существенным образом меняется только в масштабе \mathcal{E}_F , а поскольку $\mu_B H$ имеет порядок $10^{-4} \mathcal{E}_F$ даже в поле 10^4 Гс, мы можем, не допуская при этом практически никакой ошибки, использовать разложение плотности уровней

$$g_{\pm}(\mathcal{E}) = \frac{1}{2} g(\mathcal{E} \pm \mu_B H) = \frac{1}{2} g(\mathcal{E}) \pm \frac{1}{2} \mu_B H g'(\mathcal{E}). \quad (31.62)$$

Подставляя (31.62) в (31.59), получаем

$$n_{\pm} = \frac{1}{2} \int g(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \pm \frac{1}{2} \mu_B H \int d\mathcal{E} g'(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}); \quad (31.63)$$

при этом из (31.61) следует

$$n = \int g(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) d\mathcal{E}. \quad (31.64)$$

Но это выражение в точности совпадает с формулой для концентрации электронов в отсутствие поля, поэтому можно считать, что химический потенциал μ имеет такое же значение [см. (2.77)], как и в нулевом поле:

$$\mu = \mathcal{E}_F \left[1 + O\left(\frac{k_B T}{\mathcal{E}_F}\right)^2 \right]. \quad (31.65)$$

Из (31.55) и (31.63) получаем выражение для намагниченности:

$$M = \mu_B^2 H \int g'(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) d\mathcal{E}, \quad (31.66)$$

или, интегрируя по частям,

$$M = \mu_B^2 H \int g(\mathcal{E}) \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right) d\mathcal{E}. \quad (31.67)$$

Таблица 31.5

Сравнение вычисленной восприимчивости газа свободных электронов
с измеренной восприимчивостью Паули

Металл	r_s/a_0	$10^6 \cdot \chi_P$ [расчет по формуле (31.71)]	$10^6 \cdot \chi_P$ (эксперимент)	Литература
Li	3,25	0,80	2,0	[6]
Na	3,93	0,66	1,1	[7]
K	4,86	0,53	0,85	[9]
Rb	5,20	0,50	0,8	[9]
Cs	5,62	0,46	0,8	[9]

При нулевой температуре $-\partial f/\partial \mathcal{E} = \delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)$ и

$$M = \mu_B^2 H g(\mathcal{E}_F). \quad (31.68)$$

Поскольку (см. гл. 2) температурные поправки к $-\partial f/\partial \mathcal{E}$ имеют порядок $(k_B T/\mathcal{E}_F)^2$, формула (31.68) остается справедливой вплоть до очень высоких температур ($T \approx 10^4$ K).

Из (31.68) получаем восприимчивость

$$\chi = \mu_B^2 g(\mathcal{E}_F). \quad (31.69)$$

Она называется *парамагнитной восприимчивостью Паули*. В противоположность восприимчивости парамагнитных ионов, определяемой законом Кюри, восприимчивость Паули электронов проводимости практически не зависит от температуры. В случае свободных электронов плотность уровней имеет вид $g(\mathcal{E}_F) = mk_F/\hbar^2 \pi^2$, и восприимчивость Паули χ_P описывается простой формулой

$$\chi_P = \left(\frac{\alpha}{2\pi}\right)^2 (a_0 k_F), \quad (31.70)$$

где $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137$. Можно также представить χ_P в другой форме:

$$\chi_P = \left(\frac{2,59}{r_s/a_0}\right) \cdot 10^{-6}. \quad (31.71)$$

Эти выражения показывают, что χ_P имеет очень малую величину, характерную для диамагнитной восприимчивости, в отличие от гораздо большей парамагнитной восприимчивости магнитных ионов. Такое соотношение восприимчивостей обусловлено тем, что принцип Паули гораздо более эффективно, чем тепловое разупорядочение, подавляет стремление спинов выстроиться параллельно полю. Сравнение парамагнетизма электронов проводимости с парамагнетизмом магнитных ионов можно провести и другим способом, представляя восприимчивость Паули в форме закона Кюри (31.47), в котором температуру T нужно заменить фиксированной температурой порядка T_F . Поэтому даже при комнатной температуре восприимчивость Паули оказывается в сотни раз меньшей классического значения¹⁾.

В табл. 31.5 приведены как измеренные, так и рассчитанные теоретически [по формуле (31.71)] значения восприимчивости Паули для щелочных металлов.

¹⁾ До создания теории Паули отсутствие у металлов большой парамагнитной восприимчивости, подчиняющейся закону Кюри, считалось одним из основных парадоксов электронной теории металлов. Как и в случае теплоемкости, этот парадокс был разрешен, когда было обнаружено, что электроны в металле подчиняются не классической статистике, а статистике Ферми — Дирака.

Довольно значительные расхождения между этими двумя наборами чисел обусловлены главным образом тем, что не учитывалось электрон-электронное взаимодействие (см. задачу 12)¹⁾.

ДИАМАГНЕТИЗМ ЭЛЕКТРОНОВ ПРОВОДИМОСТИ

В проведенном выше рассмотрении магнитных свойств электронов проводимости мы обсуждали только парамагнетизм, обусловленный взаимодействием собственного спина электронов с внешним магнитным полем H . Помимо этого, существует диамагнетизм, возникающий за счет взаимосвязи поля с орбитальным движением электронов. Мы уже касались этого вопроса в гл. 14, где пришли к выводу, что при очень низких температурах в сильных полях и чрезвычайно чистых образцах ($\omega_c \tau = eH\tau/mc \gg 1$) обнаруживается сложный осцилляторный характер зависимости M от H . В обычных образцах условие $\omega_c \tau \gg 1$ не выполняется и осцилляторная структура не наблюдается. Однако среднее значение $M(H)$ не обращается в нуль и имеется результирующая намагниченность, антипараллельная H . Это явление, называемое *диамагнетизмом Ландау*, обусловлено орбитальным движением электронов в магнитном поле. Можно показать, что для свободных электронов²⁾

$$\chi_L = -\frac{1}{3}\chi_P, \quad (31.72)$$

где χ_L — восприимчивость Ландау.

Если электроны движутся в периодическом потенциале, но во всех других отношениях являются независимыми, то рассмотрение становится довольно сложным, однако в результате получается диамагнитная восприимчивость того же порядка, что и парамагнитная. На практике, конечно, при измерении магнитного момента, индуцированного полем, проявляется *полная* восприимчивость, равная сумме парамагнитной восприимчивости Паули, диамагнитной восприимчивости Ландау и ларморовской диамагнитной восприимчивости (обусловленной заполненными оболочками ионных остатков). В результате

¹⁾ Читателя, который помнит, какие большие поправки к электронной плотности состояния дает учет электрон-фононного взаимодействия (см. гл. 26. — *Ред.*) при вычислении электронной теплоемкости, может удивить, что при расчете восприимчивости Паули столь большие поправки не возникают. Между этими двумя случаями имеется существенное различие. При вычислении теплоемкости находят не зависящую от температуры поправку к электронной плотности уровней, а затем подставляют эту *фиксированную* плотность уровней в формулы [подобные (2.79)], описывающие изменение энергии в зависимости от температуры. Когда же меняется магнитное поле, изменяется непосредственно плотность уровней. Мы уже отмечали, например, что (без учета фононных поправок) при наличии поля плотность уровней, отвечающая различным значениям спина, сдвигается по энергии вверх или вниз. Фононная поправка к плотности уровней существенна вблизи уровня Ферми (в области, ширина которой $\hbar\omega_D$ велика по сравнению со сдвигом $\hbar\omega_c$, обусловленным полем). Однако магнитное поле, изменяющее плотность уровней (без фононных поправок), не влияет на положение уровня Ферми. Поэтому нельзя просто подставить плотность уровней с фононными поправками в (31.68), как это можно было сделать в (2.79), поскольку зависимость скорректированной плотности уровней от поля в корне отличается от соответствующей зависимости для нескорректированной плотности уровней. Внимательное рассмотрение показывает, что, поскольку фононная поправка связана непосредственно с уровнем Ферми, она оказывает очень малое влияние на зависимость намагниченности от поля, приводя к относительно небольшому изменению восприимчивости на величину порядка $(m/M)^{1/2}$ (в отличие от теплоемкости, соответствующая поправка к которой совпадает по порядку величины с ней самой).

²⁾ См., например, книгу Пайерлса [10]. Рассмотрение, в котором учитывается зонная структура, можно найти в статье [11] и в цитированной в ней литературе.

оказывается совсем не просто выделить в эксперименте какой-либо определенный вклад в проводимость. Поэтому восприимчивости Паули, приведенные в табл. 31.5, были получены весьма косвенными методами, один из которых мы сейчас рассмотрим.

ИЗМЕРЕНИЕ ПАРАМАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ПАУЛИ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Чтобы отделить вклад в восприимчивость металла, обусловленный электронным спиновым парамагнетизмом, от других механизмов, вызывающих намагниченность, нужен некий датчик, который взаимодействует со спиновыми магнитными моментами значительно сильнее, чем с полями, возникающими при движении электронов. Таким датчиком может служить магнитный момент атомного ядра.

Ядро с угловым моментом I обладает магнитным моментом $m_N = \gamma_N I$ (отношение которого к магнитному моменту электрона обычно величина того же порядка, что и отношение массы электрона к массе ядра). Во внешнем магнитном поле $(2I + 1)$ -кратное вырождение спиновых уровней ядра снимается, причем расщепление равно $\gamma_N H$. Это расщепление можно обнаружить, наблюдая резонансное поглощение энергии на частоте $\gamma_N H / \hbar$ ¹⁾, ²⁾.

Поле, определяющее частоту ядерного магнитного резонанса, действует, конечно, непосредственно на ядро. В непарамагнитных веществах поле, действующее на ядро, отличается от внешнего поля только на малую диамагнитную поправку (называемую химическим сдвигом). В металлах, однако, более существенный ³⁾ вклад в величину поля, действующего на ядро, вносит следующее явление.

Волновые функции электронов проводимости (которые по крайней мере частично образованы из атомных S -уровней) имеют отличные от нуля значения на атомных ядрах. Когда электрон реально проходит через ядро, возникает прямое взаимодействие их магнитных моментов, пропорциональное $m_e \cdot m_N$ ⁴⁾. Если газ электронов проводимости не имеет суммарного магнитного момента, это взаимодействие не приводит к сдвигу частоты ядерного магнитного резонанса, поскольку вблизи ядра с равной вероятностью могут находиться электроны с любой ориентацией спина ⁵⁾. Однако под действием поля, в котором пре-

¹⁾ На практике в экспериментах по ядерному магнитному резонансу меняют напряженность приложенного постоянного магнитного поля при фиксированной частоте переменного радиочастотного поля.

²⁾ Отличным вводным курсом по ядерному магнитному резонансу может служить книга Сликхтера [12].

³⁾ Поскольку с изолированными ядрами трудно работать, обычно имеют дело с относительным сдвигом уровней. Известно, что сдвиг уровней более существен в металлах, поскольку он отличается от сдвига в солях этого же металла на величину, значительно превышающую разность между сдвигами в различных солях.

⁴⁾ Оно имеет различные названия: сверхтонкое взаимодействие, фермиевское взаимодействие, контактное взаимодействие.

⁵⁾ При таком описании, конечно, предполагается, что на ядро действует среднее поле, создаваемое электронами, т. е. что ядро успевает в течение одного периода прецессии провзаимодействовать со спинами многих электронов. Поскольку длительность периода прецессии в сильных полях обычно составляет 10^{-6} с, указанное условие хорошо выполняется, так как электрон проводимости движется со скоростью v_F (порядка 10^8 см/с) и ему требуется около 10^{-21} с, чтобы пройти через ядро (радиус которого порядка 10^{-13} см). [Число электронов, проходящих через ядро за время прецессии, зависит от Δt_e — времени, которое необходимо электрону, движущемуся со скоростью v_F , чтобы пройти среднее расстояние между электронами $\Delta r_e \leq a$; время $\Delta t_e \approx a/v_F$ составляет около $10^{-8}/10^8 = 10^{-16}$ с. Последняя величина во много раз превышает 10^{-21} с, но достаточно мала, чтобы было справедливо высказанное выше утверждение: $10^{-6}/10^{-16} = 10^{10}$. — *Прим. ред.*]

пессерирует ядро, населенности электронных спиновых состояний становятся разными, т. е. возникает парамагнетизм Паули. В результате появляется суммарный магнитный момент электронов, создающий на ядре эффективное поле, пропорциональное спиновой восприимчивости электронов проводимости.

Сдвиг, обусловленный этим полем, называется сдвигом Найта; его можно определить по разности частот ядерного магнитного резонанса для атома металла, находящегося, например, в составе непарамагнитной соли и непосредственно в металле. К сожалению, сдвиг Найта пропорционален не только парамагнитной восприимчивости Паули, но и квадрату модуля волновой функции электрона проводимости на ядре. Поэтому необходимо иметь оценку этой величины (которую обычно находят путем вычислений), чтобы выделить восприимчивость Паули из измеренного сдвига Найта.

ДИАМАГНЕТИЗМ ЭЛЕКТРОНОВ В ЛЕГИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Легированные полупроводники представляют собой пример проводящих материалов, в которых диамагнетизм электронов проводимости существенно превышает парамагнетизм. Вначале измеряют восприимчивость собственного полупроводника при очень низких температурах, которая практически полностью определяется диамагнетизмом ионных остатков. Соответствующий вклад в восприимчивость сохраняется в легированном материале, и, вычитая его из полной восприимчивости, можно выделить восприимчивость, обусловленную носителями тока, появившимися в результате легирования ¹⁾.

Рассмотрим случай, когда носители попадают в сферически-симметричные зоны, т. е. $\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m^*$. (Для определенности будем рассматривать донорные примеси и отсчитывать \mathbf{k} от минимума зоны проводимости.) Согласно формуле (31.69), парамагнитная восприимчивость пропорциональна плотности уровней ²⁾. Но плотность уровней пропорциональна эффективной массе электронов, поэтому восприимчивость Паули, связанная с носителями тока в полупроводнике, содержит множитель m^*/m^2 ³⁾. С другой стороны, восприимчивость Ландау увеличивается обратно пропорционально m^* , поскольку влияние поля на орбитальное движение электронов определяется величиной $e(v/c) \times \mathbf{H}$. В результате имеем

$$\frac{\chi_L}{\chi_P} \sim \left(\frac{m}{m^*} \right)^2. \quad (31.73)$$

Поэтому существуют полупроводники, в которых диамагнетизм Ландау подавляюще велик по сравнению со спиновым парамагнетизмом Паули. Вычитая из измеренной восприимчивости величину, отвечающую чистому материалу, находят непосредственно вклад, связанный с диамагнетизмом Ландау ⁴⁾.

Этим мы заканчиваем обзор тех магнитных свойств твердых тел, которые можно понять, не учитывая явным образом взаимодействие между источниками магнитного момента. В гл. 32 мы обратимся к теории, лежащей в основе рассмотрения этих взаимодействий, а в гл. 33 продолжим изучение магнитных свойств твердых тел, но уже таких, которые в значительной мере обусловлены взаимодействием магнитных моментов.

¹⁾ Изменение диамагнитной восприимчивости, связанное с тем, что донорные примеси имеют другую структуру заполненных оболочек, вносит очень малую поправку.

²⁾ Как можно показать, эти соображения остаются справедливыми даже в том случае, когда электроны в зоне проводимости не вырождены.

³⁾ Отношение m^*/m обычно равно или меньше 0,1.

⁴⁾ См. обзор [13].

ЗАДАЧИ

1. Согласно классическому определению Ампера, магнитный момент \mathbf{m} частицы с зарядом $-e$, обусловленный ее орбитальным движением, есть среднее по орбите от величины

$$-\frac{e}{2c} (\mathbf{r} \times \mathbf{v}). \quad (31.74)$$

Покажите, что наше определение $\mathbf{m} = -\partial E / \partial \mathbf{H}$ сводится к (31.74), если, исходя из соотношения (31.15), доказать равенства

$$\mathbf{m} = -\frac{e}{2mc} \sum_i \mathbf{r}_i \times \left(\mathbf{p}_i - \frac{e}{2c} \mathbf{r}_i \times \mathbf{H} \right) \quad (31.75)$$

и

$$\mathbf{v}_i = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{1}{m} \left(\mathbf{p}_i - \frac{e}{2c} \mathbf{r}_i \times \mathbf{H} \right). \quad (31.76)$$

2. Спиновые матрицы Паули удовлетворяют следующему простому равенству:

$$(\mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\sigma})(\mathbf{b} \cdot \boldsymbol{\sigma}) = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} + i (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad (31.77)$$

если все компоненты матриц \mathbf{a} и \mathbf{b} коммутируют с компонентами матрицы $\boldsymbol{\sigma}$. Если компоненты матрицы \mathbf{a} коммутируют между собой, то $\mathbf{a} \times \mathbf{a} = 0$. Поскольку компоненты импульса \mathbf{p} коммутируют, мы могли бы в отсутствие магнитного поля с тем же успехом записать кинетическую энергию частицы со спином $1/2$ в виде $(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})^2 / 2m$. Однако если поле отлично от нуля, то компоненты вектора $\mathbf{p} + e\mathbf{A}/c$ уже не коммутируют между собой. Исходя из этого, покажите, что из (31.77) вытекает равенство

$$\frac{1}{2m} \left[\boldsymbol{\sigma} \cdot \left(\mathbf{p} + \frac{e\mathbf{A}}{c} \right) \right]^2 = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e\mathbf{A}}{c} \right)^2 + \frac{e\hbar}{mc} \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{H}, \quad (31.78)$$

которое дает возможность представить и спиновый, и орбитальный вклад в магнитную часть гамильтониана в виде одной компактной формулы (если считать, что $g_0 = 2$).

3. а) Покажите, что правила Хунда для оболочки с орбитальным моментом l , содержащей n электронов, сводятся к следующим формулам:

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{2} [(2l+1) - |2l+1-n|], \\ L &= S |2l+1-n|, \\ J &= |2l-n| S. \end{aligned} \quad (31.79)$$

б) Убедитесь, что два способа вычисления степени вырождения данного LS -мультиплета приводят к одному и тому же результату, т. е. покажите, что

$$(2L+1)(2S+1) = \sum_{|L-S|}^{L+S} (2J+1). \quad (31.80)$$

в) Покажите, что суммарное расщепление LS -мультиплета, обусловленное спин-орбитальным взаимодействием $\lambda (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})$, равно,

$$\begin{aligned} E_{J_{\max}} - E_{J_{\min}} &= \lambda S (2L+1), & L > S, \\ &= \lambda L (2S+1), & S > L. \end{aligned} \quad (31.81)$$

Покажите также, что расстояние между соседними J -мультиплетами в LS -мультиплете равно

$$E_{J+1} - E_J = \lambda (J+1). \quad (31.82)$$

4. а) Коммутационные соотношения для углового момента сводятся к следующим равенствам, связывающим векторные операторы:

$$\mathbf{L} \times \mathbf{L} = i\mathbf{L}, \quad \mathbf{S} \times \mathbf{S} = i\mathbf{S}. \quad (31.83)$$

Используя эти равенства и учитывая тот факт, что все компоненты оператора L коммутируют со всеми компонентами оператора S , получите формулу

$$[L + g_0 S, \hat{n} \cdot J] = i \hat{n} \times (L + g_0 S), \quad (31.84)$$

где \hat{n} — любой (c -числовой) единичный вектор.

б) Для состояния $|0\rangle$ с полным угловым моментом, равным нулю, выполняется равенство

$$J_x |0\rangle = J_y |0\rangle = J_z |0\rangle = 0. \quad (31.85)$$

Покажите, что из (31.84) следует равенство

$$\langle 0 | (L + g_0 S) | 0 \rangle = 0, \quad (31.86)$$

даже несмотря на то, что L^2 и S^2 не обязательно равны нулю в состоянии $|0\rangle$ и что величина $(L + g_0 S) |0\rangle$ не должна быть равна нулю.

в) Докажите теорему Вигнера — Экарта [см. (31.34)] в частном случае $J = 1/2$, используя коммутационные соотношения (31.84).

5. Предположим, что в подпространстве $(2L+1)(2S+1)$ наиболее низколежащих состояний кристаллическое поле может быть описано формулой $aL_x^2 + bL_y^2 + cL_z^2$ с неравными между собой a , b и c . Покажите, что если в частном случае $L = 1$ кристаллическое поле является определяющим возмущением (по сравнению со спин-орбитальным взаимодействием), то получившееся основное состояние будет $(2S+1)$ -кратно вырожденным, причем матричные элементы каждой из компонент оператора L , вычисленные с функциями основного состояния, равны нулю.

6. Электроны проводимости вносят в восприимчивость нормального металла вклад $\chi_{c.e.}$, а вклад, связанный с диамагнетизмом заполненных оболочек ионных остатков, равен χ_{ion} . Пусть восприимчивость электронов проводимости определяется формулами для восприимчивостей Паули и Ландау газа свободных электронов; покажите, что в этом случае

$$\frac{\chi_{ion}}{\chi_{c.e.}} = -\frac{1}{3} \frac{Z_c}{Z_v} \langle (k_F r)^2 \rangle. \quad (31.87)$$

где Z_v — валентность, Z_c — число электронов ионного остатка, а $\langle r^2 \rangle$ — средний квадрат радиуса иона, определяемый формулой (31.26).

7. Рассмотрите ион с частично заполненной оболочкой, имеющей момент J , и с Z электронами на заполненных оболочках. Покажите, что отношение парамагнитной восприимчивости, определяемой законом Кюри, и ларморовской диамагнитной восприимчивости равно

$$\frac{\chi_{Par}}{\chi_{dia}} = -\frac{2J(J+1)}{Z k_B T} \frac{\hbar^2}{m \langle r^2 \rangle} \quad (31.88)$$

и получите отсюда численную оценку, приведенную на стр. 272.

8. Покажите, что намагнитченность невырожденного электронного газа определяется выражением (31.44) для независимых магнитных моментов (где следует положить $J = 1/2$); для этого подставьте в (31.59) разложение функции Ферми в пределе малой плотности $f \approx e^{-\beta(\mathcal{E} - \mu)}$.

9. Если записать свободную энергию (31.5) в виде

$$e^{-\beta F} = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_n \langle n | e^{-\beta \mathcal{H}} | n \rangle = \text{Sp } e^{-\beta \mathcal{H}}, \quad (31.89)$$

то легко вывести закон Кюри при высоких температурах непосредственно из (31.89), не проводя преобразований функции Бриллюэна, поскольку при $\mathcal{H} \ll k_B T$ мы можем воспользоваться разложением $e^{-\beta \mathcal{H}} = 1 - \beta \mathcal{H} + (\beta \mathcal{H})^2/2 - \dots$. Вычислите свободную энергию с точностью до членов второго порядка по полю, используя тот факт, что

$$\text{Sp } (J_\mu J_\nu) = \frac{1}{3} \delta_{\mu\nu} \text{Sp } J^2,$$

и получите высокотемпературную восприимчивость (31.47).

10. Покажите, что для идеального парамагнетика, свободная энергия которого имеет вид (31.52), теплоемкость при постоянном поле связана с восприимчивостью простым соотношением

$$c_H = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_H = \frac{H^2 \chi}{T}, \quad (31.90)$$

или, в том случае, когда выполняется закон Кюри,

$$c_H = \frac{1}{3} \frac{N}{V} k_B J(J+1) \left(\frac{g \mu_B H}{k_B T} \right)^2. \quad (31.91)$$

Оценивая вклад колебаний решетки в теплоемкость, с помощью формулы (23.27) покажите, что решеточный вклад становится меньше спинового при температуре

$$T_0 \approx \left(\frac{N}{N_i} \right)^{1/3} \left(\frac{g \mu_B H}{k_B \Theta_D} \right)^{2/3} \Theta_D. \quad (31.92)$$

(Здесь N_i — полное число ионов, а N — число парамагнитных ионов.) Каково типичное значение $g \mu_B H / k_B \Theta_D$ в поле, равном 10^4 Гс?

11. Покажите, что если температура T мала по сравнению с фермиевской температурой, то зависящая от температуры поправка к восприимчивости Паули (31.69) дается выражением

$$\chi(T) = \chi(0) \left(1 - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left[\left(\frac{g'}{g} \right)^2 - \left(\frac{g''}{g} \right) \right] \right), \quad (31.93)$$

где g , g' и g'' — плотность уровней и ее производные, отвечающие энергии Ферми. Покажите, что для свободных электронов эта формула принимает вид

$$\chi(T) = \chi(0) \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mathcal{E}_F} \right)^2 \right). \quad (31.94)$$

12. Из-за наличия электрон-электронного взаимодействия изменение энергии электрона, обусловленное взаимодействием его спинового магнитного момента с полем H , будет содержать дополнительный член, выражающий изменение распределения электронов, с которыми взаимодействует данный электрон. В приближении Хартри — Фока [см., например, (17.19)] этот член имеет вид

$$\mathcal{E}_{\pm}(\mathbf{k}) = \mathcal{E}_0(\mathbf{k}) \pm \mu_B H - \int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} v(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|) f(\mathcal{E}_{\pm}(\mathbf{k})). \quad (31.95)$$

Покажите, что при $k_B T \ll \mathcal{E}_F$ эта формула сводится к интегральному уравнению относительно $\mathcal{E}_+ - \mathcal{E}_-$, которое имеет решение

$$[\mathcal{E}_+(\mathbf{k}) - \mathcal{E}_-(\mathbf{k})]_{k=k_F} = \frac{2\mu_B H}{1 - v_0 g(\mathcal{E}_F)}, \quad (31.96)$$

где v_0 — среднее значение v по всем телесным углам:

$$v_0 = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 dx v(\sqrt{2k_F^2(1-x)}). \quad (31.97)$$

Как изменяется при этом восприимчивость Паули?

ЛИТЕРАТУРА

1. Park D., Introduction to the Quantum Theory, McGraw-Hill, New York, 1964.
2. Solid State Physics, eds. Kubo R., Nagamiya T., McGraw-Hill, New York, 1969.
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. — М.: Наука, 1974.
4. Gottfried K., Quantum Mechanics, vol. 1, W. A. Benjamin, Menlo Park, California, 1966.
5. Van Vleck J. H., The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford, 1952.
6. Schumacher R. T., Slichter C. P., Phys. Rev., 101, 58 (1956).
7. Schumacher R. T., Vehse W. E., J. Phys. Chem. Solids, 24, 297 (1965).
8. Schultz S., Dunifer G., Phys. Rev. Lett., 18, 233 (1967).
9. Kaeck J. A., Phys. Rev., 175, 897 (1968).
10. Peierls R. E., Quantum Theory of Solids, Oxford, 1955. (Имеется перевод: Пайерлс Р. Квантовая теория твердых тел. — М.: ИЛ, 1956.)
11. Misra P. K., Roth L. M., Phys. Rev., 177, 1089 (1969).
12. Slichter C., Principles of Magnetic Resonance, Harper Row, New York, 1963. (Имеется перевод: Сликтер Г. Основы теории магнитного резонанса. — М.: Мир, 1967.)
13. Bowers R., J. Phys. Chem. Solids, 8, 206 (1959).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОНОВ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ПРИРОДА МАГНИТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДВУХЭЛЕКТРОННОЙ СИСТЕМЫ
НЕСОСТОЯТЕЛЬНОСТЬ ПРИБЛИЖЕНИЯ НЕЗАВИСИМЫХ ЭЛЕКТРОНОВ
СПИНОВЫЕ ГАМИЛЬТОНИАНЫ
ТИПЫ ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ:
ПРЯМОЙ И КОСВЕННЫЙ ОБМЕН, СВЕРХОБМЕН,
ОБМЕН МЕЖДУ ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ
МАГНИТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ГАЗЕ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ
МОДЕЛЬ ХАББАРДА
ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ МОМЕНТЫ
МИНИМУМ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ И ТЕОРИЯ КОНДО

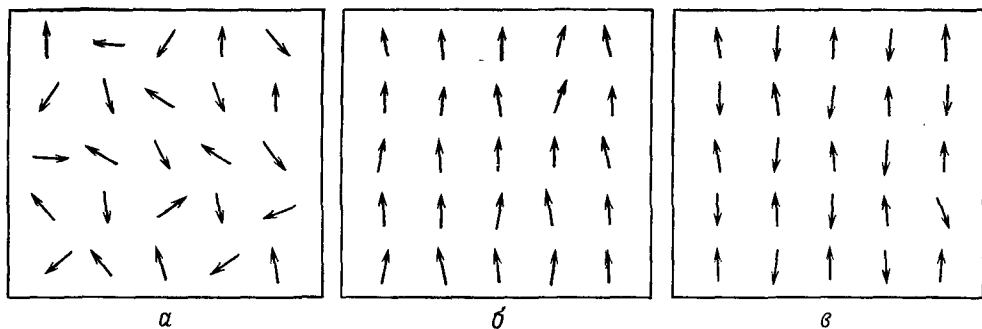
В простой теории парамагнетизма твердых тел, описанной в гл. 31, предполагалось, что отдельные источники магнитного момента (в диэлектриках, например, это электронные оболочки ионов с неравным нулю моментом, а в простых металлах — электроны проводимости) не взаимодействуют друг с другом. Мы видели, что необходимо выйти за рамки этого предположения, чтобы, например, предсказать величину наинизшей температуры, достижимой при адиабатическом размагничивании, или аккуратно оценить спиновую восприимчивость Паули электронов проводимости в металле.

Существуют, однако, более впечатляющие следствия магнитного взаимодействия¹⁾. Некоторые твердые тела, называемые ферромагнетиками, обладают отличным от нуля магнитным моментом, или, как говорят, спонтанной намагниченностью, даже в отсутствие магнитного поля²⁾. Если бы не существовало магнитного взаимодействия, то в отсутствие поля тепловое движение разупорядочивало бы отдельные магнитные моменты, их направления оказались бы совершенно произвольными и суммарный момент твердого тела как целого был бы равен нулю (фиг. 32.1, а). Поэтому параллельная ориентация моментов в ферромагнетике (фиг. 32.1, б) должна быть связана с взаимодействием между ними. Другие твердые тела (они называются антиферромагнетиками), хотя и не обладают суммарным магнитным моментом, но пространственное распределение отдельных магнитных моментов в них далеко не случайно. В этих веществах магнитное взаимодействие способствует антипараллельной ориентации соседних моментов (фиг. 32.1, в).

¹⁾ Мы используем термин «магнитное взаимодействие» для описания любой зависимости энергии двух или большего числа магнитных моментов от их направления относительно друг друга. Как будет показано ниже, наиболее важный вклад в эту зависимость имеет обычно электростатическую, а не магнитную природу. Такая терминология может ввести в заблуждение, если не помнить о том, что слово «магнитный» относится только к результату взаимодействия и не обязательно связано с его происхождением.

²⁾ Спонтанная намагниченность уменьшается с повышением температуры и обращается в нуль выше некоторой критической температуры (см. гл. 33). Говоря о ферромагнетике, мы будем иметь в виду ферромагнитный материал при температуре ниже критической. В том же смысле будет употребляться термин «антиферромагнетик».

Теория, описывающая природу магнитного взаимодействия, представляет собой одну из наименее разработанных фундаментальных областей физики твердого тела. Наилучшее понимание проблемы достигнуто в случае диэлектриков, где магнитные ионы расположены достаточно далеко друг от друга, хотя даже в этом случае теория весьма сложна. Чтобы предельно упростить рассмотрение, мы проиллюстрируем основные физические особенности магнитного взаимодействия в диэлектриках на примере отдельной молекулы водорода, обратившись к снисходительному читателю с просьбой считать ее твердым телом с $N = 2$, а не с $N \sim 10^{23}$ (с некоторыми изменениями и улучшениями этот



Фиг. 32.1. Типичный вид распределения локальных магнитных моментов по направлениям в отсутствие магнитного поля.

а — в твердых телах, где магнитное взаимодействие несущественно;
 б — в ферромагнитном твердом теле ниже температуры перехода;
 в — в антиферромагнитном твердом теле ниже температуры перехода.
 В случаях б и в мы имеем магнитупорядоченные состояния.

пример подходит и для описания ситуации в металлах). Затем мы покажем, как можно обобщить идеи, возникающие при рассмотрении молекулы водорода, на случай реальных твердых тел, состоящих из большого числа атомов. И наконец, мы опишем те дополнительные сложности, с которыми приходится сталкиваться в теории магнитных моментов и их взаимодействия в металлах.

Читатели, которые хотели бы пропустить это оставляющее чувство неудовлетворенности компромиссное описание, навязываемое нам сложностью и неразработанностью проблемы, могут просто отметить для себя два основных пункта, более подробному рассмотрению которых посвящена эта глава.

1. Казалось бы, наиболее естественно предположить, что взаимодействие между отдельными магнитными моментами связано с их магнитными полями и осуществляется либо непосредственно за счет магнитного диполь-дипольного взаимодействия, либо более косвенным образом, посредством спин-орбитальной связи. Однако чаще всего основными оказываются отнюдь не эти взаимодействия. Наиважнейшим источником магнитного взаимодействия является обычное *электростатическое* электрон-электронное взаимодействие. И действительно, во многих теориях магнетизма в первом приближении совершенно не учитывается ни диполь-дипольное, ни спин-орбитальное взаимодействие, а рассматривается только кулоновское взаимодействие.

2. В подавляющем большинстве случаев для объяснения магнитного упорядочения в твердых телах необходимо выйти далеко за рамки приближения независимых электронов, на котором основана зонная теория, приводящая к впечатляющим успехам при описании немагнитных свойств твердых тел. Иногда, хотя и редко, достаточно учесть в зонной теории электрон-электронное

взаимодействие в форме самосогласованного поля. По сути дела, построение достаточно простой модели, которая могла бы описывать как характерную корреляцию электронных спинов, так и электронные кинетические свойства, предсказываемые простой зонной теорией, остается одной из главных нерешенных задач современной теории твердого тела.

ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ МАГНИТНОГО ДИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Прежде чем приступать к объяснению того, каким образом магнитное взаимодействие может возникать в результате чисто электростатического взаимодействия, оценим энергию прямого взаимодействия двух магнитных диполей m_1 и m_2 , находящихся на расстоянии r друг от друга:

$$U = \frac{1}{r^3} [m_1 \cdot m_2 - 3 (m_1 \cdot \hat{r}) (m_2 \cdot \hat{r})]. \quad (32.1)$$

Магнитные дипольные моменты атомов имеют величину $m_1 \approx m_2 \approx g\mu_B \approx e\hbar/mc$ (см. стр. 261 и 270). Поэтому значение U (если не принимать во внимание угловую зависимость) оказывается следующим:

$$U \approx \frac{(g\mu_B)^2}{r^3} \approx \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2 \left(\frac{a_0}{r}\right)^3 \frac{e^2}{a_0} \approx \frac{1}{(137)^2} \left(\frac{a_0}{r}\right)^3 \text{ ридберг}. \quad (32.2)$$

В твердом магнетике моменты обычно отстоят друг от друга на расстояние примерно 2\AA , следовательно, U не превышает 10^{-4} эВ. Это значительно меньше разности электростатических энергий различных атомных состояний, составляющей обычно доли электронвольта. Поэтому нам необходимо выяснить причину, в силу которой электростатическая энергия пары магнитных ионов (или электронов) зависит от направления их магнитных моментов. Как мы увидим ниже, такая зависимость обуславливается принципом Паули. Именно благодаря ему электростатические, а не дипольные силы играют основную роль в возникновении магнитного взаимодействия¹⁾.

Обычно из числа основных источников магнитного взаимодействия можно исключить и спин-орбитальное взаимодействие. Оно, несомненно, весьма важно для определения полного магнитного момента отдельных атомов и, следовательно, дает существенный вклад во внутриатомное магнитное взаимодействие. Однако даже в этом случае первые два правила Хунда (стр. 266) основаны исключительно на учете электростатической энергии. Только третье правило, определяющее окончательное расщепление LS -мультиплета, основано на учете спин-орбитального взаимодействия. Однако в тех парамагнитных диэлектриках, где орбитальные моменты заморожены из-за расщепления уровней в кристаллическом поле (стр. 273), все же чисто электростатические эффекты подавляют эффекты, обусловленные спин-орбитальной связью.

¹⁾ Важное указание на то, что дипольное взаимодействие заведомо слишком мало, дают температуры магнитного перехода в железе, кобальте и никеле, составляющие несколько сотен кельвинов. Если бы спины выстраивались за счет магнитного дипольного взаимодействия, то ферромагнитный порядок исчезал бы уже при нагревании выше нескольких кельвинов ($1K \sim 10^{-4}$ эВ). С другой стороны, в твердых телах, где магнитные моменты расположены далеко друг от друга, дипольное взаимодействие может превосходить по величине взаимодействие электростатического происхождения. Учет дипольного взаимодействия чрезвычайно важен для объяснения явлений, связанных с магнитными доменами (стр. 333).

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДВУХЭЛЕКТРОННОЙ СИСТЕМЫ. СИНГЛЕТНЫЕ И ТРИПЛЕТНЫЕ СОСТОЯНИЯ

Чтобы показать, как принцип Паули может приводить к магнитным эффектам даже в том случае, когда в гамильтониане отсутствуют зависящие от спина члены, рассмотрим двухэлектронную систему с гамильтонианом, *не зависящим от спина*. Поскольку H не зависит от спина, стационарное состояние Ψ в общем случае может быть представлено в виде произведения чисто орбитального стационарного состояния, волновая функция которого $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ подчиняется уравнению Шредингера

$$H\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\psi + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\psi = E\psi, \quad (32.3)$$

и любой линейной комбинации четырех спиновых состояний ¹⁾

$$|\uparrow\uparrow\rangle, \quad |\uparrow\downarrow\rangle, \quad |\downarrow\uparrow\rangle, \quad |\downarrow\downarrow\rangle. \quad (32.4)$$

Эти линейные комбинации могут быть выбраны так, чтобы полный спин S и его проекция S_z имели определенные значения. Соответствующие линейные комбинации можно представить в виде следующей таблицы ²⁾:

Состояние	S	S_z
$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow\rangle - \downarrow\uparrow\rangle)$	0	0
$ \uparrow\uparrow\rangle$	1	1
$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow\rangle + \downarrow\uparrow\rangle)$	1	0
$ \downarrow\downarrow\rangle$	1	-1

Заметим, что волновая функция одного состояния с $S = 0$ (называемого синглетным состоянием) изменяет знак при обмене спинов электронов, тогда как знак волновой функции трех состояний с $S = 1$ при обмене спинов остается прежним. Согласно принципу Паули, *полная* волновая функция Ψ должна менять знак при одновременной перестановке спиновых и пространственных координат электронов. Поскольку полная волновая функция представляет собой произведение спиновой и орбитальной частей, отсюда следует, что те решения уравнения Шредингера (32.3), которые не меняют знак при замене \mathbf{r}_1 на \mathbf{r}_2 (симметричные решения), должны описывать состояния с $S = 0$, а те, которые меняют знак (антисимметричные решения), соответствуют значению $S = 1$ ³⁾. Существует поэтому четкая корреляция между пространственной симметрией решения уравнения Шредингера (не зависящего от спина) и полным спином: симметричным решениям отвечают синглетные спиновые состояния, а антисимметричным — триплетные.

¹⁾ Эти символы обозначают спиновые состояния, в которых оба электрона находятся на уровнях с определенными значениями s_z . В состоянии $|\uparrow\downarrow\rangle$, например, $s_z = 1/2$ для электрона 1, $s_z = -1/2$ для электрона 2.

²⁾ См., например, книгу [1].

³⁾ Все решения уравнения (32.3) могут быть выбраны либо симметричными, либо антисимметричными, что обусловлено симметрией потенциала V (который включает все члены, описывающие электростатическое взаимодействие двух электронов и двух протонов с фиксированными координатами \mathbf{R}_1 и \mathbf{R}_2). См. задачу 1.

Пусть E_s и E_t — низшие собственные значения уравнения (32.3), соответствующие синглетным (симметричным) и триплетным (антисимметричным) решениям. Тогда в основном состоянии спин будет равен нулю или единице в зависимости от того, какое значение больше, E_s или E_t . Подчеркнем снова, что для окончательного решения этого вопроса достаточно исследовать *не зависящее от спина* уравнение Шредингера (32.3).

Оказывается, что для двухэлектронных систем справедлива элементарная теорема, согласно которой волновая функция основного состояния для уравнения (32.3) должна быть симметричной¹⁾. Следовательно, E_s должно быть меньше E_t и основному состоянию должен отвечать полный спин, равный нулю. Однако эта теорема выполняется только для двухэлектронных систем²⁾, и поэтому важно найти метод оценки величины $E_s - E_t$, который можно обобщить на аналогичную задачу в случае N -атомного твердого тела. Мы по-прежнему будем использовать двухэлектронную систему для иллюстрации этого метода (несмотря на теорему, согласно которой синглетное состояние обладает наименьшей энергией), потому что именно в такой системе особенно просто выявляется неадекватность приближения независимых электронов для решения магнитных задач.

ВЫЧИСЛЕНИЕ РАСЩЕПЛЕНИЯ МЕЖДУ СИНГЛЕТНЫМ И ТРИПЛЕТНЫМ СОСТОЯНИЯМИ. НЕСОСТОЯТЕЛЬНОСТЬ ПРИБЛИЖЕНИЯ НЕЗАВИСИМЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Разность энергий синглетного и триплетного состояний показывает, насколько более выгодна антипараллельная ориентация спинов двух электронов ($S = 0$) по сравнению с параллельной ($S = 1$). Поскольку $E_s - E_t$ представляет собой разность между собственными значениями гамильтониана, включающего только электростатические взаимодействия, эта энергия должна быть порядка разности между различными возможными значениями электростатической энергии. Поэтому вполне может оказаться, что именно она является основным источником магнитного взаимодействия даже в том случае, когда в гамильтониане имеются члены, явным образом зависящие от спина. Мы опишем некоторые приближенные методы вычисления разности $E_s - E_t$, стремясь при этом не столько получить численные результаты (хотя рассматриваемые ниже методы используются для этой цели), сколько продемонстрировать на простейшем примере неадекватность приближения независимых электронов. Эта неадекватность, проявляющаяся при описании корреляции между спинами, имеет, особенно при больших N , весьма тонкий характер.

Предположим теперь, что мы пытаемся решить двухэлектронную задачу (32.3) в приближении независимых электронов, т. е. пренебрегаем кулоновским взаимодействием между электронами $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ и учитываем только взаимодействие каждого электрона с двумя ионами (положения которых \mathbf{R}_1 и \mathbf{R}_2 остаются фиксированными). В этом случае уравнение Шредингера для двух электронов (32.3) принимает вид

$$(h_1 + h_2) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (32.5)$$

¹⁾ См. задачу 2.

²⁾ В одномерном случае доказано, что для основного состояния любого числа электронов с не зависящим от спина взаимодействием произвольного вида полный спин должен быть равен нулю [2]. Эта теорема не допускает обобщения на случай трех измерений, для которого, используя правила Хунда (см. гл. 31), можно найти множество примеров ее нарушения.

1)

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_1|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_2|}, \quad i = 1, 2. \quad (32.6)$$

Поскольку гамильтониан в (32.5) равен сумме одноэлектронных гамильтонианов, решение уравнения (32.5) можно построить из собственных функций одноэлектронного уравнения Шредингера

$$h\psi(\mathbf{r}) = \mathcal{E}\psi(\mathbf{r}). \quad (32.7)$$

Если $\psi_0(\mathbf{r})$ и $\psi_1(\mathbf{r})$ — два решения уравнения (32.7), отвечающие наименьшим энергиям \mathcal{E}_0 и \mathcal{E}_1 , причем $\mathcal{E}_0 < \mathcal{E}_1$, то приближенное двухэлектронное уравнение Шредингера (32.5) имеет следующее симметричное решение с минимальным значением энергии:

$$\psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_0(\mathbf{r}_1)\psi_0(\mathbf{r}_2), \quad E_s = 2\mathcal{E}_0. \quad (32.8)$$

Антисимметричное решение с наименьшей энергией имеет вид

$$\psi_t(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_0(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_2) - \psi_0(\mathbf{r}_2)\psi_1(\mathbf{r}_1), \quad E_t = \mathcal{E}_0 + \mathcal{E}_1. \quad (32.9)$$

Расщепление между синглетом и триплетом составляет

$$E_s - E_t = \mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_1, \quad (32.10)$$

что согласуется с общей теоремой, согласно которой для двухэлектронных систем $E_s < E_t$.

Получая выражение для энергии основного состояния $2\mathcal{E}_0$, мы просто следовали этапам построения зонной теории в частном случае «твердого тела» с $N = 2$. Именно, вначале мы решили одноэлектронную задачу (32.7), а затем заполнили $N/2$ наименьших одноэлектронных уровней, помещая на каждый из них по два электрона (с противоположно направленными спинами). Несмотря на это обнадеживающее сходство, волновая функция (32.8) явно оказывается очень плохим приближением для описания основного состояния точного уравнения Шредингера (32.3) в том случае, когда протоны отстоят далеко друг от друга. Действительно, в этом случае выражение (32.8) совершенно не дает возможности учесть кулоновское взаимодействие между электронами. Это становится очевидным при рассмотрении структуры одноэлектронных волновых функций $\psi_0(\mathbf{r})$ и $\psi_1(\mathbf{r})$. Если электроны расположены далеко друг от друга, то метод сильной связи (гл. 10) позволяет с очень хорошей точностью получить решения уравнения (32.7) в частном случае $N = 2$. В методе сильной связи одноэлектронную волновую функцию стационарного состояния твердого тела представляют в виде линейной комбинации одноэлектронных атомных волновых функций, взятых в соответствующих узлах решетки \mathbf{R} . При $N = 2$ имеем следующие правильные линейные комбинации ²⁾:

$$\begin{aligned} \psi_0(\mathbf{r}) &= \phi_1(\mathbf{r}) + \phi_2(\mathbf{r}), \\ \psi_1(\mathbf{r}) &= \phi_1(\mathbf{r}) - \phi_2(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (32.11)$$

¹⁾ Проводимое ниже рассмотрение осталось бы справедливым, если бы электрон-электронное взаимодействие учитывалось в приближении самосогласованного поля, что привело бы к видоизменению исходного электрон-ионного кулоновского взаимодействия (см. т. 1, стр. 195).

²⁾ См. задачу 3. Если мы выберем такие фазы, чтобы функции ϕ были действительными и положительными (это можно сделать для основного состояния атома водорода), то линейная комбинация со знаком плюс не будет иметь узлов, и, следовательно, ее энергия окажется меньше.

где $\phi_i(\mathbf{r})$ — электронная волновая функция для основного состояния отдельного атома водорода с протоном, находящимся в точке \mathbf{R}_i . Если одноэлектронные уровни имеют такой вид (который фактически можно считать точным, когда протоны отстоят далеко друг от друга), то двухэлектронные волновые функции (32.8) и (32.9) (в приближении независимых электронов) записываются следующим образом:

$$\psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_1) \phi_1(\mathbf{r}_2) + \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_1(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) \quad (32.12)$$

и

$$\psi_t(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 2[\phi_2(\mathbf{r}_1) \phi_1(\mathbf{r}_2) - \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2)]. \quad (32.13)$$

Формула (32.12) с очень хорошей точностью описывает основное состояние для уравнения Шредингера (32.5), в котором не учитывается электрон-электронное взаимодействие. Однако (32.12) оказывается очень плохим приближением, если рассматривать исходное уравнение Шредингера (32.3), в котором не отброшено электрон-электронное взаимодействие. Чтобы убедиться в этом, заметим, что первый и второй члены в (32.12) существенно отличаются от третьего и четвертого. Первые два члена описывают ситуацию, когда оба электрона локализованы на водородоподобных орбитах вблизи разных ядер. Когда расстояние между протонами велико, а энергия взаимодействия двух электронов мала, описание молекулы [даваемое первыми двумя членами в (32.12)] как системы двух слегка искаженных атомов оказывается весьма неплохим. Однако каждый из двух последних членов в (32.12) описывает два электрона, которые локализованы на водородоподобных орбитах *вблизи одного и того же* протона. Их энергия взаимодействия оказывается большой вне зависимости от расстояния между протонами. Следовательно, последние два члена в (32.12) описывают молекулу водорода как совокупность иона H^- и голого протона, т. е. приводят к чрезвычайно неудачному описанию, если допустить существование электрон-электронного взаимодействия¹⁾.

Таким образом, в основном состоянии (32.12), полученном в приближении независимых электронов, вероятность нахождения обоих электронов на одном и том же ионе составляет 50%. Триплетное состояние (32.13), полученное в том же приближении, не имеет этого недостатка. Поэтому если мы учтем в гамильтониане электрон-электронное взаимодействие, то для достаточно далеко отстоящих друг от друга протонов среднее значение энергии триплета (32.13), несомненно, окажется меньше средней энергии синглета (32.12).

Это не означает, однако, что истинным основным состоянием будет триплет. Симметричное состояние, в котором электроны никогда не оказываются вблизи одного и того же протона и которое, следовательно, отвечает значительно меньшей энергии, чем основное состояние в приближении независимых электронов, получится, если рассмотреть только два первых члена в (32.12):

$$\bar{\psi}_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_1) \phi_1(\mathbf{r}_2). \quad (32.14)$$

Теория, в которой приближенные выражения для синглетного и триплетного основных состояний полного гамильтониана (32.3) считаются пропорциональ-

¹⁾ Эта неудача попытки корректного описания молекулы водорода с помощью приближения независимых электронов имеет такое же происхождение, как и те недостатки этого приближения, которые обсуждались при рассмотрении метода сильной связи в гл. 10. Соответствующая проблема не возникает для полностью заполненных зон (или, если проводить аналогию с молекулой, для двух близко расположенных атомов гелия), поскольку даже более точная волновая функция будет отвечать двум электронам на каждой локализованной орбитали.

ными (32.14) и (32.13), носит название приближения Гайтлера — Лондона ¹⁾. Очевидно, что гайтлер-лондоновское синглетное состояние (32.14) описывает случай далеко отстоящих друг от друга протонов гораздо более точно, чем синглетное состояние в приближении независимых электронов (32.12). Поэтому обобщенная соответствующим образом схема Гайтлера — Лондона должна быть более пригодна для рассмотрения магнитных ионов в диэлектрических кристаллах.

С другой стороны, если протоны находятся очень близко друг к другу, то приближение независимых электронов (32.8) дает более правильное описание истинного основного состояния, чем приближение Гайтлера — Лондона (32.14). Это легко видеть в предельном случае, когда положения обоих протонов совпадают. В приближении независимых электронов в качестве исходного рассматривается состояние с двумя одноэлектронными волновыми функциями, отвечающими одному двукратно заряженному ядру, в то время как приближение Гайтлера — Лондона имеет дело с одноэлектронными волновыми функциями при единичном заряде ядра. Волновые функции Гайтлера — Лондона имеют слишком большую протяженность в пространстве, чтобы служить в качестве исходных для описания системы, которая представляет собой уже не молекулу водорода, а атом гелия.

Главная цель проведенного выше исследования состояла в том, чтобы на примере двухэлектронной системы показать, что представления зонной теории, основанной на приближении независимых электронов, неприменимы для описания магнитного взаимодействия в диэлектрических кристаллах. Что же касается метода Гайтлера — Лондона, то и он имеет свои недостатки. Действительно, несмотря на то, что этот метод дает очень точные значения энергий синглета и триплета при больших расстояниях между ядрами ²⁾, его результаты для очень малого расщепления между синглетом и триплетом оказываются гораздо менее определенными. Этот метод вполне может привести к неверным заключениям, если применять его некритически ³⁾. Тем не менее ниже мы приведем выражение Гайтлера — Лондона для $E_s - E_t$, поскольку на нем основаны и более строгое рассмотрение, и терминология, с которой очень часто приходится иметь дело при изучении магнетизма.

В приближении Гайтлера — Лондона для оценки расщепления между синглетом и триплетом используются синглетные и триплетные волновые функции (32.14) и (32.13):

$$E_s - E_t = \frac{(\bar{\psi}_s, H\bar{\psi}_s)}{(\bar{\psi}_s, \bar{\psi}_s)} - \frac{(\psi_t, H\psi_t)}{(\psi_t, \psi_t)}, \quad (32.15)$$

¹⁾ В молекулярной физике описание, основанное на приближении независимых электронов [с основным состоянием (32.12)], носит название приближения Хунда — Мулликена, или метода молекулярных орбиталей. Другие названия связаны с тем фактом, что в приближении Гайтлера — Лондона волновую функцию основного состояния можно записать как линейную комбинацию двух различных двухэлектронных состояний, отвечающих приближению независимых электронов:

$$\bar{\psi}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_0(\mathbf{r}_1)\psi_0(\mathbf{r}_2) - \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_2).$$

Здесь мы имеем простой пример ситуации, называемой «перемешиванием конфигураций». Гайтлер-лондоновские состояния $\bar{\psi}_s$ и ψ_t носят названия «связывающих» и «антисвязывающих» состояний.

²⁾ В отличие от приближения независимых электронов.

³⁾ Детальное критическое рассмотрение метода Гайтлера — Лондона имеется в статье Херринга, опубликованной в книге [3].

где H — полный гамильтониан (32.3). В пределе больших межатомных расстояний можно показать (см. задачу 4), что (32.15) сводится к выражению

$$\frac{1}{2} (E_s - E_t) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 [\phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2)] \times \\ \times \left(\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{e^2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2|} \right) [\phi_2(\mathbf{r}_1) \phi_1(\mathbf{r}_2)]. \quad (32.16)$$

Правая часть выражения (32.16) представляет собой матричный элемент между состояниями, которые получаются друг из друга, если электроны меняются местами. По этой причине разность энергий синглета и триплетта называется *обменным расщеплением*; если эта разность рассматривается как источник магнитного взаимодействия, то говорят об *обменном взаимодействии* ¹⁾.

Атомная орбиталь $\phi_i(\mathbf{r})$ сильно локализована в окрестности $\mathbf{r} = \mathbf{R}_i$, поэтому наличие сомножителей $\phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2)$ и $\phi_1(\mathbf{r}_2) \phi_2(\mathbf{r}_1)$ в подынтегральном выражении (32.16) приводит к довольно быстрому спадаю величины расщепления между синглетом и триплетом при увеличении расстояния между протонами $|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$.

СПИНОВЫЙ ГАМИЛЬТониАН И МОДЕЛЬ ГЕЙЗЕНБЕРГА

Попытаемся определить зависимость спина двухэлектронной системы от величины энергетического расщепления между синглетом и триплетом. Правда, способ нахождения такой зависимости более сложен, чем это необходимо для описания нашего простого случая, однако он играет фундаментальную роль при рассмотрении энергетики спиновых конфигураций в реальных твердых диэлектриках. Сначала следует отметить, что если два протона находятся далеко друг от друга, то основное состояние отвечает двум независимым атомам водорода. Следовательно, оно четырехкратно вырождено, так как у каждого электрона могут быть две ориентации спина. Рассмотрим теперь протоны, расположенные немного ближе друг к другу, так что появляется расщепление ($E_s \neq E_t$) четырехкратно вырожденного состояния, обусловленное взаимодействием между атомами. Это расщепление, однако, мало по сравнению с энергиями всех других возбужденных состояний двухэлектронной системы. При таких условиях указанные четыре состояния определяют многие основные свойства молекулы ²⁾. Поэтому описание часто упрощают, совершенно пренебрегая состояниями, лежащими выше по энергии, и рассматривают молекулу как систему с четырьмя состояниями. Если мы будем описывать любое состояние молекулы как линейную комбинацию четырех низших состояний, то удобно построить оператор — так называемый спиновый гамильтониан, который обладает следующими свойствами. Собственные значения спинового гамильтониана для рассматриваемой совокупности четырех состояний совпадают с собственными значениями исходного гамильтониана, а его собственные функции определяют спин соответствующих состояний.

Чтобы построить спиновый гамильтониан двухэлектронной системы, отметим, что оператор спина каждого отдельного электрона удовлетворяет равенству $S_i^2 = 1/2(1/2 + 1) = 3/4$, поэтому для полного спина S можно записать

¹⁾ Однако не нужно забывать, что обменное взаимодействие связано только с энергией электростатического взаимодействия и принципом Паули.

²⁾ Например, термодинамически равновесные свойства, если величина $k_B T$ сравнима с $E_s - E_t$, но достаточно мала для того, чтобы не нужно было учитывать никаких состояний, кроме указанных четырех.

соотношение:

$$S^2 = (S_1 + S_2)^2 = \frac{3}{2} + 2S_1 \cdot S_2. \quad (32.17)$$

Поскольку собственное значение оператора S^2 для состояний со спином S равно $S(S+1)$, из соотношения (32.17) следует, что оператор $S_1 \cdot S_2$ имеет собственное значение $-\frac{3}{4}$ для синглетного ($S=0$) состояния и $+\frac{1}{4}$ для триплетных ($S=1$) состояний. Следовательно, оператор

$$\mathcal{H}^{\text{spin}} = \frac{1}{4} (E_s + 3E_t) - (E_s - E_t) S_1 \cdot S_2, \quad (32.18)$$

имеющий собственное значение E_s для синглетного состояния и E_t для каждого из трех триплетных состояний, и есть искомый спиновый гамильтониан.

Сдвинув начало отсчета энергии, мы можем опустить константу $(E_s + 3E_t)/4$, одинаковую для всех четырех состояний, и записать спиновый гамильтониан в виде

$$\mathcal{H}^{\text{spin}} = -JS_1 \cdot S_2, \quad J = E_s - E_t. \quad (32.19)$$

Поскольку $\mathcal{H}^{\text{spin}}$ представляет собой скалярное произведение векторных операторов спина S_1 и S_2 , при положительном значении J более выгодна параллельная ориентация спинов, а при отрицательном¹⁾ — антипараллельная. Отметим, что в отличие от магнитного дипольного взаимодействия (32.1) взаимодействие, отвечающее спиновому гамильтониану, зависит только от взаимной ориентации двух спинов, а не от их направлений по отношению к $R_1 - R_2$. Этот результат представляет собой общее следствие независимости исходного гамильтониана от спина и справедлив (что следует особо отметить) независимо от его пространственной симметрии. Чтобы получить спиновый гамильтониан с анизотропным взаимодействием²⁾, к исходному гамильтониану следует добавить члены, нарушающие сферическую симметрию в спиновом пространстве (такие, как дипольное или спин-орбитальное взаимодействие).

При больших N спиновый гамильтониан уже нельзя считать просто иным способом выражения известных результатов (как в случае $N=2$). Теперь он содержит в очень компактной форме чрезвычайно сложную информацию о низколежащих уровнях³⁾. Когда N ионов со спином S расположены на больших расстояниях друг от друга⁴⁾, основное состояние $(2S+1)^N$ -кратно вырождено. Спиновый гамильтониан описывает расщепление этого сильно вырожденного основного состояния, когда ионы немного сближаются, но продолжают оставаться достаточно далеко друг от друга, чтобы расщепление было мало по сравнению с энергией любого другого возбужденного состояния. Возможно (различными способами) построить зависящую от S_i операторную функцию, собственные значения которой определяют расщепленные уровни. Необходимо отметить,

¹⁾ Поскольку знак J зависит от того, какая энергия больше, E_t или E_s , это просто другой способ высказать утверждение о том, что спины параллельны в триплетном состоянии и антипараллельны в синглетном.

²⁾ Такая анизотропия имеет чрезвычайно важное значение для понимания возможности существования направлений легкого и трудного намагничивания, а также играет некоторую роль в теории образования магнитных доменов (см. стр. 335).

³⁾ В общем случае эту информацию получить непросто, даже зная спиновый гамильтониан. В отличие от случая $N=2$ низколежащие уровни априори неизвестны и нахождение спинового гамильтониана — это только половина задачи. Остается далеко не тривиальная задача нахождения собственных значений спинового гамильтониана (см., например, стр. 316—323).

⁴⁾ Для простоты мы предполагаем, что для каждого иона $J=S$ (т. е. $L=0$). Это ограничение несущественно для вывода спинового гамильтониана.

однако, что во многих интересных случаях спиновый гамильтониан имеет такой же вид, как гамильтониан системы двух спинов, просуммированный по всем парам ионов:

$$\mathcal{H}^{\text{spin}} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (32.20)$$

Мы не будем рассматривать очень сложный вопрос о том, когда справедливо выражение (32.20) ¹⁾. Однако нужно отметить следующее.

1. Поскольку в гамильтониан (32.20) входят только попарные произведения спиновых операторов, все магнитные ионы должны находиться достаточно далеко друг от друга, чтобы перекрытие их электронных волновых функций было очень мало.

2. Если угловой момент каждого иона содержит как орбитальную, так и спиновую часть, то взаимодействие, описываемое спиновым гамильтонианом, может зависеть не только от ориентации спинов друг относительно друга, но и от направления каждого спина в отдельности.

Спиновый гамильтониан (32.20) называется гамильтонианом Гейзенберга ²⁾, а величины J_{ij} — константами (а также параметрами или коэффициентами) обменного взаимодействия. Получение информации даже из гамильтониана Гейзенберга представляет собой, вообще говоря, весьма трудную задачу, на решении которой основываются многие весьма глубокие исследования магнетизма твердых тел. Однако необходимо помнить, что даже для вывода гамильтониана Гейзенберга необходимо использовать много весьма тонких физических соображений и сделать довольно сложные приближения.

ПРЯМОЙ ОБМЕН, СВЕРХОБМЕН, КОСВЕННЫЙ ОБМЕН И ОБМЕН МЕЖДУ ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Только что рассмотренный тип магнитного взаимодействия называется *прямым обменом*, поскольку он связан с прямым кулоновским взаимодействием между электронами двух ионов. Однако часто магнитные ионы бывают отделены друг от друга немагнитным ионом (т. е. ионом, у которого все электронные оболочки заполнены). Магнитное взаимодействие между подобными ионами может осуществляться через посредство электронов общего для них немагнитного соседа, причем такое взаимодействие оказывается более существенным, чем прямое обменное взаимодействие. Такой тип магнитного взаимодействия называется *сверхобменом* (фиг. 32.2).

Обменное взаимодействие электронов частично заполненных f -оболочек редкоземельных металлов обуславливается иными причинами. Здесь f -электроны связаны между собой не только посредством прямого обменного взаимодействия, но и за счет взаимодействия с электронами проводимости. Этот механизм (являющийся для металлов аналогом сверхобмена) называется *косвенным обменом*. Он может оказаться более сильным, чем прямой обмен, поскольку обычно f -оболочки очень слабо перекрываются.

Существует также очень важный тип обменного взаимодействия непосредственно между электронами проводимости в металле, который часто называется *обменом между делокализованными электронами* (itinerant exchange) ³⁾. Чтобы подчеркнуть общность различных типов обменного взаимодействия, ниже мы

¹⁾ Очень подробное обсуждение этого вопроса имеется в статье Херринга в книге [3].

²⁾ В более старой литературе он называется гамильтонианом Гейзенберга — Дирака.

³⁾ Этот тип обменного взаимодействия очень подробно рассмотрен Херрингом в книге [4].

кратко рассмотрим обмен между делокализованными электронами для случая, сильнее всего отличающегося от случая хорошо локализованных электронов, для которых была разработана теория прямого обмена Гайтлера — Лондона, т. е. для газа свободных электронов.

МАГНИТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ГАЗЕ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

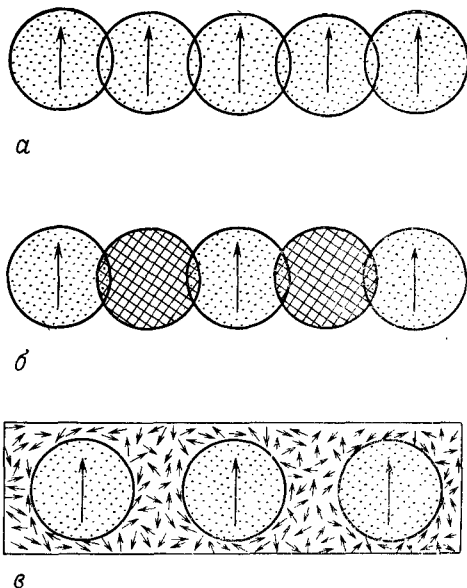
Совершенно очевидно, что с помощью теории магнетизма газа свободных электронов не имеет смысла даже пытаться описать магнитное взаимодействие в реальных металлах. Однако эта теория не лишена интереса в силу ряда причин. а) Это простая модель, позволяющая объяснить возникновение магнитной структуры в отсутствие взаимодействий, явно зависящих от спина. б) Ее сложность дает указание на масштаб проблем, с которыми приходится сталкиваться при описании реальных металлов. в) В правильной общей теории магнетизма металлов (которой в настоящее время не существует), несомненно, должен быть найден способ *одновременного* описания особенностей обменного взаимодействия, связанных как с локализацией (что было сделано выше), так и с делокализацией (что будет сделано ниже) электронов.

Блох [5] впервые показал, что приближение Хартри — Фока может привести к ферромагнетизму газа электронов, между которыми имеется только кулоновское взаимодействие. В рамках этого приближения мы в гл. 17 показали, что если каждый одноэлектронный уровень, отвечающий волновому вектору, меньшему k_F , занят двумя электронами с противоположно направленными спинами, то энергия основного состояния N свободных электронов равна [см. (17.23)]

$$E = N \left[\frac{3}{5} (k_F a_0)^2 - \frac{31}{2\pi} (k_F a_0) \right] \text{ ридберг } \left(1 \text{ ридберг} = \frac{e^2}{2a_0} \right). \quad (32.21)$$

Первый член в выражении (32.21) представляет собой полную кинетическую энергию, а второй, называемой обменной энергией, описывает в приближении Хартри — Фока кулоновское взаимодействие между электронами.

При выводе выражения (32.21) предполагалось, однако, что на каждом занятом одноэлектронном уровне находятся два электрона с противоположно направленными спинами. В более общем случае имеется возможность, приводящая к существованию суммарного спина. Она заключается в том, что каждый одноэлектронный уровень с k , меньшим некоторого k_1 , заполняется электронами со спинами, направленными вверх, а уровни с $k < k_1$ заполняются электронами со спинами, направленными вниз. Поскольку [см. (17.15)] в теории Хартри —



Фиг. 32.2. Схематическая иллюстрация прямого обмена (а), сверхобмена (б) и косвенного обмена (в).

а — при прямом обмене магнитные ионы взаимодействуют только за счет перекрытия распределений заряда различных ионов;

б — при сверхобмене магнитные ионы: перекрывающимися распределениями зарядов взаимодействуют за счет перекрытия с одним и тем же немагнитным ионом;

в — при косвенном обмене в отсутствие перекрытия магнитное взаимодействие обусловлено взаимодействием с электронами проводимости.

Фока обменное взаимодействие имеет место только между электронами с одинаковыми спинами, для каждого направления спина мы будем иметь выражения типа (32.21):

$$\begin{aligned} E_{\uparrow} &= N_{\uparrow} \left[\frac{3}{5} (k_{\uparrow} a_0)^2 - \frac{3}{2\pi} (k_{\uparrow} a_0) \right] \text{ ридберг,} \\ E_{\downarrow} &= N_{\downarrow} \left[\frac{3}{5} (k_{\downarrow} a_0)^2 - \frac{3}{2\pi} (k_{\downarrow} a_0) \right] \text{ ридберг.} \end{aligned} \quad (32.22)$$

Тогда полная энергия и полное число электронов будут равны соответственно

$$\begin{aligned} E &= E_{\uparrow} + E_{\downarrow}, \\ \frac{N}{V} &= \frac{N_{\uparrow}}{V} + \frac{N_{\downarrow}}{V} = \frac{k_{\uparrow}^3}{6\pi^2} + \frac{k_{\downarrow}^3}{6\pi^2} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}. \end{aligned} \quad (32.23)$$

Если считать, что $N_{\uparrow} = N_{\downarrow} = N/2$, то E принимает вид (32.21). Возникает вопрос, не получим ли мы более низкую энергию, отказавшись от этого предположения. В этом случае основному состоянию будет отвечать отличная от нуля намагниченность

$$M = -g\mu_B \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{V} \quad (32.24)$$

и газ электронов будет ферромагнитным.

Для простоты рассмотрим противоположный предельный случай ¹⁾, полагая $N_{\downarrow} = N$ и $N_{\uparrow} = 0$. Тогда энергия E будет равна E_{\downarrow} , а k_{\downarrow} [в соответствии с выражением (32.23)] окажется равным $2^{1/3} k_F$; отсюда

$$E = N \left[\frac{3}{5} 2^{2/3} (k_F a_0)^2 - \frac{3}{2\pi} 2^{1/3} (k_F a_0) \right]. \quad (32.25)$$

По сравнению с немагнитным случаем, которому соответствует выражение (32.21), положительная кинетическая энергия в (32.25) больше в $2^{2/3}$ раз, а отрицательная обменная энергия — больше в $2^{1/3}$ раз. Поэтому энергия полностью намагниченного состояния ниже, чем немагнитного, в том случае, если обменная энергия превышает кинетическую. Это имеет место при малых k_F , т. е. при малых плотностях. При уменьшении плотности происходит переход из немагнитного в полностью намагниченное состояние. Такой переход имеет место, когда энергии (32.21) и (32.25) становятся равными друг другу, т. е. при

$$k_F a_0 = \frac{5}{2\pi} \frac{1}{2^{1/3} + 1}, \quad (32.26)$$

или, иначе говоря [см. (2.22)], когда

$$\frac{r_s}{a_0} = \frac{2\pi}{5} (2^{1/3} + 1) \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} = 5,45. \quad (32.27)$$

Цезий — единственный металлический элемент, в котором плотность электронов проводимости столь мала, что r_s превышает это значение, но имеются также соединения металлов ²⁾, для которых $r_s/a_0 > 5,45$. Ни у одного из указанных веществ не было обнаружено ферромагнитных свойств, несмотря на то, что их зонная структура довольно хорошо описывается приближением свободных электронов.

Однако более глубокие теоретические соображения показывают, что простой критерий (32.26) существования ферромагнетизма при малой плотности электронов не может быть справедлив по следующим причинам.

¹⁾ Можно показать, что при N_{\uparrow} и N_{\downarrow} , лежащих внутри интервала, ограниченного значениями $N_{\uparrow} = N_{\downarrow} = N/2$ и N_{\uparrow} (или $N_{\downarrow}) = N$, N_{\uparrow} (или $N_{\downarrow}) = 0$, энергия оказывается выше, чем в одном из указанных предельных случаев.

²⁾ Например, амины металлов; см. книгу [6].

1. Даже в рамках приближения Хартри — Фока возможен выбор более сложных одноэлектронных уровней, которым отвечает меньшая энергия, чем полностью намагниченному или немагнитному состояниям. Соответствующие решения, называемые волнами спиновой плотности, были обнаружены Оверхаузером¹⁾; они приводят к антиферромагнитному основному состоянию при плотностях, близких к тем, которые определяются формулой (32.27).

2. Можно улучшить приближение Хартри — Фока, если допустить возможность электронного экранирования обменного взаимодействия (см. т. 1, стр. 343), в результате чего взаимодействие становится более короткодействующим. Это улучшение существенным образом изменяет результаты теории Хартри — Фока. Например, в случае предельно короткодействующего потенциала (имеющего вид дельта-функции) она предсказывает ферромагнетизм при *больших* плотностях и немагнитное состояние при *малых* плотностях.

3. При очень малых плотностях истинное состояние газа *свободных* электронов совершенно не похоже ни на один из случаев, рассмотренных выше. Можно показать, что в пределе малой плотности газ свободных электронов кристаллизуется, приобретая конфигурацию (называемую *вигнеровским кристаллом*), описание которой лежит далеко за пределами применимости приближения независимых электронов [9].

Таким образом, совершенно не очевидно, какое основное состояние в приближении Хартри — Фока будет наилучшим. Кроме того (что еще хуже), простые попытки улучшить теорию Хартри — Фока приводят к радикальному изменению ее результатов. В настоящее время существует мнение, что газ свободных электронов, возможно, не является ферромагнитным ни при каких значениях плотности, хотя строгое доказательство этого отсутствует. Фактически ферромагнитные свойства обнаруживают только те металлы, отдельные ионы которых содержат частично заполненные *d*- или *f*-оболочки, а такая ситуация безнадежно далека от области применимости модели свободных электронов. Чтобы объяснить магнитное упорядочение в металлах, необходимо рассматривать обменное взаимодействие между делокализованными электронами, учитывая при этом конкретные особенности зонной структуры²⁾ и (или) особенности строения атомов, которые лежат в основе правил Хунда.

¹⁾ См. статью Оверхаузера [7], а также обзор Херринга в книге [4]. Введение экранировки исключает образование волн спиновой плотности. Однако некоторые конкретные черты зонной структуры хрома позволяют воскресить волны спиновой плотности, если довольно простым способом учесть в теории наличие зонной структуры. В настоящее время считают, что такая теория объясняет антиферромагнетизм хрома. См., например, статью Райса [8] и цитированную в ней литературу.

²⁾ Широко распространенная модель, описывающая, например ферромагнетизм никеля, просто объединяет представление о ферромагнетизме свободных электронов с зонной теорией. Поэтому энергетические зоны никеля рассчитывают обычным способом, однако при этом вводят самосогласованное обменное поле (его часто считают просто постоянным); при различном заполнении спиновых состояний это поле может отличаться для электронов с противоположно направленными спинами. Выбрав подходящим образом обменное поле, можно построить основное состояние никеля (атом которого содержит 10 электронов, занимающих *3d*- и *4s*-уровни). В этом состоянии одна *d*-зона (5 электронов на атом) занята электронами со спином вверх, а вторая *d*-зона содержит электроны со спином, направленным вниз, однако она смещена вверх по отношению к первой настолько, что ее пересекает уровень Ферми. Поэтому вторая *d*-зона оказывается не совсем заполненной (ей отвечают 4,4 электрона на атом). Оставшиеся 0,6 электрона на атом заполняют зону свободных электронов и имеют произвольно направленные спины. Поскольку заполнение зоны, где спины направлены вверх, превышает заполнение зоны, где спины направлены вниз, на 0,6 электрона на атом, твердое тело обладает суммарным магнитным моментом. См. обзор ранних работ по этим вопросам в статье Стонера [10]; более современное описание можно найти в работе Херринга в книге [4].

МОДЕЛЬ ХАББАРДА

Хаббард ¹⁾ предложил крайне упрощенную модель, в которой делается попытка подойти вплотную к указанным проблемам. Эта модель содержит минимум свойств, необходимых, чтобы получить в соответствующих пределах как зонное, так и локализованное описание. В модели Хаббарда из огромной совокупности связанных и принадлежащих непрерывному спектру электронных уровней каждого иона оставляется единственный локализованный уровень. Состояния электронов в этой модели задают, указывая четыре возможных электронных конфигурации отдельного иона (его уровень может быть или пустым, или содержать один электрон с одним из двух направлений спина, или содержать два электрона с противоположно направленными спинами). Гамильтониан модели Хаббарда содержит члены следующих двух типов.

а) Член, диагональный по этим состояниям, который представляет собой произведение положительной энергии U на число двукратно занятых ионных уровней (плюс (несущественный) член, равный произведению энергии ϵ на число электронов).

б) Член, недиагональный по этим состояниям, имеющий отличные от нуля матричные элементы t между теми парами состояний, которые отличаются только переносом одного электрона (без изменения спина) с данного иона на один из соседних.

Члены первого типа в отсутствие вторых способствовали бы существованию локальных магнитных моментов, поскольку они подавляли бы возможность нахождения второго электрона (с противоположно направленным спином) на однократно занятых узлах. Можно показать, что члены второго типа в отсутствие первых привели бы к обычному зонному спектру и одноэлектронным блоховским уровням, где каждый электрон размазан по всему кристаллу. Когда имеются оба типа членов, даже такая простая модель оказывается чрезвычайно сложной для точного рассмотрения, хотя при исследовании частных случаев было получено много ценной информации. Если, например, полное число электронов равно полному числу узлов, то в пределе пренебрежимо малого внутриатомного отталкивания ($t \gg U$) мы будем иметь типичную для металла наполовину заполненную зону. Однако в противоположном предельном случае ($U \gg t$) можно получить антиферромагнитный спиновый гамильтониан Гейзенберга (с обменной константой $|J| = 4t^2/U$), описывающий низколежащие возбужденные состояния. Тем не менее до сих пор никто еще не получил строгого решения вопроса о том, как происходит в рамках этой модели переход от немагнитного металла к антиферромагнитному диэлектрику при изменении величины t/U .

ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ МОМЕНТЫ В СПЛАВАХ

Мы указали на опасности, возникающие при использовании чисто зонного подхода для описания магнетизма проводников. С другой стороны, при рассмотрении металлов, в которых магнитные ионы имеют частично заполненные d -оболочки, характерные для свободных атомов, естественно было бы попытаться воспользоваться другим предельным случаем, описывая d -электроны с помощью того же аппарата, который применяется при рассмотрении магнитных

¹⁾ См. работы Хаббарда [41]. В задаче 5 эта модель применяется для описания молекулы водорода.

диэлектриков, т. е. исходя из концепции прямого обмена (дополненной учетом косвенного обмена, который также может иметь место в металлах) ¹⁾. Этот подход тоже таит в себе опасности. Ион, который в свободном состоянии имеет магнитную электронную оболочку, может сохранить только часть своего магнитного момента или даже совсем лишиться его, будучи помещенным в металл. Последнее хорошо видно на примере свойств разбавленных магнитных сплавов.

Когда малое количество атомов переходного металла растворяется в немагнитном металле (зачастую хорошо описываемом приближением свободных электронов), получившийся сплав может иметь локализованные моменты, а может и не иметь их (табл. 32.1) ²⁾. Момент свободного иона определяется правилами

Таблица 32.1

Наличие или отсутствие локализованных моментов у атомов переходных металлов, растворенных в немагнитных металлах ^{а)}

Примесь	Металл-растворитель			
	Au	Cu	Ag	Al
Ti	Нет	—	—	Нет
V	?	—	—	Нет
Cr	Да	Да	Да	Нет
Mn	Да	Да	Да	?
Fe	Да	Да	—	Нет
Co	?	?	—	Нет
Ni	Нет	Нет	—	Нет

^{а)} Наличие момента обозначается словом «да», а отсутствие — «нет». Вопросительный знак указывает на неопределенность ситуации. Для некоторых комбинаций растворителя и примеси существуют технологические трудности получения воспроизводимых разбавленных сплавов, обусловленные главным образом плохой растворимостью. Этим объясняется большинство прочерков в таблице.

Данные взяты из статьи Хитера, опубликованной в книге [12].

ми Хунда (стр. 265—267), которые в свою очередь основаны на рассмотрении внутриатомного кулоновского (и в меньшей степени спин-орбитального) взаимодействия. Теория локализованных моментов в разбавленных магнитных сплавах должна дать ответ на вопрос, как модифицируется это рассмотрение, когда мы имеем дело не со свободным ионом, а с ионом, находящимся в металле ³⁾.

Даже если бы мы пренебрегли взаимодействиями между электронами магнитного иона, а также между электронами и ионами металла-растворителя, все равно остался бы простой механизм, который может привести к изменению полного момента иона. В зависимости от положения уровней иона относительно

¹⁾ Для *f*-оболочек редкоземельных металлов это, возможно, разумная процедура.

²⁾ Критерием существования локализованных моментов служит наличие в магнитной восприимчивости члена, обратно пропорционального температуре, с коэффициентом, пропорциональным концентрации магнитных ионов в соответствии с законом Кюри (31.47).

³⁾ В гл. 31 мы рассматривали аналогичную задачу, возникающую, когда ион находится в диэлектрике, и обнаружили, что влияние кристаллического поля вполне может оказаться более существенным, чем взаимодействия, описываемые правилами Хунда; при этом происходит соответствующее изменение величины суммарного магнитного момента.

но уровня Ферми электроны могут либо перейти с иона в зону проводимости металла-растворителя, либо перейти из зоны проводимости на низколежащие уровни иона и изменить, таким образом, его магнитный момент, а в некоторых случаях привести даже к полному исчезновению последнего. Кроме того, поскольку некоторые уровни иона и зоны проводимости металла-растворителя обладают одинаковой энергией, возможно перемешивание уровней. При этом пространственная локализация ионных уровней уменьшается, тогда как распределение заряда на уровнях зоны проводимости изменяется вблизи магнитного иона. Это в свою очередь радикально изменяет внутриионные энергии, которые определяют результирующую спиновую конфигурацию электронов, локализованных вблизи иона. Например, при уменьшении локализации ионных уровней постепенно уменьшается и роль внутриионного кулоновского отталкивания.

Короче говоря, задача оказывается весьма сложной. Некоторой ясности удалось достичь благодаря модели Андерсона ¹⁾, в которой все уровни магнитного иона заменены единственным локализованным уровнем (подобно тому, как в модели Хаббарда рассматриваются ионы), а взаимодействие между локализованными и зонными уровнями сведено к минимуму. Задачи, в которых важную роль играют как локализация электронов, так и их зонные свойства, очень сложны; об этом говорит отсутствие точного решения даже для крайне упрощенной модели Андерсона, несмотря на то что она была предметом яростных атак теоретиков.

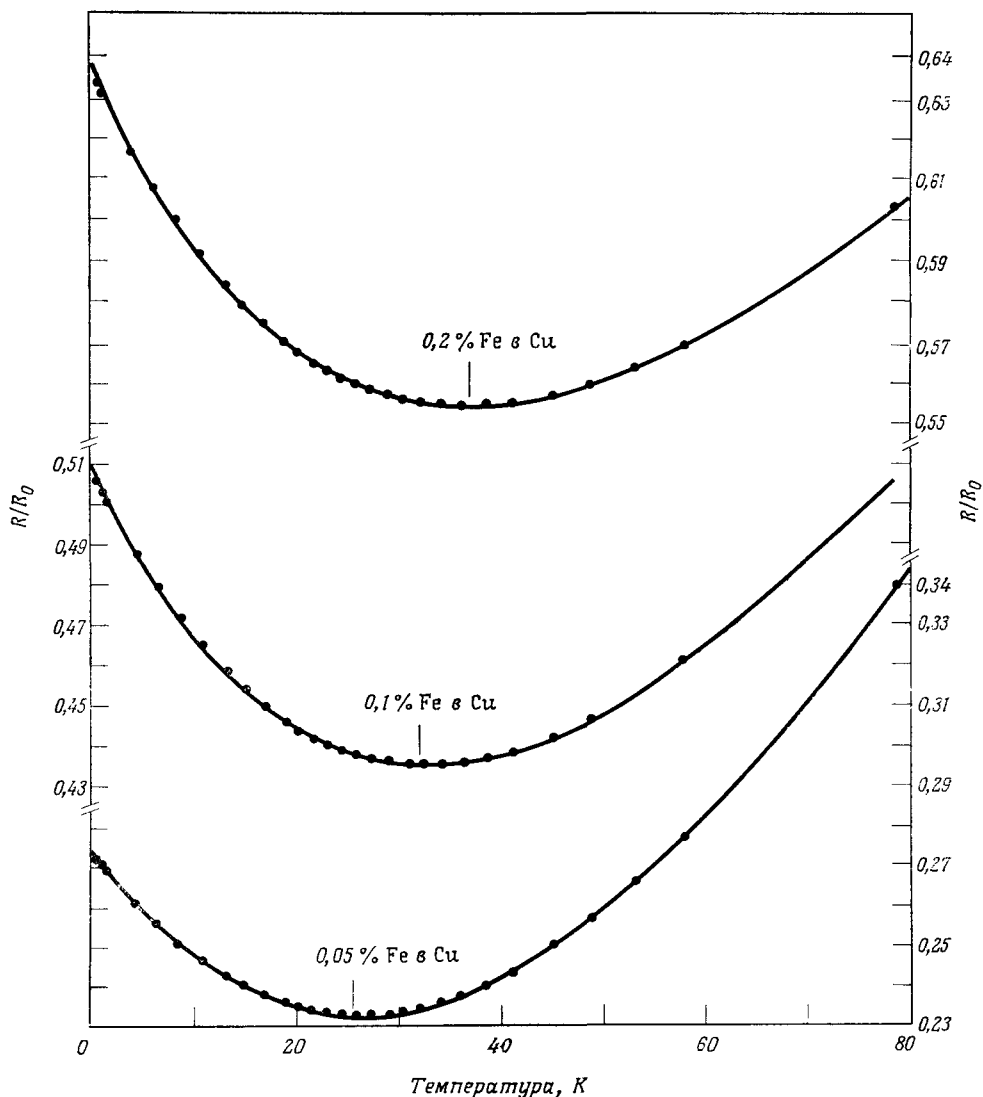
МИНИМУМ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ И ТЕОРИЯ КОНДО

Существование в разбавленных сплавах локализованных моментов, которые взаимодействуют с электронами проводимости, оказывает заметное влияние на электропроводность. Магнитные примеси выступают в роли рассеивающих центров, и если они представляют собой основной тип примесей или дефектов решетки, то при низких температурах именно они будут определять величину электросопротивления ²⁾. В гл. 16 мы показали, что наличие немагнитных рассеивающих центров приводит к появлению члена, не зависящего от температуры (так называемого остаточного сопротивления), а полное сопротивление при понижении температуры монотонно уменьшается, приближаясь к этому постоянному значению. Однако еще с 1930 г. [14] было известно, что сопротивление магнитных сплавов не уменьшается монотонно, а имеет при низких (~ 10 K) температурах не слишком глубокий минимум, положение которого слабо зависит от концентрации магнитных примесей (фиг. 32.3).

Только в 1963 г. Кондо [15] (см. также [16]) показал, что минимум возникает благодаря некоторым неожиданным особенностям рассеяния электронов проводимости, которые проявляются, когда рассеивающий центр имеет магнитный момент. В этом случае обменное взаимодействие между электронами проводимости и локальным моментом приводит к актам рассеяния, в которых спин электрона переворачивается (что компенсируется соответствующим изменением спина рассеивающего центра). До того как Кондо проанализировал ситуацию, рассмотрение рассеяния такого типа проводилось с точностью до первого не-исчезающего члена в теории возмущений; при этом не было найдено качественного отличия от рассеяния на немагнитных примесях, описанного нами в гл. 16.

¹⁾ См. статью Андерсона [13], а также обзор Хигера в книге [12].

²⁾ Напомним, что вклад в сопротивление, обусловленный рассеянием на фононах, уменьшается пропорционально T^5 .



Фиг. 32.3. Минимум электросопротивления у различных разбавленных сплавов железа с медью. (Из статьи [17].)

R_0 — удельное сопротивление при 0°C . Положение минимума зависит от концентрации железа.

Кондо, однако, обнаружил, что во всех высших порядках теории возмущений сечение магнитного рассеяния расходится, приводя к бесконечному сопротивлению.

Расходимость в основном определяется наличием резкой границы распределения электронов проводимости в пространстве волновых векторов, что имеет место при $T = 0$. Последующий анализ, проведенный Кондо и другими авторами, показал, что тепловое размытие распределения электронов ликвидирует расходимость и приводит к появлению в выражении для вклада примесей в сопротивление члена, который *растет* при понижении температуры. Одновремен-

ный учет этого члена и фононного вклада, уменьшающегося с температурой, объясняет существование минимума электросопротивления.

В этой главе мы лишь бегло затронули трудные, тонкие и зачастую увлекательные проблемы, с которыми приходится сталкиваться почти при каждой попытке разобраться в магнитных взаимодействиях. Однако это только половина задачи. Даже если задана подходящая простая модель, учитывающая основные черты магнитного взаимодействия [например, гамильтониан Гейзенберга (32.20)], необходимо еще получить с помощью этой модели физически интересную информацию. Подобная задача оказывается, вообще говоря, не менее трудной, тонкой и увлекательной, чем построение исходной модели. Рассмотрение этого аспекта теории магнетизма проводится в гл. 33.

ЗАДАЧИ

1. *симметрия двухэлектронной орбитальной волновой функции*

Докажите, что стационарные состояния уравнения Шредингера для двухэлектронной системы с симметричным потенциалом, т. е. уравнения (32.3) с $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$, могут быть выбраны либо симметричными, либо антисимметричными. (Доказательство весьма близко к первому доказательству теоремы Блоха в гл. 8.)

2. *Доказательство того, что основное состояние двухэлектронной системы с не зависящим от спина гамильтонианом представляет собой синглет*

а) Среднюю энергию двухэлектронной системы с гамильтонианом (32.2) в состоянии ψ можно записать (после интегрирования по частям члена, отвечающего кинетической энергии) в виде

$$E = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left[\frac{\hbar^2}{2m} \{ |\nabla_1 \psi|^2 + |\nabla_2 \psi|^2 \} + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |\psi|^2 \right]. \quad (32.28)$$

Покажите, что наименьшее значение, которое энергия (32.28) имеет на множестве всех нормированных антисимметричных дифференцируемых функций ψ , обращающихся на бесконечности в нуль, равно энергии триплетного основного состояния E_t , а если используются симметричные функции, то наименьшее значение совпадает с энергией синглетного основного состояния E_s .

б) Используя результат п. «а» и то обстоятельство, что волновая функция триплетного основного состояния ψ_t может быть выбрана действительной, когда потенциал V действителен, и что $|\psi_t|$ — симметричная функция, докажите соотношение $E_s \leq E_t$.

3. *Симметрия одноэлектронных орбитальных волновых функций в случае молекулы водорода*

Докажите (используя практически такой же метод, как и в задаче 1), что если одноэлектронный потенциал не меняется при зеркальном отражении в некоторой плоскости, то стационарные одноэлектронные волновые функции могут быть выбраны так, чтобы они либо оставались неизменными, либо меняли знак при отражении в этой плоскости. [Это подтверждает, что формула (32.11) дает в случае двухпротонного потенциала правильные линейные комбинации атомных орбиталей.]

4. *Расщепление между синглетом и триплетом в приближении Гайтлера — Лондона*

Получите гайтлер-лондоновскую оценку (32.16) для разности энергий синглетного и триплетного основного состояния молекулы водорода. Чтобы показать, что выражение (32.15) сводится к (32.16) для протонов, находящихся на больших расстояниях, важно учесть следующие обстоятельства.

а) Одноэлектронные волновые функции ϕ_1 и ϕ_2 , из которых построены состояния (32.13) и (32.14), являются точными одноэлектронными волновыми функциями основного состояния атомов водорода, расположенных соответственно в точках \mathbf{R}_1 и \mathbf{R}_2 .

б) Критерий того, что протоны расположены достаточно далеко друг от друга, заключается в большой величине отношения расстояния между протонами к пространственной протяженности одноэлектронной волновой функции атома водорода.

в) Электростатическое поле вне сферически-симметричного распределения заряда в точности равно тому полю, которое создавал бы этот заряд, если его сконцентрировать

в одну точку и поместить в центр сферы. Удобно также включить в гамильтониан энергию взаимодействия двух протонов, $e^2/|R_1 - R_2|$ (остающуюся неизменной).

5. Модель Хаббарда для молекулы водорода

В модели Хаббарда атом, находящийся в точке R , заменяется единственным электронным уровнем $|R\rangle$. Если уровень пуст (на атоме нет электрона), то энергия равна нулю; если на уровне находится один электрон (с произвольным направлением спина), то энергия равна \mathcal{E} , и, наконец, если на уровне имеются два электрона (обязательно с противоположно направленными спинами), то энергия равна $2\mathcal{E} + U$; добавочная положительная энергия U описывает внутриатомное кулоновское отталкивание двух локализованных электронов. (В силу принципа Паули на одном уровне не может находиться более двух электронов.)

В модели Хаббарда двухатомная молекула заменяется двумя такими уровнями $|R\rangle$ и $|R'\rangle$, соответствующими электронам, локализованным вблизи точек R и R' . Для простоты будем считать эти два уровня ортогональными:

$$\langle R | R' \rangle = 0. \quad (32.29)$$

Вначале рассмотрим задачу о двух «протонах» и одном электроне (ион H_2^+). Если бы одноэлектронный гамильтониан h был диагонален по $|R\rangle$ и $|R'\rangle$, то стационарные уровни описывали бы атом водорода и протон. Однако мы знаем, что если протоны находятся не слишком далеко друг от друга, то существует некоторая вероятность туннелирования электрона с одного протона на другой, в результате чего образуется ионизованная молекула водорода. Мы опишем вероятность туннелирования с помощью недиагонального члена в одноэлектронном гамильтониане

$$\langle R | h | R' \rangle = \langle R' | h | R \rangle = -t; \quad (32.30)$$

фазы у $|R\rangle$ и $|R'\rangle$ можно выбрать так, чтобы число t было действительным и положительным. С помощью (32.30) и диагональных членов

$$\langle R | h | R \rangle = \langle R' | h | R' \rangle = \mathcal{E} \quad (32.31)$$

одноэлектронная задача определяется полностью.

а) Покажите, что одноэлектронные стационарные уровни имеют вид

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|R\rangle \mp |R'\rangle), \quad (32.32)$$

а соответствующие собственные значения равны

$$\mathcal{E} \pm t. \quad (32.33)$$

В качестве первоначального подхода к двухэлектронной задаче (молекула водорода) опишем синглетное (пространственно-симметричное) основное состояние в рамках приближения независимых электронов, поместив оба электрона на одноэлектронный уровень с минимальной энергией, и получим полную энергию, равную $2(\mathcal{E} - t)$. При этом совершенно не учитывается энергия U , отвечающая взаимодействию двух электронов, связанных с одним протоном. Самый грубый способ исправления оценки $2(\mathcal{E} - t)$ заключается в том, чтобы добавить к этой величине энергию U , умноженную на вероятность найти два электрона, связанных с одним протоном, в случае когда молекула находится в основном состоянии, отвечающем приближению независимых электронов.

б) Покажите, что эта вероятность равна $1/2$, поэтому исправленная оценка для энергии основного состояния в приближении независимых электронов (i_e) такова:

$$E_{ie} = 2(\mathcal{E} - t) + \frac{1}{2} U. \quad (32.34)$$

Это отвечает просто результату применения приближения Хартри (приближения самосогласованного поля) к модели Хаббарда. См. гл. 11 и 17.

Имеется следующий полный набор синглетных (пространственно-симметричных) состояний для двухэлектронной задачи:

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|R\rangle |R'\rangle + |R'\rangle |R\rangle), \quad (32.35)$$

$$\Phi_1 = |R\rangle |R\rangle, \quad \Phi_2 = |R'\rangle |R'\rangle,$$

где в состоянии $|R\rangle |R'\rangle$ электрон 1 находится на ионе R , а электрон 2 — на ионе R' , и т. д.

в) Покажите, что приближенную волновую функцию основного состояния, соответствующую приближению независимых электронов, можно следующим образом записать с помощью состояний (32.35):

$$\Phi_{ie} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Phi_0 + \frac{1}{2} (\Phi_1 + \Phi_2). \quad (32.36)$$

Матричные элементы *полного* двухэлектронного гамильтониана

$$H = h_1 + h_2 + V_{12} \quad (32.37)$$

в пространстве синглетных состояний равны $H_{ij} = (\Phi_i, H\Phi_j)$, где

$$\begin{pmatrix} H_{00} & H_{01} & H_{02} \\ H_{10} & H_{11} & H_{12} \\ H_{20} & H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2\mathcal{E} & -\sqrt{2}t & -\sqrt{2}t \\ -\sqrt{2}t & 2\mathcal{E} + U & 0 \\ -\sqrt{2}t & 0 & 2\mathcal{E} + U \end{pmatrix}. \quad (32.38)$$

Отметим, что диагональные матричные элементы по состояниям Φ_1 и Φ_2 , которые соответствуют двум электронам на одном протоне, включают также и кулоновское отталкивание U . Кулоновское отталкивание отсутствует в диагональном матричном элементе по состоянию Φ_0 , поскольку электроны в этом состоянии находятся на различных протонах. Появление U связано только с членом V_{12} в гамильтониане, который описывает электрон-электронное взаимодействие. Отметим также, что одноэлектронный матричный элемент туннельного перехода t связывает только состояния, которые отличаются переносом одного электрона с протона на протон (для того чтобы имелись неравные нулю матричные элементы перехода между состояниями, отличающимися изменением положения двух электронов, потребовалось бы ввести дополнительное двухчастичное взаимодействие). Убедитесь в том, что в (32.38) множитель при t действительно имеет значение, равное $-\sqrt{2}$.

В приближении Гайтлера — Лондона синглетное основное состояние — это просто Φ_0 , и, следовательно, гайтлер-лондоновская оценка для энергии основного состояния совпадает с H_{00} , т. е.

$$E_{HL} = 2\mathcal{E}. \quad (32.39)$$

г) Покажите, что точное выражение для энергии основного состояния гамильтониана (32.38) имеет вид

$$E = 2\mathcal{E} + \frac{1}{2} U - \sqrt{4t^2 + \frac{1}{4} U^2}. \quad (32.40)$$

Постройте график этой энергии, а также энергии основных состояний, отвечающих приближению независимых электронов (32.34) и приближению Гайтлера — Лондона, в зависимости от U (при фиксированных \mathcal{E} и t). Рассмотрите поведение этих кривых при больших и малых U/t и объясните, почему оно физически разумно. Сравните эти три энергии при $U = 2t$ и поясните результат.

д) Покажите, что точная волновая функция основного состояния гамильтониана (32.38) имеет вид (с точностью до нормировочной константы)

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} \Phi_0 + \left(\sqrt{1 + \left(\frac{U}{4t}\right)^2} - \frac{U}{4t} \right) \frac{1}{2} (\Phi_1 + \Phi_2). \quad (32.41)$$

Чему равна в этом состоянии вероятность найти два электрона на одном ионе? Изобразите полученный результат в зависимости от U (при фиксированных \mathcal{E} и t) и поясните поведение полученной кривой при малых и больших U/t .

ЛИТЕРАТУРА

1. Park D., Introduction to the Quantum Theory, McGraw-Hill, New York, 1964.
2. Lieb E., Mattis D., Phys. Rev., **125**, 164 (1962).
3. Herring C., в кн. Magnetism, vol. 2B, ed. Rado G. T., Suhl H., Academic Press, New York, 1965.
4. Herring C., в книге Magnetism, vol. 4, ed. G. T. Rado, H. Suhl, Academic Press, New York, 1966.
5. Bloch F., Zs. Phys., **57**, 545 (1929).

6. Metal Ammonia Solutions, eds. Lagowski J. J., Sienko M. J. Butterworth, London, 1970.
7. *Overhauser A. W.*, Phys. Rev. Lett., 4, 462 (1960); Phys. Rev., 128, 1437 (1962).
8. *Rice T. M.*, Phys. Rev., B2, 3619 (1970).
9. *Wigner E.*, Trans. Farad. Soc., 34, 678 (1938).
10. *Stoner E. C.*, Rept. Progr. Phys., 11, 43 (1947).
11. *Hubbard J.*, Proc. Roy. Soc., A276, 238 (1963); A277, 237 (1964); A281, 401 (1964).
12. *Heeger A. J.*, в кн. Solid State Physics, vol. 23, ed. Seitz F., Turnbull D., Academic Press, New York, 1969.
13. *Anderson P. W.*, Phys. Rev., 124, 41 (1961).
14. *Meissner W., Voigt B.*, Ann. Phys., 7, 761, 892 (1930).
15. *Kondo J.*, Prog. Theor. Phys., 32, 37 (1964).
16. *Kondo J.*, в кн. Solid State Physics, vol. 23, ed. Seitz F., Turnbull D., Academic Press, New York, 1969.
17. *Franck J. P. et al.*, Proc. Roy. Soc., A263, 494 (1961).

МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ

ТИПЫ МАГНИТНЫХ СТРУКТУР

НАБЛЮДЕНИЕ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЛИЗИ

ТОЧКИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ МАГНИТНОГО ПОРЯДКА

ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ ГЕЙЗЕНБЕРГОВСКИХ ФЕРРО-

И АНТИФЕРРОМАГНЕТИКОВ

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА. СПИНОВЫЕ ВОЛНЫ

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА. ПОПРАВКИ К ЗАКОНУ КЮРИ

РАССМОТРЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ СИСТЕМЫ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛЯ

ЯВЛЕНИЯ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ДИПОЛЬНЫМ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ: ДОМЕНЫ, РАЗМАГНИЧИВАЮЩИЕ ФАКТОРЫ

В двух предыдущих главах мы рассматривали главным образом причину появления магнитных моментов в твердых телах, а также вопрос о том, как кулоновское взаимодействие между электронами и принцип Паули могут привести к эффективному взаимодействию магнитных моментов. В этой главе мы будем исходить из того, что такие взаимодействующие моменты существуют, и не будем углубляться в теорию, объясняющую их происхождение. Мы опишем типы магнитных структур, образованных этими моментами, и рассмотрим некоторые характерные задачи, с которыми приходится сталкиваться при попытках объяснить поведение таких структур. Эти задачи возникают даже в том случае, когда в качестве основы рассмотрения берется не микроскопический гамильтониан, а «простая» феноменологическая модель взаимодействующих моментов.

При описании наблюдаемых свойств магнитных структур мы не будем опираться на какую-либо конкретную модель магнитного взаимодействия. Однако теоретический анализ будет основываться главным образом на спиновом гамильтониане Гейзенберга (32.20). Оказывается, что, даже исходя из модели Гейзенберга, чрезвычайно трудно найти поведение магнитных свойств твердого тела при изменении температуры и внешнего поля. До сих пор не получено общего решения даже для этой упрощенной модельной задачи, хотя изучение ряда важных частных случаев дало много конкретных сведений.

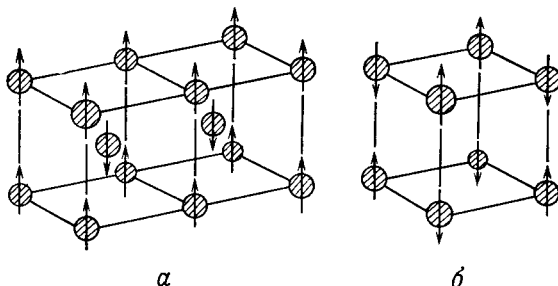
Мы обсудим следующие основные вопросы.

1. Наблюдаемые типы магнитного упорядочения.
2. Теория наиболее низколежащих состояний магнитоупорядоченных систем.
3. Теория высокотемпературных магнитных свойств.
4. Область вблизи критической температуры, где исчезает магнитное упорядочение.
5. Весьма грубая феноменологическая теория магнитного упорядочения (теория молекулярного поля).
6. Некоторые важные следствия магнитного дипольного взаимодействия в твердых телах с ферромагнитным упорядочением.

ТИПЫ МАГНИТНЫХ СТРУКТУР

Мы будем пользоваться представлением о твердых телах, в которых магнитные ионы локализованы в узлах решетки. Ниже мы покажем, как такое рассмотрение может быть обобщено на случай магнетизма делокализованных электронов.

Если бы не существовало магнитного взаимодействия, то отдельные магнитные моменты в отсутствие поля были бы разупорядочены при любой температуре и усредненное по всем направлениям значение магнитного момента равнялось бы нулю¹⁾. Однако в некоторых твердых телах при температурах



Фиг. 33.1. Некоторые простые антиферромагнитные структуры.

а — антиферромагнитное упорядочение в объемноцентрированной кубической решетке. Одинаково направленные спины образуют две вложенные друг в друга простые кубические решетки.
б — антиферромагнитное упорядочение в простой кубической решетке. Одинаково направленные спины образуют две вложенные друг в друга гранецентрированные кубические решетки.

ниже критической T_c среднее значение магнитного момента отдельного иона не обращается в нуль. Такие твердые тела называются *магнитоупорядоченными*.

Локализованные магнитные моменты в магнитоупорядоченном твердом теле могут изменять или не изменять намагниченность твердого тела в целом. Если они ее изменяют, то магнитное упорядочение, существующее на микроскопическом уровне, проявляется (даже в отсутствие внешнего поля) в виде макроскопической объемной намагниченности, называемой *спонтанной намагниченностью*. Такое упорядоченное состояние называется *ферромагнитным*.

Чаше встречается ситуация, когда сумма отдельных локальных моментов равна нулю, т. е. спонтанная намагниченность отсутствует, и упорядочение, существующее на микроскопическом уровне, не приводит к макроскопической намагниченности. Такие магнитоупорядоченные состояния называются *антиферромагнитными*.

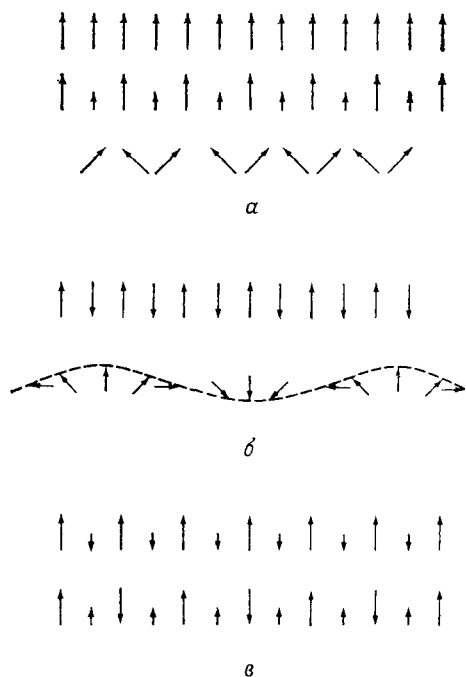
В простейших ферромагнетиках все локальные моменты имеют одинаковую величину и одно и то же среднее направление. Простейшее антиферромагнитное состояние возникает, когда локальные моменты образуют две вложенные друг в друга *подрешетки* с одинаковой структурой²⁾. В каждой из подрешеток величина и среднее направление магнитных моментов одинаковы, но суммарные моменты двух подрешеток имеют противоположные направления, так что полный момент оказывается равным нулю (фиг. 33.1).

Термин «ферромагнетик» употребляется также в более узком смысле, когда надо провести различие между разнообразными ферромагнитными состоя-

¹⁾ Это было показано в гл. 31. Из выражения (31.44) следует, что при любой температуре $M = 0$, если $H = 0$.

²⁾ Например, простую кубическую решетку можно рассматривать как две вложенные друг в друга гранецентрированные кубические решетки; объемноцентрированную кубическую решетку можно разбить на две простые кубические решетки. Однако гранецентрированную кубическую решетку нельзя представить в таком виде.

ниями, которые могут существовать, если на элементарную ячейку приходится несколько (не обязательно одинаковых) магнитных ионов. В подобном контексте термин «ферромагнетик» часто обозначает те магнитные структуры, в которых *все* локальные моменты имеют положительную проекцию на направление спонтанной намагниченности. Твердые тела, имеющие спонтанную намагниченность, но не удовлетворяющие этому критерию, называются *ферримагнетиками*¹⁾. В простом ферримагнетике обменное взаимодействие между ближайшими соседями может способствовать антипараллельному выстраиванию спинов, но, поскольку соседние магнитные ионы не одинаковы, их моменты не компенсируют друг друга, и в результате твердое тело как целое имеет отличный от нуля момент.



Фиг. 33.2. Линейные цепочки спинов в случае ферромагнитного (а), антиферромагнитного (б) и ферримагнитного (в) упорядочения.

щих спиновых состояниях, в полную электронную плотность; при этом имеющаяся спиновая плотность не обращается в нуль. В ферромагнитном металле не обращается в нуль (при некотором направлении \hat{z}) также и интеграл $\int d\mathbf{r} s_z(\mathbf{r})$, в то время как в антиферромагнитном металле он равен нулю при любом выборе \hat{z} , хотя сама спиновая плотность $s_z(\mathbf{r})$ имеет ненулевое значение.

В металлах также могут наблюдаться сложные магнитные структуры. Например, хром представляет собой антиферромагнетик, характеризующийся периодическим распределением спиновой плотности, причем период не связан при нормальных условиях с периодом решетки, а определяется геометрией поверхности Ферми.

Некоторые примеры магнитоупорядоченных твердых тел приведены в табл. 33.1—33.3.

¹⁾ Этот термин происходит от слова «феррит». Обзор соответствующих вопросов см. в работе [4].

**Критическая температура T_c
и намагниченность насыщения M_0 некоторых ферромагнетиков**

Вещество	T_c , К	M_0 , Гс ^{а)}
Fe	1043	1752
Co	1388	1446
Ni	627	510
Gd	293	1980
Dy	85	3000
CrBr ₃	37	270
Au ₂ MnAl	200	323
Cu ₂ MnAl	630	726
Cu ₂ MnIn	500	613
EuO	77	1910
EuS	16,5	1184
MnAs	318	870
MnBi	670	675
GdCl ₃	2,2	550

^{а)} При $T = 0$ К.
Данные взяты из работ Кеффера [2] и Хеллера [3].

Таблица 33.2

Критическая температура T_c некоторых антиферромагнетиков^{а)}

Вещество	T_c , К	Вещество	T_c , К
MnO	122	KCoF ₃	125
FeO	198	MnF ₂	67,34
CoO	291	FeF ₂	78,4
NiO	600	CoF ₂	37,7
RbMnF ₃	54,5	MnCl ₂	2
KFeF ₃	115	VS	1040
KMnF ₃	88,3	Cr	311

^{а)} Данные взяты из работы Кеффера [2].

Таблица 33.3

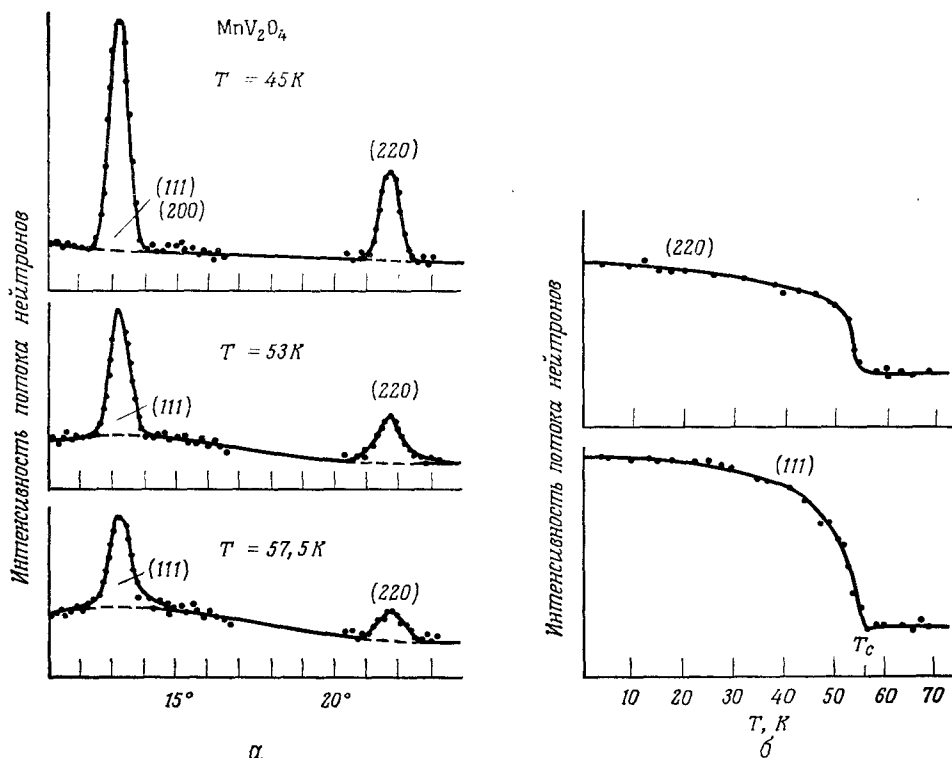
**Критическая температура T_c
и намагниченность насыщения M_0 некоторых ферримагнетиков**

Вещество	T_c , К	M_0 , Гс ^{а)}
Fe ₃ O ₄ (магнетит)	858	510
CoFe ₂ O ₄	793	475
NiFe ₂ O ₄	858	300
CuFe ₂ O ₄	728	160
MnFe ₂ O ₄	573	560
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ (ИЖГ)	560	195

^{а)} При $T = 0$ К.
Данные взяты из работы Кеффера [2].

НАБЛЮДЕНИЕ МАГНИТНЫХ СТРУКТУР

Магнитное упорядочение в твердом теле, имеющем спонтанную намагниченность, обнаруживается благодаря наличию макроскопического магнитного поля ¹⁾. Однако в антиферромагнитных твердых телах магнитное упорядочение не приводит к возникновению макроскопического поля, так что в этом случае следует применять более тонкие способы. Прекрасным методом выявления

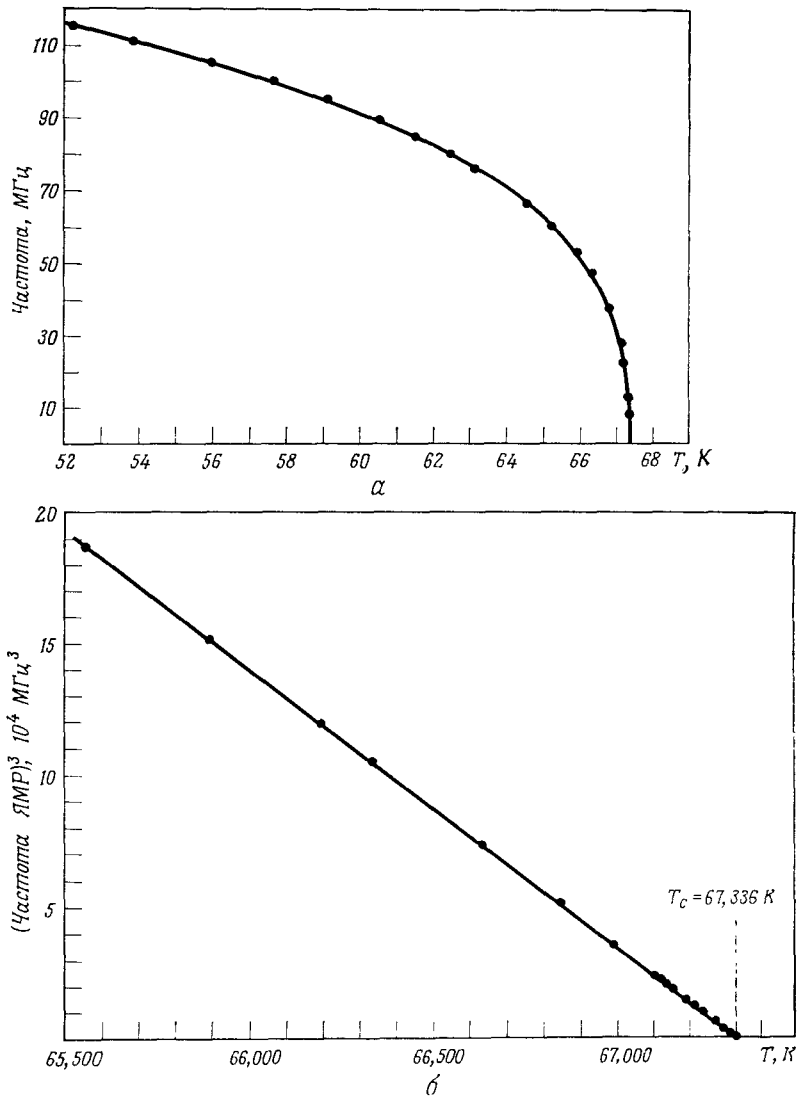


Фиг. 33.3. Результаты экспериментов по рассеянию нейтронов в антиферромагнетике. (Из работы [5].)

а — брэгговские пики при рассеянии нейтронов в ванадате марганца MnV_2O_4 , являющемся антиферромагнетиком с $T_c = 56\text{ K}$. При $T < T_c$ интенсивность пиков уменьшается с повышением температуры.
 б — температурная зависимость интенсивности пиков (220) и (111). Выше T_c интенсивность очень слабо зависит от температуры.

локальных моментов является рассеяние медленных нейтронов, поскольку нейтрон обладает магнитным моментом, взаимодействующим со спином электрона твердого тела. Это приводит к появлению дополнительных пиков в сечении упругого рассеяния нейтронов, помимо тех пиков, которые отвечают брэгговскому отражению при рассеянии нейтронов атомными ядрами в немагнитном случае (стр. 100). Магнитные пики можно отличить от немагнитных, поскольку они уменьшаются и пропадают, когда температура, повышаясь, проходит через критическое значение, при котором исчезает магнитный поря-

¹⁾ Следует иметь в виду, что доменная структура часто маскирует существование магнитного поля. См. стр. 333—336.



Фиг. 33.4. Результаты исследования антиферромагнетика методом ядерного магнитного резонанса.

a — температурная зависимость частоты ядерного магнитного резонанса в нулевом поле для ядер F^{19} в антиферромагнетике MnF_2 . Резонансная частота обращается в нуль при критической температуре антиферромагнетика $T_c = 67,336$ К. (Из работы [6].)

б — температурная зависимость куба частоты ядерного магнитного резонанса в нулевом поле для F^{19} в MnF_2 , в малой окрестности критической температуры T_c (обратите внимание, что температурная шкала значительно растянута по сравнению со случаем *a*). Если считать частоту пропорциональной намагниченности подрешетки, то это показывает, что намагниченность стремится к нулю по закону $(T_c - T)^{1/3}$, выполняющемуся с очень высокой точностью.

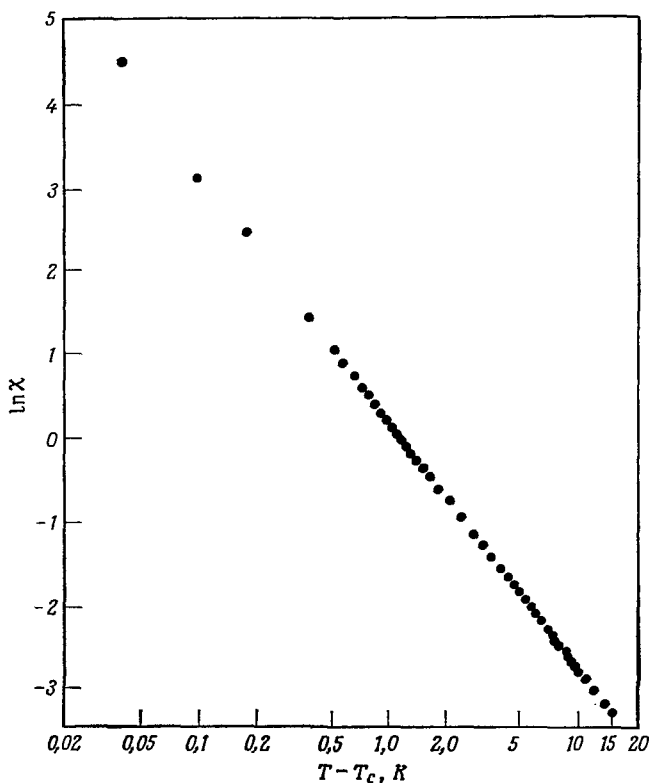
док; к тому же эти пики меняются в зависимости от приложенного магнитного поля ¹⁾ (фиг. 33.3).

¹⁾ Исчерпывающее рассмотрение рассеяния нейтронов в магнитоупорядоченных твердых телах, охватывающее как теорию вопроса, так и результаты экспериментов, можно найти в книге [4].

Для исследования микроскопической спиновой структуры применяется также ядерный магнитный резонанс ¹⁾. Атомное ядро чувствует поля, обусловленные дипольным магнитным моментом близлежащих электронов. Поэтому ядерный магнитный резонанс может наблюдаться в магнитоупорядоченных твердых телах даже в отсутствие внешнего поля. Действующее на ядро поле (и, следовательно, резонансная частота), в этом случае однозначно определяется наличием упорядоченных магнитных моментов. Таким образом, ядерный магнитный резонанс позволяет, например, измерить не проявляющуюся макроскопически намагниченность каждой из подрешеток антиферромагнетика (фиг. 33.4).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВБЛИЗИ ТОЧКИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ МАГНИТНОГО ПОРЯДКА

Критическая температура T_c , выше которой исчезает магнитное упорядочение, в ферро- и ферримagnetиках называется температурой Кюри, а в антиферромагнетиках — температурой Нееля (последняя часто обозначается через

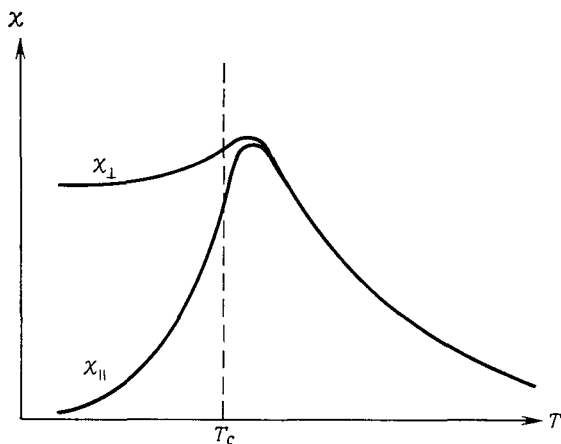


Фиг. 33.5. Восприимчивость железа (с небольшой добавкой вольфрама) выше критической температуры $T_c = 1043$ К. (Из работы [7].)

В этой области зависимость весьма близка к степенной; по наклону кривой можно найти, что $\chi \sim (T - T_c)^{-1,33}$. Учтите, что $\lg \chi = 0,4343 \ln \chi$.

T_N). При подходе к критической температуре снизу спонтанная намагниченность (а в антиферромагнетиках — намагниченность подрешеток) непрерывным

¹⁾ См. стр. 281.



Фиг. 33.6. Характерная температурная зависимость восприимчивости антиферромагнетика вблизи критической температуры. (По работе [8].)

Ниже T_c восприимчивость сильно зависит от того, параллельно или перпендикулярно полю направлению намагниченности подрешеток. Заметим, что если бы антиферромагнетик обладал идеальной изотропией, то ситуация была бы иной: при любом направлении поля происходил бы поворот векторов намагниченности каждой подрешетки, в результате которого они приобрели бы наиболее энергетически выгодную ориентацию (очевидно, перпендикулярную полю), и существовала бы только одна восприимчивость (χ_{\perp}). Зависимость от ориентации ниже T_c обусловлена анизотропией кристаллов. С анизотропией связано также небольшое различие между χ_{\parallel} и χ_{\perp} выше T_c . [Индексы указывают направления, параллельное и перпендикулярное оси, вдоль которой ниже T_c ориентация намагниченности подрешеток наиболее выгодна (из-за анизотропии).]

образом спадает до нуля. Наблюдаемое поведение намагниченности ниже температуры T_c непосредственно вблизи нее хорошо описывается степенным законом

$$M(T) \sim (T_c - T)^{\beta}, \quad (33.1)$$

где типичное значение β лежит между 0,33 и 0,37 (см. фиг. 33.4).

Порог возникновения упорядочения проявляется и в том случае, если приближаться к T_c сверху. Это особенно заметно на примере восприимчивости в нулевом поле. В отсутствие магнитного взаимодействия восприимчивость изменяется при любых температурах обратно пропорционально T (закон Кюри, стр. 271). Однако в ферромагнетике восприимчивость неограниченно возрастает, когда T приближается к T_c . При этом она изменяется по степенному закону:

$$\chi(T) \sim (T - T_c)^{-\gamma}, \quad (33.2)$$

где типичное значение γ лежит между 1,3 и 1,4 (фиг. 33.5). В антиферромагнетике восприимчивость достигает максимума при температуре несколько выше T_c , а затем падает с понижением температуры, причем производная от $\chi(T)$ имеет резкий максимум в критической точке (фиг. 33.6).

Имеется также характерная особенность теплоемкости (в нулевом поле), отвечающая критической точке магнитного перехода:

$$c(T) \sim (T - T_c)^{-\alpha}. \quad (33.3)$$

Эта особенность не столь сильно выражена, как у восприимчивости, поскольку показатель степени α оказывается порядка 0,1 или даже меньше ¹⁾.

Область вблизи критической температуры, по-видимому, наиболее сложна для теоретического анализа. Ниже мы еще остановимся на теории критических явлений, однако сначала обратим внимание на области низких ($T \ll T_c$) и высоких ($T \gg T_c$) температур, которые легче поддаются изучению.

СВОЙСТВА ПРИ НУЛЕВОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ. ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ ГЕЙЗЕНБЕРГОВСКОГО ФЕРРОМАГНЕТИКА

Рассмотрим набор магнитных ионов, расположенных в узлах \mathbf{R} решетки Бравэ. Предположим, что низколежащие возбуждения иона могут быть описаны ферромагнитным гамильтонианом Гейзенберга (32.20) ²⁾:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}') J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') - g\mu_B H \sum_{\mathbf{R}} S_z(\mathbf{R}), \quad (33.4)$$

$$J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = J(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) \geq 0.$$

Мы называем этот гамильтониан ферромагнитным, поскольку положительная константа обменного взаимодействия J способствует параллельной ориентации спинов. Эффекты, связанные с магнитным дипольным взаимодействием моментов, не включены в J , но их можно учесть, соответствующим образом определив поле \mathbf{H} , действующее на отдельные спины (направление этого поля мы принимаем за ось z). Более подробно этот вопрос мы обсудим ниже (стр. 337), здесь же укажем, что \mathbf{H} представляет собой локальное поле (в смысле гл. 27), действующее на каждый магнитный ион и не обязательно равное приложенному внешнему полю.

Если рассматривать спины, входящие в гамильтониан (33.4), как классические векторы, то следует ожидать, что в состоянии с наименьшей энергией все спины должны быть ориентированы вдоль оси z , параллельно магнитному полю и друг другу. Это позволяет предложить в качестве кандидата в квантовомеханическое основное состояние $|0\rangle$ собственное состояние оператора $S_z(\mathbf{R})$ (для каждого \mathbf{R}), отвечающее его максимальному собственному значению S , т. е.

$$|0\rangle = \prod_{\mathbf{R}} |S\rangle_{\mathbf{R}}, \quad (33.5)$$

где

$$S_z(\mathbf{R})|S\rangle_{\mathbf{R}} = S|S\rangle_{\mathbf{R}}. \quad (33.6)$$

Чтобы убедиться, что $|0\rangle$ — действительно собственное состояние гамильтониана \mathcal{H} (33.4), запишем последний через операторы

$$S_{\pm}(\mathbf{R}) = S_x(\mathbf{R}) \pm iS_y(\mathbf{R}), \quad (33.7)$$

¹⁾ Можно ввести ряд других критических показателей и измерить их на эксперименте. Имеются отличные обзоры Фишера [9], Хеллера [3], Кадамова и др. [10], в которых рассматриваются критические точки магнитных и других переходов. Теория явлений вблизи критической точки, позволяющая провести численный расчет критических показателей, была разработана Вильсоном. Она основана на методах ренормализационной группы; элементарный обзор этого круга вопросов имеется в статье Ма [11]. См. также работу Фишера [12].

²⁾ Очень часто операторы в гамильтониане Гейзенберга называют спинowymi операторами, хотя они отвечают *полному* моменту иона, имеющему как спиновую, так и орбитальную часть. Также обычно принято считать, что эти фиктивные спины параллельны магнитному моменту иона, а не его полному угловому моменту, т. е. перед членом с H в (33.4) стоит знак минус (если величина $g\mu_B$ положительна), когда поле \mathbf{H} направлено вдоль оси z .

которые обладают свойством ¹⁾

$$S_{\pm}(\mathbf{R})|S_z\rangle_{\mathbf{R}} = \sqrt{(S \mp S_z)(S + 1 \pm S_z)} |S_z \pm 1\rangle_{\mathbf{R}}. \quad (33.8)$$

Отделяя члены с S_z от членов, содержащих S_+ и S_- , можно записать

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') S_z(\mathbf{R}) S_z(\mathbf{R}') - g\mu_B H \sum_{\mathbf{R}} S_z(\mathbf{R}) - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') S_-(\mathbf{R}') S_+(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (33.9)$$

Поскольку $S_+(\mathbf{R})|S_z\rangle_{\mathbf{R}} = 0$ при $S_z = S$, только члены с S_z скажутся на результате действия \mathcal{H} на $|0\rangle$. Но состояние $|0\rangle$ построено таким образом, что оно является собственным состоянием каждого оператора $S_z(\mathbf{R})$ с собственным значением S ; следовательно,

$$\mathcal{H}|0\rangle = E_0|0\rangle, \quad (33.10)$$

где

$$E_0 = -\frac{1}{2} S^2 \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') - N g\mu_B H S. \quad (33.11)$$

Таким образом, $|0\rangle$ действительно является собственным состоянием гамильтониана \mathcal{H} . Для доказательства того, что E_0 представляет собой энергию *основного* состояния, рассмотрим любое другое собственное состояние гамильтониана \mathcal{H} , скажем $|0'\rangle$, с собственным значением E'_0 . Так как

$$E'_0 = \langle 0' | \mathcal{H} | 0' \rangle, \quad (33.12)$$

отсюда следует, что при всех положительных $J(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ существует нижняя граница значений E'_0 :

$$-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \max \langle \mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}') \rangle - g\mu_B H \sum_{\mathbf{R}} \max \langle S_z(\mathbf{R}) \rangle, \quad (33.13)$$

где $\max \langle X \rangle$ — наибольший диагональный матричный элемент, которым может обладать оператор X (в любом состоянии). В задаче 1 показано, что ²⁾

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}') \rangle & \leq S^2, \quad \mathbf{R} \neq \mathbf{R}', \\ \langle S_z(\mathbf{R}) \rangle & \leq S. \end{aligned} \quad (33.14)$$

Подставляя эти неравенства в выражение (33.13) для E'_0 и сравнивая полученное неравенство с формулой (33.11) для E_0 , находим, что E'_0 не может быть меньше E_0 и, следовательно, энергия основного состояния должна быть равна E_0 .

СВОЙСТВА ПРИ НУЛЕВОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ. ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ ГЕЙЗЕНБЕРГОВСКОГО АНТИФЕРРОМАГНЕТИКА

Задача об основном состоянии гейзенберговского антиферромагнетика до сих пор не решена; исключение составляет частный случай одномерной цепочки ионов со спином $1/2$ и с взаимодействием только между ближайшими сосе-

¹⁾ См., например, книгу [13].

²⁾ Эти результаты могут показаться «очевидными» с точки зрения классической интуиции, однако следует иметь в виду, что величина $\min \langle \mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}') \rangle$ равна не $-S^2$, а $-S(S+1)$ (задача 1). Кроме того, конечно, при $\mathbf{R} = \mathbf{R}'$ величина $\max \langle \mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}') \rangle$ равна не S^2 , а $S(S+1)$.

дями [14]. Трудность этой задачи можно проиллюстрировать на примере случая, когда спины занимают две подрешетки и каждый спин взаимодействует только со спинами другой подрешетки. В отсутствие внешнего поля гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} |J(\mathbf{R} - \mathbf{R}')| \mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}'). \quad (33.15)$$

Простейшее предположение о структуре основного состояния заключается в том, что каждая подрешетка находится в ферромагнитном основном состоянии (33.5), а направления намагниченности подрешеток противоположны. Если бы спины были классическими векторами, это состояние оказалось бы наиболее выгодным при антиферромагнитном взаимодействии, а энергия основного состояния была бы равна

$$E_0 = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} |J(\mathbf{R} - \mathbf{R}')| S^2. \quad (33.16)$$

Однако в отличие от ферромагнитного случая, описываемого гамильтонианом (33.9), члены $\mathbf{S}_-(\mathbf{R})\mathbf{S}_+(\mathbf{R}')$, действуя на такое состояние, не всегда дают нуль, а приводят к состоянию, где в подрешетке со спином вверх значение z -компоненты спина уменьшается на единицу, тогда как в подрешетке со спином вниз это значение соответственно увеличивается. Таким образом, построенное нами состояние не является собственным.

Единственное заключение, к которому легко прийти, состоит в том, что (33.16) представляет собой верхнюю границу истинной энергии основного состояния (задача 2). Можно найти также и нижнюю границу (задача 2). В результате получаем неравенство

$$-\frac{1}{2} S(S+1) \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} |J(\mathbf{R} - \mathbf{R}')| \leq E_0 \leq -\frac{1}{2} S^2 \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} |J(\mathbf{R} - \mathbf{R}')|. \quad (33.17)$$

В пределе большого спина (когда по сути дела спины становятся классическими векторами) отношение этих граничных значений стремится к единице. Однако условие (33.17) является весьма слабым ограничением при малых S . Например, в одномерной цепочке спинов, равных $1/2$, это неравенство сводится к $-0,25 NJ \geq E_0 \geq -0,75 NJ$, а согласно точному результату Бете, $E_0 = -NJ [\ln 2 - 1/4] = -0,443 NJ$. Поэтому для точной оценки энергии основного состояния антиферромагнетика требуется более тщательный анализ.

ПОВЕДЕНИЕ ГЕЙЗЕНБЕРГОВСКОГО ФЕРРОМАГНЕТИКА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ. СПИНОВЫЕ ВОЛНЫ

Мы можем не только установить точное основное состояние гейзенберговского ферромагнетика, но и найти некоторые его низколежащие возбужденные состояния. Эти состояния используются при теоретическом рассмотрении низкотемпературных свойств гейзенберговского ферромагнетика.

При абсолютном нуле температуры ферромагнетик находится в основном состоянии (33.5), среднее значение «спина» каждого иона равно S , а намагниченность (называемая намагниченностью насыщения) есть

$$M = g\mu_B \frac{N}{V} S. \quad (33.18)$$

При $T \neq 0$ мы должны усреднить намагниченности всех состояний с бoльцмановским весовым множителем $e^{-E/k_B T}$. Непосредственно вблизи $T = 0$ только низколежащие состояния вносят заметный вклад. Чтобы построить некоторые из низколежащих состояний, исследуем состояние $|R\rangle$ ¹⁾, отличающееся от основного состояния $|0\rangle$ только тем, что z -компонента спина на узле R имеет на единицу меньшее значение:

$$|R\rangle = \frac{1}{\sqrt{2S}} S_- (R) |0\rangle. \quad (33.19)$$

Состояние $|R\rangle$ остается собственным состоянием для членов в гамильтониане (33.9), содержащих S_z . Однако из-за того, что z -компонента спина в узле R не достигает максимального значения, $S_+ (R) |R\rangle$ не обращается в нуль, а $S_- (R') S_+ (R)$ просто перемещает уменьшенный спин из R в R' . Итак, имеем²⁾

$$S_- (R') S_+ (R) |R\rangle = 2S |R'\rangle. \quad (33.20)$$

Если, кроме того, заметить, что

$$\begin{aligned} S_z (R') |R\rangle &= S |R\rangle, & R' \neq R, \\ &= (S-1) |R\rangle, & R' = R, \end{aligned} \quad (33.21)$$

то получаем

$$\mathcal{H} |R\rangle = E_0 |R\rangle + g\mu_B H |R\rangle + S \sum_{R'} J(R-R') [|R\rangle - |R'\rangle], \quad (33.22)$$

где E_0 — энергия основного состояния (33.11).

Хотя $|R\rangle$ — уже не собственное состояние гамильтониана \mathcal{H} , состояние $\mathcal{H} |R\rangle$ является линейной комбинацией $|R\rangle$ и других состояний, у которых уменьшилось значение только одного спина. Поскольку J зависит от R и R' только через трансляционно-инвариантную комбинацию $R - R'$, мы можем непосредственно найти линейные комбинации, которые являются собственными состояниями³⁾. Пусть

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R e^{ik \cdot R} |R\rangle. \quad (33.23)$$

Из уравнения (33.22) получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{H} |k\rangle &= E_k |k\rangle, \\ E_k &= E_0 + g\mu_B H + S \sum_R J(R) (1 - e^{ik \cdot R}). \end{aligned} \quad (33.24)$$

Воспользовавшись условием симметрии $J(-R) = J(R)$, можно представить энергию возбуждения $\mathcal{E}(k)$, отвечающую состоянию $|k\rangle$ (т. е. величину, на которую его энергия превышает энергию основного состояния), в виде

$$\mathcal{E}(k) = E_k - E_0 = 2S \sum_R J(R) \sin^2 \left(\frac{1}{2} k \cdot R \right) + g\mu_B H. \quad (33.25)$$

¹⁾ В качестве упражнения предлагаем читателю убедиться, что состояние $|R\rangle$ нормировано на единицу.

²⁾ В качестве упражнения убедитесь, что численный коэффициент в (33.20) действительно равен $2S$.

³⁾ Проведенное ниже рассмотрение аналогично описанию нормальных мод гармонического кристалла в гл. 22. В частности, состояние $|k\rangle$ может быть образовано точно для N различных волновых векторов первой зоны Бриллюэна, если принять граничное условие Борна—Кармана. Поскольку значения k , отличающиеся на вектор обратной решетки, приводят к эквивалентным состояниям, достаточно рассмотреть только эти N значений. Читатель также может убедиться, используя соответствующие тождества из приложения E, что состояния $|k\rangle$ ортонормированы, т. е. $\langle k | k' \rangle = \delta_{kk'}$.

Чтобы дать физическую интерпретацию состояния $|\mathbf{k}\rangle$, отметим следующее.

1. Поскольку $|\mathbf{k}\rangle$ представляет собой суперпозицию состояний, в каждом из которых полный спин меньше максимального значения NS на единицу, то и в самом состоянии $|\mathbf{k}\rangle$ полный спин имеет значение $NS - 1$.

2. Вероятность обнаружить уменьшенное значение спина на конкретном узле \mathbf{R} в состоянии $|\mathbf{k}\rangle$ равна $|\langle \mathbf{k} | \mathbf{R} \rangle|^2 = 1/N$, т. е. уменьшенный спин с равной вероятностью может принадлежать любому магнитному иону.

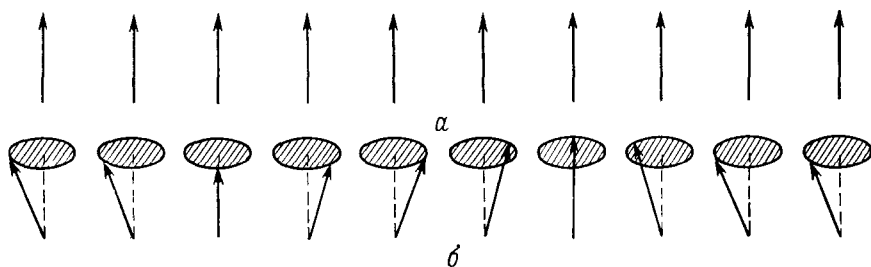
3. Определим поперечную спиновую корреляционную функцию как среднее значение в состоянии $|\mathbf{k}\rangle$ от оператора

$$\mathbf{S}_\perp(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}_\perp(\mathbf{R}') = S_x(\mathbf{R}) \cdot S_x(\mathbf{R}') + S_y(\mathbf{R}) \cdot S_y(\mathbf{R}'). \quad (33.26)$$

Непосредственное вычисление (задача 4) приводит к выражению

$$\langle \mathbf{k} | \mathbf{S}_\perp(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}_\perp(\mathbf{R}') | \mathbf{k} \rangle = \frac{2S}{N} \cos [\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')], \quad \mathbf{R} \neq \mathbf{R}'. \quad (33.27)$$

Поэтому каждый спин имеет малую составляющую, перпендикулярную направлению намагниченности, равную в среднем $(2S/N)^{1/2}$; ориентации поперечных



Фиг. 33.7. Схематическое представление цепочки спинов для ферромагнитного состояния (а) и состояния со спиновой волной (б).

составляющих двух спинов, находящихся на расстоянии $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$, отличаются на угол $\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')$.

Микроскопическое распределение намагниченности в состоянии $|\mathbf{k}\rangle$, построенное в соответствии с указанными соображениями, изображено на фиг. 33.7. Состояние $|\mathbf{k}\rangle$ рассматривают как состояние со спиновой волной (или «магноном»), имеющей волновой вектор \mathbf{k} и энергию $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ (33.25).

Такие состояния с одной спиновой волной являются точными собственными состояниями гамильтониана Гейзенберга. При расчете низкотемпературных свойств часто предполагают, что собственные состояния с многими спиновыми волнами, имеющие энергию $\mathcal{E}(\mathbf{k}_1) + \mathcal{E}(\mathbf{k}_2) + \dots + \mathcal{E}(\mathbf{k}_{N_0})$, могут быть построены как суперпозиция N_0 спиновых волн с волновыми векторами $\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{N_0}$. По аналогии с фононами в гармоническом кристалле (где многофононные состояния так же, как и однофононные, являются точными стационарными состояниями) это предположение представляется довольно разумным. Однако в случае спиновых волн оно выполняется только приближенно. Для спиновых волн не выполняется точный принцип суперпозиции. Тем не менее было показано, что рассматриваемое приближение правильно воспроизводит основной член намагниченности при низких температурах. Поэтому мы будем использовать это приближение, в частности для вычисления $M(T)$. Следует, однако, предупредить, что для получения более точного результата, чем главный поправочный член к намагниченности, отвечающей $T = 0$, необходимо пользоваться значительно более сложными методами.

Если энергии низколежащих возбужденных состояний ферромагнетика имеют вид

$$\sum \mathcal{E}(\mathbf{k}) n_{\mathbf{k}}, \quad n_{\mathbf{k}} = 0, 1, 2, \dots, \quad (33.28)$$

то среднее число спиновых волн с волновым вектором \mathbf{k} при температуре T описывается выражением ^{1,2)}

$$n(\mathbf{k}) = \langle n_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{(e^{\mathcal{E}(\mathbf{k})/\hbar_B T} - 1)}. \quad (33.29)$$

Поскольку каждая спиновая волна уменьшает полный спин на единицу по сравнению с его максимальным значением NS , намагниченность при температуре T описывается формулой

$$M(T) = M(0) \left[1 - \frac{1}{NS} \sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) \right], \quad (33.30)$$

или

$$M(T) = M(0) \left[1 - \frac{V}{NS} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{(e^{\mathcal{E}(\mathbf{k})/\hbar_B T} - 1)} \right]. \quad (33.31)$$

Спонтанную намагниченность можно вычислить по формуле (33.31), если воспользоваться для $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ выражением (33.25) в случае нулевого магнитного поля:

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = 2S \sum_{\mathbf{R}} J(\mathbf{R}) \sin^2 \left(\frac{1}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{R} \right). \quad (33.32)$$

При очень низких температурах интеграл в (33.31) вычисляется тем же методом, который применялся для нахождения низкотемпературной решеточной теплоемкости в гл. 23. При $T \rightarrow 0$ только спиновые волны с чрезвычайно малой энергией будут вносить заметный вклад в интеграл. Так как мы считаем все обменные константы $J(\mathbf{R})$ положительными, энергия спиновых волн имеет очень малую величину только в пределе $k \rightarrow 0$, в котором она определяется выражением

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) \approx \frac{S}{2} \sum_{\mathbf{R}} J(\mathbf{R}) (\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})^2. \quad (33.33)$$

Этот результат можно подставить в выражение (33.31) при произвольных \mathbf{k} , поскольку в той области, где приближение (33.33) перестает быть справедливым, как точные, так и приближенные значения $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ оказываются столь большими, что при $T \rightarrow 0$ они вносят пренебрежимо малый вклад в интеграл. По той же причине мы можем интегрировать не по первой зоне Бриллюэна, а по всему k -пространству: при низких температурах соответствующая ошибка пренебрежимо мала. Наконец, сделав замену переменной $\mathbf{k} = (k_B T)^{1/2} \mathbf{q}$, приходим к следующему результату:

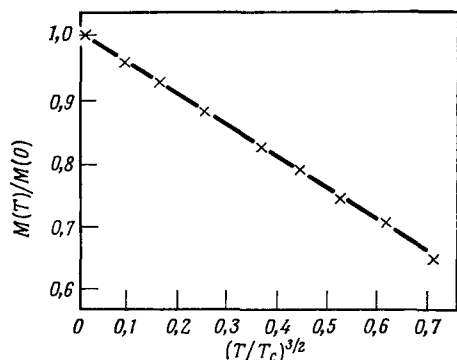
$$M(T) = M(0) \left[1 - \frac{V}{NS} (k_B T)^{3/2} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \left\{ \exp \left[S \sum_{\mathbf{R}} J(\mathbf{R}) \frac{(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R})^2}{2} \right] - 1 \right\}^{-1} \right]. \quad (33.34)$$

Последнее выражение показывает, что при повышении температуры от $T = 0$ спонтанная намагниченность должна отличаться от намагниченности насыщения на величину, пропорциональную $T^{3/2}$. Этот результат носит назва-

¹⁾ См. аналогичное рассмотрение для фононов на стр. 80—82.

²⁾ Бозевский характер функции распределения магнонов (32.29)—следствие правил коммутации для моментов (31.83) с учетом того, что $\langle S_z(\mathbf{R}) \rangle \approx S$.—Прим. ред.

ние закона $T^{3/2}$ Блоха. Закон $T^{3/2}$ хорошо подтверждается результатами экспериментов ¹⁾ (фиг. 33.8). Было также показано ²⁾, что (33.34) представляет собой точное выражение для основного члена в низкотемпературном разложении



Фиг. 33.8. Зависимость отношения спонтанной намагниченности ферромагнитного гадолиния ($T_c = 293$ К) при температуре T к намагниченности насыщения ($T = 0$) от $(T/T_c)^{3/2}$. (Из работы [15].)

Линейный ход кривой находится в согласии с законом $T^{3/2}$ Блоха.

Это и следовало ожидать, поскольку даже основное состояние антиферромагнетика нам неизвестно. В отличие от ферромагнитного случая теория предсказывает линейную зависимость энергии возбуждения спиновой волны от k в пределе больших длин волн ⁴⁾.

Были построены также теории спиновых волн в зонных моделях магнетизма. Вообще говоря, спиновые волны, по-видимому, должны существовать во всех тех случаях, когда имеется связанное с локальным упорядочением направление, которое может изменяться непрерывным образом, причем проигрыш в энергии за счет такого изменения становится очень малым в пределе больших длин волн.

Как упоминалось выше, упругое магнитное рассеяние нейтронов позволяет установить магнитную структуру, подобно тому как упругое немагнитное рассеяние нейтронов позволяет определить пространственное расположение ионов. Аналогия распространяется и на случай неупругого рассеяния. Неупругое магнитное рассеяние нейтронов выявляет спектр спиновых волн, подобно тому как немагнитное неупругое рассеяние нейтронов позволяет найти фоновый спектр. Таким образом, существуют «односинволновые» пики в магнитной части

отклонения намагниченности от ее максимального значения.

Еще один вывод из (33.34) был подтвержден точно. В одно- и двумерном случаях интеграл в (33.34) расходится при малых q . Обычная интерпретация этого результата заключается в том, что при любой отличной от нуля температуре возбуждается так много спиновых волн, что намагниченность полностью исчезает. Утверждение об отсутствии спонтанной намагниченности в одно- и двумерной изотропной модели Гейзенберга было строго доказано без использования спин-волнового приближения ³⁾.

Наличие спиновых волн характерно не только для изотропного гейзенберговского ферромагнетика. Существует спин-волновая теория низлежащих возбужденных состояний антиферромагнетика, которая гораздо более сложна.

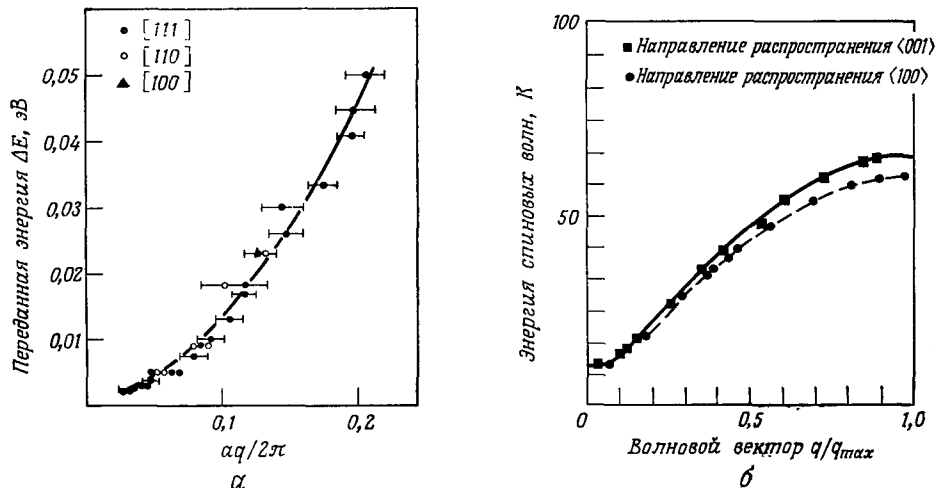
¹⁾ В изотропных ферромагнетиках; если имеется значительная анизотропия обменного взаимодействия, то энергия возбуждения спиновых волн не обращается в нуль при малых k и закон $T^{3/2}$ не выполняется. См. задачу 5.

²⁾ В работе Дайсона [16]. Дайсон вычислил также несколько поправочных членов в более высокого порядка. Это был весьма важный результат — до работы Дайсона количество не согласующихся между собой «поправок» к члену $T^{3/2}$ было почти равно числу опубликованных работ на эту тему.

³⁾ Доказательство (см. [17]) основано на методе, предложенном Хоэнбергом. Соответствующие вопросы подробно изложены в обзоре Мермина [18], где описаны и другие приложения этого метода в физике твердого тела.

⁴⁾ Элементарное феноменологическое рассмотрение дано в статье Кеффера [19].

сечения неупругого рассеяния, для которых изменение энергии и волнового вектора нейтронов определяются энергией и волновым вектором спиновой волны.



Фиг. 33.9. Характерные спектры спиновых волн, полученные при неупругом рассеянии нейтронов в ферромагнетике (а) и в антиферромагнетике (б).

а — спин-волновой спектр для трех кристаллографических направлений в сплаве кобальта с железом, содержащем 8% железа [20]. Кривая, как и следует ожидать в случае ферромагнетика, представляет собой параболу. При $q = 0$ имеется щель, обусловленная анизотропией (см. задачу 5).
б — спин-волновой спектр для двух кристаллографических направлений в MnF_2 [21]. Зависимость линейна при малых q , что характерно для антиферромагнетика. Здесь также имеется обусловленная анизотропией щель при $q = 0$.

Исследование этих пиков подтверждает зависимость типа k^2 для величины энергии возбуждения спиновой волны в ферромагнетиках (а также линейную зависимость от k в антиферромагнетиках) (фиг. 33.9).

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

Еще никому не удавалось получить в замкнутой форме выражение для восприимчивости в нулевом поле $\chi(T)$ для модели Гейзенберга, т. е. при наличии магнитного взаимодействия; исключение составляют лишь искусственно упрощенные модели. Однако оказалось возможным вычислить много членов в разложении восприимчивости по обратным степеням температуры. Основной член, обратно пропорциональный T , не зависит от обменных констант и сам по себе отвечает восприимчивости, подчиняющейся закону Кюри (стр. 272), который характеризует невзаимодействующие моменты. Следующие члены дают поправки к закону Кюри.

Начнем рассмотрение высокотемпературного разложения, записав точное равенство ¹⁾

$$\begin{aligned}\chi(T) &= \frac{g\mu_B}{V} \frac{\partial}{\partial H} \left[\left\langle \sum_{\mathbf{R}} S_z(\mathbf{R}) \right\rangle \right]_{H=0} = \\ &= \frac{1}{V} \frac{1}{k_B T} (g\mu_B)^2 \left\langle \left[\sum_{\mathbf{R}} S_z(\mathbf{R}) \right]^2 \right\rangle_{H=0}.\end{aligned}\quad (33.35)$$

¹⁾ Если бы спины в гамильтониане (33.4) были классическими векторами, то равенство (33.35) непосредственно следовало бы из определения (31.6). Но даже при учете того факта, что они являются операторами, соответствующие выкладки остаются справедливыми, если только проекция полного спина на направление поля коммутирует с гамильтонианом.

Здесь угловые скобки означают усреднение по термодинамически равновесному состоянию в нулевом поле:

$$\langle X \rangle_{H=0} = \frac{\sum_{\alpha} \langle \alpha | X | \alpha \rangle e^{-\beta E_{\alpha}}}{\sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}}} = \frac{\text{Sp } X e^{-\beta \mathcal{H}_0}}{\text{Sp } e^{-\beta \mathcal{H}_0}}, \quad (33.36)$$

где

$$\mathcal{H}_0 = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}'). \quad (33.37)$$

Удобно представить средний квадрат z-компоненты спина в виде

$$\langle [\sum_{\mathbf{R}} S_z(\mathbf{R})]^2 \rangle = \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \Gamma(\mathbf{R}, \mathbf{R}'), \quad (33.38)$$

где Γ — спиновая корреляционная функция

$$\Gamma(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \langle S_z(\mathbf{R}) S_z(\mathbf{R}') \rangle_{H=0}. \quad (33.39)$$

Основной член в восприимчивости при высоких температурах можно найти, вычисляя Γ при $T \rightarrow \infty$ (т. е. при $e^{-\mathcal{H}_0/k_B T} \rightarrow 1$). В пределе бесконечной температуры взаимодействие не играет роли (формально $e^{-J/k_B T} \rightarrow 1$ как в пределе высоких температур, так и в пределе исчезающе малого взаимодействия), и поэтому спины на различных узлах совершенно не связаны между собой. Таким образом ¹⁾,

$$\langle S_z(\mathbf{R}) S_z(\mathbf{R}') \rangle_0 = \langle S_z(\mathbf{R}) \rangle_0 \langle S_z(\mathbf{R}') \rangle_0 = 0, \quad \mathbf{R} \neq \mathbf{R}', \quad (33.40)$$

но

$$\langle S_z(\mathbf{R}) S_z(\mathbf{R}) \rangle_0 = \frac{1}{3} \langle (S(\mathbf{R}))^2 \rangle_0 = \frac{1}{3} S(S+1). \quad (33.41)$$

Объединяя эти два равенства, имеем

$$\langle S_z(\mathbf{R}) S_z(\mathbf{R}') \rangle_0 = \frac{1}{3} S(S+1) \delta_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'}. \quad (33.42)$$

Основная поправка к выражению для Γ при $T \rightarrow \infty$ получается, если учесть первый зависящий от температуры член в разложении статистического весового множителя

$$e^{-\beta \mathcal{H}_0} = 1 - \beta \mathcal{H}_0 + O(\beta \mathcal{H}_0)^2. \quad (33.43)$$

Подставляя это выражение в (33.39), получаем

$$\Gamma(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \approx \frac{\frac{1}{3} S(S+1) \delta_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} - \beta \langle S_z(\mathbf{R}) S_z(\mathbf{R}') \mathcal{H}_0 \rangle_0}{1 - \beta \langle \mathcal{H}_0 \rangle_0}. \quad (33.44)$$

При бесконечной температуре T (т. е. в отсутствие взаимодействия) имеем

$$\begin{aligned} \langle S(\mathbf{R}) S(\mathbf{R}') \rangle_0 &= 0, & \mathbf{R} \neq \mathbf{R}', \\ \langle \mathcal{H}_0 \rangle_0 &= 0, \end{aligned} \quad (33.45)$$

¹⁾ Мы вводим обозначение $\langle X \rangle_0 = \lim_{T \rightarrow \infty} \langle X \rangle$. Отметим, что $\langle X \rangle_0 = \text{Sp } X / \text{Sp } 1$.

поэтому знаменатель в (33.44) остается равным единице. Однако имеется поправка к основному члену в числителе, равная

$$\beta \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2} J(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) \langle S_z(\mathbf{R}) S_z(\mathbf{R}') S(\mathbf{R}_1) \cdot S(\mathbf{R}_2) \rangle_0. \quad (33.46)$$

Поскольку спины, находящиеся на различных узлах, независимы в пределе $T \rightarrow \infty$, поправка (33.46) не обращается в нуль только при $\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}$, $\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}'$ (или наоборот). При этом она сводится к выражению

$$\beta J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \sum_{\mu=x, y, z} \langle S_z(\mathbf{R}) S_\mu(\mathbf{R}) \rangle_0 \langle S_z(\mathbf{R}') S_\mu(\mathbf{R}') \rangle_0. \quad (33.47)$$

Так как различные компоненты данного спина не коррелируют между собой, выражение (33.47) можно записать в еще более простом виде:

$$\beta J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \langle S_z^2(\mathbf{R}) \rangle_0 \langle S_z^2(\mathbf{R}') \rangle_0 = \beta J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \left(\frac{S(S+1)}{3} \right)^2. \quad (33.48)$$

Объединяя эти результаты, получаем, что высокотемпературное разложение (33.44) приобретает следующий вид:

$$\Gamma(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \frac{S(S+1)}{3} \left[\delta_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} + \frac{S(S+1)}{3} \beta J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + O(\beta J)^2 \right]. \quad (33.49)$$

Таким образом, при высоких температурах корреляционная функция двух различных спинов оказывается пропорциональной величине обменного взаимодействия. Это представляется разумным, поскольку следует ожидать, что положительное (т. е. ферромагнитное) обменное взаимодействие должно способствовать параллельной ориентации двух спинов (и, следовательно, приведет к тому, что значение их скалярного произведения окажется положительным), тогда как отрицательное (т. е. антиферромагнитное) обменное взаимодействие должно способствовать антипараллельной ориентации. Однако этот результат не учитывает возможности того, что корреляция двух различных спинов, обусловленная общим для них взаимодействием с остальными спинами, может играть более существенную роль, чем их прямое взаимодействие. Члены, которые можно интерпретировать таким образом, действительно возникают, если провести высокотемпературное разложение с точностью до более высокого порядка по $J/k_B T$.

Подставляя корреляционную функцию (33.49) в выражение для восприимчивости (33.35) и используя соотношение (33.38), находим высокотемпературную восприимчивость

$$\chi(T) = \frac{N}{V} \frac{(g\mu_B)^2}{3k_B T} S(S+1) \left[1 + \frac{\theta}{T} + O\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \right], \quad (33.50)$$

где

$$\theta = \frac{S(S+1)}{3} \frac{J_0}{k_B}, \quad J_0 = \sum_{\mathbf{R}} J(\mathbf{R}). \quad (33.51)$$

Восприимчивость (33.50) имеет вид закона Кюри (31.47) с поправочным множителем $(1 + \theta/T)$, который может быть больше или меньше единицы в зависимости от того, является ли взаимодействие преимущественно ферромагнитным или

антиферромагнитным¹⁾. Таким образом, даже при температурах значительно выше критической имеется возможность разобраться в характере магнитного упорядочения ниже T_c , если известна температурная зависимость восприимчивости²⁾.

РАССМОТРЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ СИСТЕМЫ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ³⁾

Наиболее трудной задачей оказалось построение количественной теории магнитного упорядочения вблизи критической температуры T_c , при которой упорядочение исчезает. Эта трудность характерна не только для магнитных явлений. Аналогичное поведение имеет место, например, вблизи критических точек перехода жидкость — пар, сверхпроводящего перехода (гл. 34), перехода в сверхтекучее состояние у He^4 , при переходах порядок — беспорядок в сплавах. Во всех этих случаях приходится сталкиваться по сути дела с теми же теоретическими трудностями.

Один из методов расчета⁴⁾ заключается в вычислении максимально возможного числа членов в высокотемпературном разложении (например восприимчивости) и экстраполяции результата в область более низких T вплоть до сингулярности. При этом получают как критическую температуру, так и показатель γ [см. формулу (33.2)]. Были разработаны весьма сложные методы экстраполяции⁵⁾; полученное таким образом значение γ вполне согласуется с экспериментальными данными. К сожалению, подобный подход трудно применить для вычисления спонтанной намагниченности в модели Гейзенберга. Если бы было известно разложение $M(T)$ в ряд вблизи $T = 0$, то можно было бы экстраполировать его к более высоким температурам вплоть до сингулярности. Это дало бы возможность проверки как значения T_c , вычисленного путем экстраполяции восприимчивости в область низких температур, так и величины критического показателя β (33.1). К сожалению, однако, для получения низкотемпературного разложения $M(T)$ требуется вычислить поправки к спин-волновому приближению. Хотя это и возможно в некоторых ограниченных пределах, такое вычисление не удастся довести до уровня, хотя бы отдаленно напоминающего регулярную процедуру получения высокотемпературного разложения.

Другой подход заключается в том, чтобы еще более упростить гамильтониан. За такое упрощение приходится расплачиваться тем, что получается модель, имеющая весьма отдаленное сходство с исходной физической задачей. Только иногда, в отдельных частных случаях, обнаруживается (обычно уже задним

¹⁾ Если обобщить рассмотрение на случай более сложных кристаллических структур (что довольно легко сделать), то результат (33.51) дает возможность отличить простые ферромагнетики от простых ферримагнетиков: если спонтанная намагниченность (ниже T_c) обусловлена положительным обменным взаимодействием (ферромагнетизм), то член порядка $1/T^2$ в высокотемпературной восприимчивости должен быть положительным; если же она обусловлена отрицательным (антиферромагнитным) взаимодействием между неодинаковыми спинами, то член порядка $1/T^2$ в высокотемпературной восприимчивости должен быть отрицательным.

²⁾ В этом заключается основной смысл феноменологической модификации закона Кюри, носящей название закона Кюри — Вейсса. См. ниже рассмотрение теории молекулярного поля.

³⁾ Критические явления в доступной форме и достаточно полно изложены в гл. 14 книги Ландау и Лифшица [33*]. — *Прим. ред.*

⁴⁾ Он описан в обзоре Фишера [9].

⁵⁾ Наиболее важен метод аппроксимант Паде. Обзор по этому вопросу см. в работе Бейкера [22].

числом) некоторая аналогия с реальной ситуацией. Но зато мы имеем модель, для которой несравненно проще получить аналитические результаты. Детальный теоретический анализ таких моделей важен, во-первых, потому, что он дает возможность сделать некоторые предположения относительно более реалистичной модели Гейзенберга, а во-вторых, служит для предварительной обработки различных приближенных методов.

Наиболее важным упрощением модели Гейзенберга является модель Изинга, в которой члены с S_+ и S_- просто выбрасываются из гамильтониана Гейзенберга (33.9). Тогда остается следующее выражение:

$$\mathcal{H}^{\text{Ising}} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') S_z(\mathbf{R}) S_z(\mathbf{R}') - g\mu_B H \sum_{\mathbf{R}} S_z(\mathbf{R}). \quad (33.52)$$

Поскольку все операторы $S_z(\mathbf{R})$ коммутируют между собой, гамильтониан $\mathcal{H}^{\text{Ising}}$ оказывается диагональным в представлении, в котором диагонален каждый отдельный оператор $S_z(\mathbf{R})$, т. е. известны все собственные функции и собственные значения гамильтониана. Несмотря на это, вычисление статистической суммы остается чрезвычайно трудной задачей. Однако высокотемпературное разложение получается очень легко и может быть проведено с точностью до членов более высокого порядка, чем в модели Гейзенберга; исчезают и значительные трудности, связанные с низкотемпературным разложением (к сожалению, вместе с блоховским законом $T^{3/2}$).

Однако вблизи критической точки до сих пор приходится ограничиваться экстраполяцией высокотемпературного и низкотемпературного разложения; исключение составляет двумерная модель Изинга с взаимодействием только между ближайшими соседями¹⁾. В этом единственном случае для нескольких простых решеток (например, квадратной, треугольной, шестиугольной) известно точное выражение для свободной энергии в нулевом магнитном поле и для спонтанной намагниченности²⁾. Следует подчеркнуть, что получение этих результатов представляет собой одно из наиболее впечатляющих достижений теоретической физики, хотя для построения решаемой с таким трудом модели и пришлось пойти на значительные упрощения.

Согласно точному решению Онсагера, теплоемкость двумерной модели Изинга в нулевом поле имеет логарифмическую особенность, если приближаться к критической температуре T_c как сверху, так и снизу. Спонтанная намагниченность стремится к нулю как $(T_c - T)^{1/8}$, а восприимчивость расходится как $(T - T_c)^{-7/4}$. Отметим, что эти показатели степени довольно сильно отличаются от наблюдаемых значений (см. стр. 315); исключение составляет, по-видимому, особенность в поведении теплоемкости (степенную расходимость с очень малым показателем степени очень трудно отличить от логарифмической особенности). Такое поведение обусловлено двумерной структурой модели. Разложение в ряд в трехмерном случае указывает на наличие особенностей, более близких к наблюдаемым.

Наконец, отметим еще один подход к рассмотрению критической области, основанный на так называемой гипотезе масштабной инвариантности или скей-

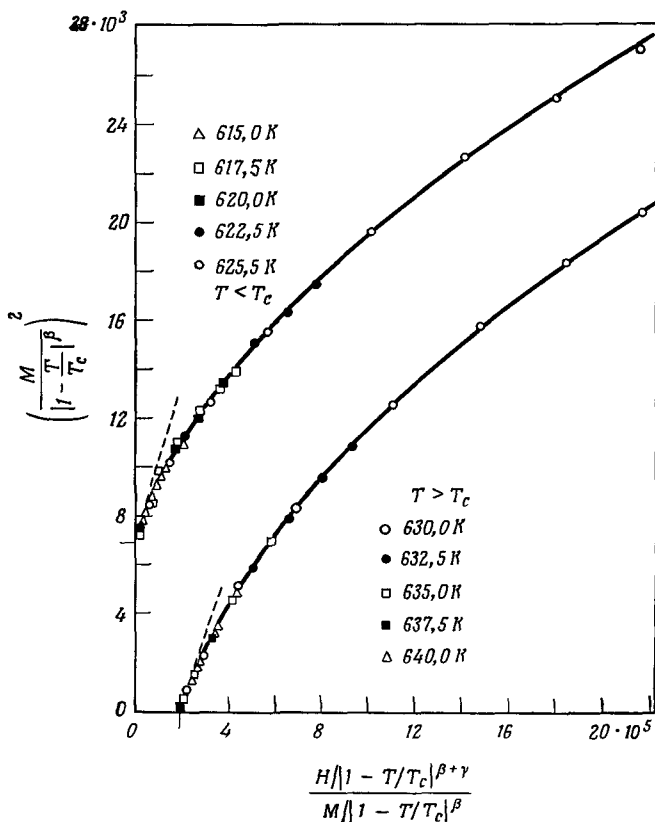
¹⁾ См., однако, примечание 1 на стр. 316 о методе ренормализационной группы. Модель Изинга может быть также полностью проанализирована в одномерном случае, который, однако, характеризуется тем, что ни при каком конечном радиусе взаимодействия и ни при какой температуре магнитного упорядочения не существует.

²⁾ Решение было найдено Онсагером [23]. Первый опубликованный расчет спонтанной намагниченности (Онсагер сообщил результат, но никогда не публиковал свои вычисления) принадлежит Янгу [24]. Сравнительно доступный вариант онсагеровского расчета для свободной энергии имеется в статье Шульца и др. [25].

линга ¹⁾, в данном случае заключающейся в том, что вблизи $T = T_c$ при $H = 0$ магнитное уравнение состояния должно иметь вид

$$\frac{H}{|T_c - T|^{\beta+\gamma}} = f_{\pm} \left(\frac{M}{|T_c - T|^{\beta}} \right), \quad T \gtrless T_c. \quad (33.53)$$

Если такое уравнение существует, то можно получить некоторые соотношения между показателями степени, описывающими особенности в критической точке,



Фиг. 33.10. Магнитное уравнение состояния никеля вблизи $T_c = 627,4$ К. (Из работы [32].) Если выполняется гипотеза скейлинга, то должны существовать два не зависящих от температуры показателя степени β и γ , такие, что величина $H/|T - T_c|^{\beta+\gamma}$ зависит от переменных M и T только в комбинации $M/|T - T_c|^{\beta}$. (Однако вид функциональной зависимости различен выше и ниже T_c .) Представив величину $[M/|1 - (T/T_c)|^{\beta}]^2$ в зависимости от $[H/|1 - (T/T_c)|^{\beta+\gamma}]/[M/|1 - (T/T_c)|^{\beta}]$, можно показать, в какой степени выполняется эта гипотеза. Для пяти различных температур выше T_c все построенные таким способом точки ложатся на одну универсальную кривую; аналогичное поведение обнаруживается при пяти различных температурах ниже T_c . Использованы следующие значения показателей степени: $\beta = 0,378$ и $\gamma = 1,34$. (H измеряется в гауссах, а M в единицах CGSM на грамм.)

например $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$ [см. (33.1)–(33.3)]. Эти соотношения можно доказать²⁾ лишь в форме неравенств, но в реальных системах эти неравенства по-видимому превращаются в строгие равенства. Гипотеза скейлинга была применена к рас-

¹⁾ См. работы [26, 27].

²⁾ В работе Гриффитса [28] приведено большое число термодинамических неравенств, которые можно доказать для сингулярных величин вблизи критической точки.

смотрению статической корреляционной функции ¹⁾ и даже зависящей от времени корреляционной функции ²⁾). Она определила направление многих экспериментальных исследований в критической области, которые в свою очередь подтвердили исходное предположение (см., например, фиг. 33.10). Однако лишь благодаря недавним работам Вильсона гипотеза скейлинга получила надежную основу ³⁾.

ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛЯ

Наиболее ранняя попытка количественного описания ферромагнитного перехода была предпринята Вейссом; построенная им теория носит название теории молекулярного (или среднего) поля ⁴⁾. Теория молекулярного поля дает чрезвычайно неадекватное описание критической области, не предсказывает существования спиновых волн при низких температурах и даже при высоких температурах правильно воспроизводит только основную поправку к закону Кюри. Тем не менее мы упоминаем о ней здесь по следующим причинам:

а) Эта теория столь широко применялась и на нее столь часто ссылаются, что необходимо уметь ее узнавать и представлять себе ее возможности и недостатки.

б) Когда приходится сталкиваться с некоторой новой ситуацией (например, с особо сложной спиновой конфигурацией в кристалле с несколькими типами взаимодействий), теория молекулярного поля дает простейший, хотя довольно грубый способ выделить возможные типы структур.

в) Теория молекулярного поля может быть иногда взята в качестве исходной для более сложных расчетов.

Предположим, что в гамильтониане Гейзенберга (33.4) мы сосредоточили свое внимание на некотором узле R и выделили в \mathcal{H} члены, содержащие $S(R)$:

$$\Delta \mathcal{H} = -S(R) \cdot \left(\sum_{R \neq R'} J(R-R') S(R') + g\mu_B H \right). \quad (33.54)$$

Это выражение отвечает по форме энергии спина в эффективном внешнем поле

$$H_{\text{eff}} = H + \frac{1}{g\mu_B} \sum_{R'} J(R-R') S(R'), \quad (33.55)$$

но «поле» H_{eff} представляет собой оператор, довольно сложным образом зависящий от конкретной конфигурации всех остальных спинов, расположенных на других узлах помимо R . В приближении молекулярного поля обходят эту трудность, заменяя «поле» H_{eff} его средним значением, отвечающим термодина-

¹⁾ В своей простейшей форме гипотеза скейлинга сводится к предположению [29], что корреляционная функция имеет вид

$$\Gamma(R) = \frac{1}{R^p} f\left(\frac{R}{\xi}\right),$$

где величина $\xi(T)$, называемая корреляционной длиной, расходится при критической температуре. Из того факта, что восприимчивость расходится в критической точке, с очевидностью следует, что радиус корреляции должен быть чрезвычайно велик вблизи T_c [см. (33.35) и (33.38)]. Гипотеза скейлинга отвечает дополнительному предположению, согласно которому корреляционная функция спадает при температуре T_c как R в некоторой степени и зависит от температуры только через переменную $R/\xi(T)$.

²⁾ См. работу [30].

³⁾ См. примечание 1 на стр. 315, а также работу [31].

⁴⁾ Эта теория допускает непосредственное обобщение, позволяющее провести рассмотрение всех возможных типов магнитного упорядочения; она очень похожа на теорию Вандер-Ваальса, описывающую переход жидкость — пар, и является конкретным примером весьма общей теории фазовых переходов, разработанной Ландау.

мическому равновесию. В случае ферромагнетика ¹⁾ средние значения всех спинов одинаковы и могут быть выражены через полную намагниченность

$$\langle \mathbf{S}(\mathbf{R}) \rangle = \frac{V}{N} \frac{\mathbf{M}}{g\mu_B}. \quad (33.56)$$

Если заменить каждый спин в (33.55) его средним значением (33.56), то получим следующее выражение для эффективного поля:

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H} + \lambda \mathbf{M}, \quad (33.57)$$

где

$$\lambda = \frac{V}{N} \frac{J_0}{(g\mu_B)^2}, \quad J_0 = \sum_{\mathbf{R}} J(\mathbf{R}). \quad (33.58)$$

Согласно предположению, принимаемому в теории молекулярного поля для ферромагнетика, взаимодействие приводит только к одному эффекту, заключающемуся в том, что поле, действующее на спин, заменяется на \mathbf{H}_{eff} . Это предположение редко оказывается справедливым в случаях, представляющих практический интерес. Действительно, оно может выполняться только в следующих двух случаях: 1) когда отдельные спины испытывают лишь небольшие отклонения от средних направлений и 2) когда радиус обменного взаимодействия столь велик, что вклад в (33.55) обуславливается большим числом спинов и их флуктуации вокруг средних значений взаимно компенсируются.

Если мы тем не менее воспользуемся приближением молекулярного поля, то получим, что намагниченность удовлетворяет следующему уравнению:

$$\mathbf{M} = M_0 \left(\frac{\mathbf{H}_{\text{eff}}}{T} \right), \quad (33.59)$$

где M_0 — намагниченность в поле \mathbf{H} при температуре T , отвечающая отсутствию магнитного взаимодействия. Мы вычислили величину M_0 в гл. 31 и обнаружили, что она зависит от \mathbf{H} и T только через их отношение [см. (31.44)], как это и записано в (33.59). Если при температуре T имеется спонтанная намагниченность $\mathbf{M}(T)$, то она определяется как ненулевое решение уравнения (33.59) в отсутствие внешнего поля. Поскольку $\mathbf{H}_{\text{eff}} = \lambda \mathbf{M}$ при $\mathbf{H} = 0$, получаем

$$\mathbf{M}(T) = M_0 \left(\frac{\lambda \mathbf{M}}{T} \right). \quad (33.60)$$

Возможность существования решений уравнения (33.60) легче всего обнаружить при графическом исследовании. Если мы запишем (33.60) как систему двух уравнений

$$\begin{aligned} M(T) &= M_0(x), \\ M(T) &= \frac{T}{\lambda} x, \end{aligned} \quad (33.61)$$

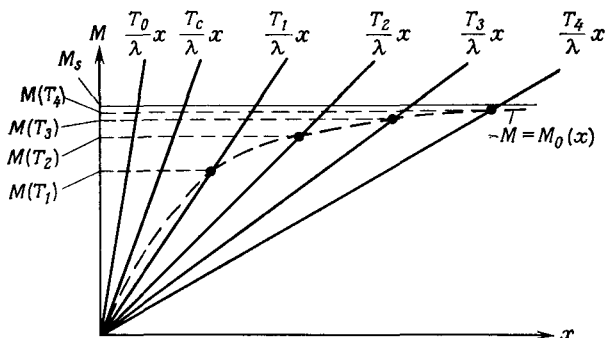
то она будет иметь решения в тех точках, где график функции $M_0(x)$ пересекается с прямой $(T/\lambda)x$ (фиг. 33.14). Пересечение происходит при ненулевых x в том и только в том случае, когда наклон прямой линии T/λ превышает наклон

¹⁾ Другие случаи рассмотрены в задаче 7. Обычно делают некоторое начальное допущение о равновесном среднем значении каждого спина $\mathbf{S}(\mathbf{R})$, используют его для того, чтобы определить среднее эффективное поле, а затем налагают условие самосогласованности, заключающееся в том, чтобы равновесное среднее значение каждого спина $\mathbf{S}(\mathbf{R})$, вычисленное для свободного спина в среднем эффективном поле, совпадало с первоначально заданным.

$M'_0(0)$ кривой $M_0(x)$ в начале координат. Но производную $M'_0(x)$ можно записать через восприимчивость в нулевом поле χ_0 , вычисленную в отсутствие взаимодействия:

$$\chi_0 = \left(\frac{\partial M_0}{\partial H} \right)_{H=0} = \frac{M'_0(0)}{T}. \quad (33.62)$$

Сравнивая (33.62) с явным выражением для закона Кюри (31.47), находим



Фиг. 33.11. Графическое решение уравнений теории молекулярного поля (33.61).

Если температура T превышает T_c (например, $T = T_0$), не существует никаких решений, кроме $M = 0$. При T , меньших T_c (например, $T = T_1, \dots, T_4$), имеются решения с ненулевым магнитным моментом M_s . Критическое значение T , равное T_c , определяется геометрическим условием, согласно которому наклон кривой $M_0(x)$ в начале координат должен быть равен T_c/λ . Через M_s обозначена намагниченность насыщения.

$M'_0(0)$. Это позволяет определить критическую температуру, ниже которой возможно существование спонтанной намагниченности:

$$T_c = \frac{N}{V} \frac{(g\mu_B)^2}{3k_B} S(S+1) \lambda = \frac{S(S+1)}{3k_B} J_0. \quad (33.63)$$

В табл. 33.4 полученный результат сравнивается с точными значениями критической температуры для нескольких типов двумерных и трехмерных изингов-

Таблица 33.4

Отношение точных значений критической температуры к значениям, получаемым в теории молекулярного поля (MFT), для различных изинговских решеток со взаимодействием между ближайшими соседями^{а)}

Тип решетки	Размерность	Координационное число	T_c/T_c^{MFT}
Шестиугольная (пчелиные соты)	2	3	0,5062173
Квадратная	2	4	0,5672963
Треугольная	2	6	0,6068256
Типа алмаза	3	4	0,67601
Простая кубическая	3	6	0,75172
Объемноцентрированная кубическая	3	8	0,79385
Гранецентрированная кубическая	3	12	0,8162

^{а)} Значения T_c для двумерных решеток получены путем точного расчета, а для трехмерного случая вычислены методом экстраполяции с той точностью, с какой они приведены в таблице. Данные взяты из обзора Фишера [9].

ских решеток ¹⁾. Критические температуры в теории молекулярного поля оказываются чуть ли не в два раза больше истинных значений. Однако, как и следует ожидать, согласие улучшается с увеличением размерности и координационного числа решетки.

При T , незначительно меньших T_c , из уравнения (33.60) следует, что спонтанная намагниченность меняется как $(T_c - T)^{1/2}$ независимо от размерности решетки (см. задачу 6). Этот вывод находится в резком противоречии с известным результатом, заключающемся в том, что $M \sim (T_c - T)^\beta$, где $\beta = 1/8$ для двумерной модели Изинга, а для большинства реальных и модельных систем в трехмерном случае $\beta \approx 1/3$. Отметим, однако, что и здесь согласие с результатами теории молекулярного поля улучшается с ростом размерности ²⁾.

Вблизи абсолютного нуля температуры теория молекулярного поля предсказывает, что намагниченность должна отличаться от своего максимального значения на величину порядка $e^{-J_0 S / k_B T}$ (задача 9). Это находится в явном противоречии с зависимостью $T^{3/2}$, полученной при более строгом рассмотрении изотропной ³⁾ модели Гейзенберга и подтвержденной на эксперименте.

Выражение для восприимчивости в приближении молекулярного поля находится путем дифференцирования выражения (33.59):

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{\partial M_0}{\partial H_{\text{eff}}} \frac{\partial H_{\text{eff}}}{\partial H} = \chi_0 (1 + \lambda \chi). \quad (33.64)$$

Отсюда

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - \lambda \chi_0}, \quad (33.65)$$

где χ_0 — восприимчивость в поле, равном H_{eff} . При температурах выше T_c в отсутствие приложенного внешнего поля H_{eff} обращается в нуль и восприимчивость χ_0 подчиняется закону Кюри (31.47). При этом из (33.65) получаем следующее выражение для восприимчивости в нулевом поле:

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - (T_c/T)}. \quad (33.66)$$

Эта зависимость, которая носит название закона Кюри — Вейсса, имеет практически тот же вид, что и закон Кюри для идеального парамагнетика (31.47), только в знаменателе T заменяется на $T - T_c$. Однако термин «закон» оказывается здесь совершенно неподходящим, поскольку вблизи T_c измеренные и рассчитанные восприимчивости трехмерных ферромагнетиков расходятся как $1/(T - T_c)$ в степени примерно от $5/4$ до $3/4$, а не имеют простой формы, предсказываемой формулой (33.66) ⁴⁾. Однако основная поправка (порядка $1/T^2$) к закону Кюри для восприимчивости при высоких температурах, которую дает формула (33.66), согласуется с точным результатом (33.50). Только в этом заключается реальный смысл закона Кюри — Вейсса: он, в сущности, показывает, что высокотемпературная поправка увеличивает значение восприимчиво-

¹⁾ Если применить соотношение (33.63) к модели Изинга, то множитель $1/3S$ ($S \rightarrow 1$) следует заменить тем выражением, из которого он был получен, т. е. средним значением оператора S_z^2 для произвольно ориентированного спина.

²⁾ В том случае, когда размерность пространства больше четырех, теория молекулярного поля, по-видимому, приводит к правильным значениям критических показателей.

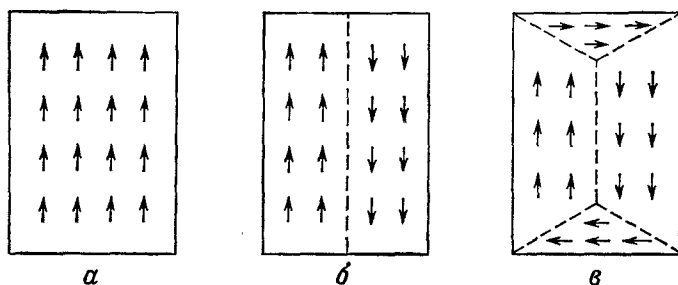
³⁾ В анизотропной модели Гейзенберга намагниченность тоже отличается только на малый экспоненциальный член от ее максимального значения. Однако при этом $J_0/k_B T$ заменяется на $\Delta J/k_B T$, где ΔJ характеризует анизотропию обменного взаимодействия, и при слабой анизотропии $\Delta J/J_0 \ll 1$. См. задачу 5.

⁴⁾ В двумерной модели Изинга восприимчивость расходитс как $(T - T_c)^{-7/4}$, т. е. ее поведение еще сильнее отличается от закона Кюри — Вейсса. Однако снова отметим, что с увеличением размерности теория молекулярного поля дает все более надежные результаты.

сти ферромагнетика по сравнению с тем, которое дает закон Кюри ¹⁾. Поправки более высокого порядка не согласуются с результатами, получаемыми из формулы (33.66), и поэтому вне высокотемпературной области закон Кюри — Вейсса — это не более чем весьма простой, но не слишком надежный способ экстраполяции высокотемпературного разложения в область, лежащую ниже по температуре.

СЛЕДСТВИЯ ДИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ФЕРРОМАГНЕТИКАХ. ДОМЕНЫ

Хотя критическая температура железа выше 1000 К, случайно взятый кусок железа обычно кажется немагнитным. Однако тот же кусок железа взаимодействует с магнитным полем значительно сильнее, чем парамагнитное вещество, и может быть намагничен, если поднести к нему постоянный магнит.



Фиг. 33.12. Магнитная дипольная энергия твердого тела в ферромагнитном состоянии может уменьшиться за счет образования сложной доменной структуры.

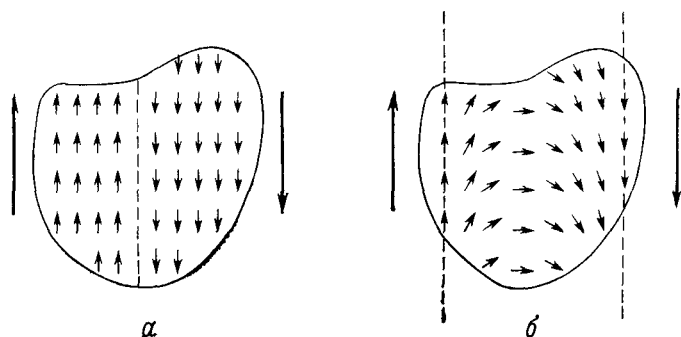
Однодоменная структура (а) имеет значительно большую дипольную энергию, чем структура (б), состоящая из двух доменов. (Чтобы убедиться в этом, представьте себе, что две половины структуры б — это два намагниченных стержня. Для образования одного домена (а) один из магнитов в (б) должен быть перевернут; при этом конфигурация, в которой разноименные полюса находятся рядом, превращается в конфигурацию, где рядом друг с другом оказываются одноименные полюса.) Дипольная энергия двухдоменной структуры может еще более понизиться при образовании дополнительных доменов (в).

Чтобы объяснить эти явления, необходимо рассмотреть дипольное взаимодействие между спинами, которым мы до сих пор пренебрегали. Мы отметили в гл. 32, что это взаимодействие чрезвычайно слабо: дипольное взаимодействие между ближайшими соседями обычно в 1000 раз слабее обменного. Однако обменное взаимодействие весьма короткодействующее (в ферромагнитном диэлектрике оно экспоненциально спадает при увеличении расстояния между спинами), чего нельзя сказать о дипольном взаимодействии (спадающем обратно пропорционально кубу расстояния). В результате магнитная конфигурация образца макроскопических размеров может быть довольно сложной, поскольку при огромном числе спинов дипольная энергия оказывается существенной и ее влияние может значительно изменить спиновую конфигурацию, выгодную с точки зрения короткодействующего обменного взаимодействия.

В частности, конфигурация с однородной намагниченностью, которую мы обычно привлекали для описания ферромагнитного состояния, чрезвычайно неэкономична с точки зрения дипольной энергии. Дипольная энергия может существенно уменьшиться (фиг. 33.12) при разбиении образца на однородно

¹⁾ В антиферромагнетиках теория молекулярного поля приводит к аналогичному (33.66) выражению для восприимчивости выше T_c с полюсом, лежащим в области отрицательных значений T (см. задачу 7). Этот результат также ненадежен, однако знак высокотемпературной поправки к закону Кюри оказывается правильным.

намагниченные *домены* макроскопических размеров, у которых направления векторов намагниченности отличаются весьма сильно. Такое разбиение приводит к проигрышу в обменной энергии, поскольку взаимодействие спинов, находящихся вблизи границы домена, со спинами из соседнего домена, имеющими другое направление, энергетически невыгодно. Однако из-за короткодействующего характера обменного взаимодействия обменная энергия увеличивается только для спинов, находящихся вблизи границ доменов. В противоположность этому выигрыш в магнитной дипольной энергии представляет собой **объемный эффект**: в силу дальнедействующего характера взаимодействия дипольная энергия *каждого* спина уменьшается при образовании доменов. Поэтому, если



Фиг. 33.13. Подробное изображение части доменной стенки в случае **резкой** границы (а) и **размытой** границы (б).

Проигрыш в обменной энергии меньше для границы типа б

домены не слишком малы, их образование будет выгодным, несмотря на несравненно большую величину обменного взаимодействия. У каждого спина может понизиться его (малая) дипольная энергия, но только у некоторых спинов (находящихся вблизи границ доменов) увеличивается их (большая) обменная энергия.

Легкость, с которой ферромагнетик при температуре ниже T_c сохраняет или теряет (из-за разбиения на домены) свою спонтанную намагниченность, а также процесс восстановления спонтанной намагниченности под действием приложенного внешнего поля, тесно связаны с физическими механизмами изменения размеров и ориентации доменов. Структура границы между двумя доменами (называемой доменной, или блоховской стенкой) играет важную роль в этих процессах. Образование резкой границы (фиг. 33.13,а) приводит к слишком большому проигрышу в обменной энергии. Поверхностную энергию доменной стенки можно понизить, распределив полное изменение направления намагниченности между многими спинами ¹⁾. Если переворот спина распределен между n спинами, то, как легко видеть, при переходе через стенку направления соседних спинов отличаются на угол π/n (фиг. 33.13,б). В грубой классической схеме обменная энергия пары соседних спинов будет иметь не минимальную величину $-JS^2$, а окажется равной $-JS^2 \cos(\pi/n) \approx -JS^2 [1 - 1/2(\pi/n)^2]$. Поскольку для переворота спина необходимо совершить n шагов, изменение направления

¹⁾ Мы рассматриваем доменную стенку не слишком большой толщины, поэтому ее собственную дипольную энергию можно не принимать во внимание.

спина на 180° в цепочке из n спинов требует затраты энергии, равной

$$\Delta E = n \left[-JS^2 \cos \left(\frac{\pi}{n} \right) - (-JS^2) \right] = \frac{\pi^2}{2n} JS^2, \quad (33.67)$$

что в $2n/\pi^2$ раз меньше проигрыша в энергии при резком (одношаговом) переводе спина.

Если бы это соображение было единственным, то ширина доменной стенки ограничивалась бы дипольным взаимодействием. Однако в проведенном выше рассмотрении мы считали, что обменное взаимодействие обладает идеальной изотропией, т. е. зависит только от угла между соседними спинами. Обменное взаимодействие, описываемое гамильтонианом Гейзенберга (33.4), изотропно, однако это связано только с тем, что при выводе гамильтониана не учитывалось спин-орбитальное взаимодействие. В реальном твердом теле имеется связь спинов с распределением электронной плотности, обусловленная спин-орбитальным взаимодействием, поэтому энергия спинов будет до некоторой степени зависеть от их ориентации относительно кристаллографических осей, а не только от их взаимной ориентации. Хотя зависимость спиновой энергии от направления в пространстве может быть весьма слабой, она будет в среднем изменять энергию цепочки разориентированных спинов на определенную величину в расчете на один спин. (Часть энергии, зависящую от направления, называют энергией анизотропии.) В конце концов при увеличении толщины доменной стенки эта дополнительная энергия превысит постепенно уменьшающееся отклонение обменной энергии от минимального значения. Поэтому толщина доменной стенки определяется на практике балансом между обменной энергией и энергией анизотропии ¹⁾.

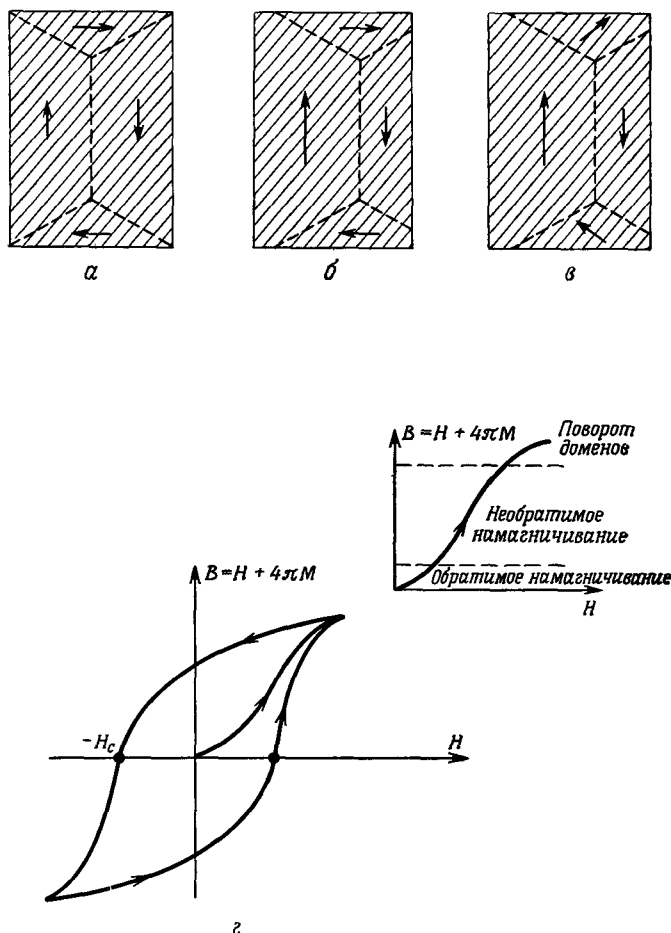
Намагничивание куска немагнитного железа, обусловленное наложением внешнего поля (при температуре заметно ниже T_c) представляет собой процесс, при котором меняются форма и ориентация доменов. Когда приложено слабое поле, домены, ориентированные по полю, могут расти за счет менее благоприятно ориентированных доменов путем плавного перемещения доменных стенок (фиг. 33.14) ²⁾. Процесс намагничивания в слабых полях обратим. Если снять поле, создавшее намагниченность, то домены принимают свой первоначальный вид (отвечающий отсутствию намагниченности у образца в целом). Однако если намагничивающее поле не мало, то рост выгодно ориентированных доменов может происходить в результате необратимых процессов. Например, дефекты кристаллической структуры могут препятствовать обратимому движению доменных стенок, и чтобы преодолеть их действие, доменная стенка должна получить от внешнего поля достаточно большую энергию. Если снять намагничивающее поле, эти дефекты могут помешать доменным стенкам вернуться в исходное положение, отвечающее отсутствию намагниченности. Такое явление называется *гистерезисом*, а поле, необходимое для восстановления нулевой намагниченности (обычно из состояния насыщения), называется *коэрцитивной силой*. Величина коэрцитивной силы, очевидно, зависит от способа приготовления образца.

В очень больших полях энергетически более выгодным может оказаться поворот отдельных доменов в целом, хотя он и сопровождается проигрышем

¹⁾ С энергией анизотропии связано также существование наблюдаемых экспериментально направлений «легкого» и «трудного» намагничивания.

²⁾ Постепенный характер переворота спинов в доменной стенке весьма существен для ее плавного движения. Чтобы резкая граница сместилась в результате ряда переворотов отдельных спинов на 180° , каждый спин должен преодолеть высокий (порядка обменной энергии) потенциальный барьер.

в энергии анизотропии. Если намагниченность вещества соответствует такому состоянию, то в нем практически уже не может вновь возникнуть доменная



Фиг. 33.14. Процесс намагничивания.

а — ненамагниченный образец.
б — образец в слабом поле, в котором спинам выгодно быть направленными вверх. Домен со спинами вверх растет за счет домена со спинами вниз; при этом доменная стенка перемещается вправо.
в — приложено более сильное поле, и начинается процесс вращения доменов.
г — кривая намагничивания, обычно изображаемая как зависимость величины $B = H + 4\pi M$ от H . Над ней сверху справа показана часть этой кривой от точки, отвечающей нулевой намагниченности (конфигурация *а* в отсутствие поля), до намагниченности насыщения. Если потом уменьшать поле, то намагниченность не обращается в нуль при $H = 0$, т. е. возникает петля гистерезиса (*г*). При поле, равном $-H_c$, величина B обращается в нуль. Иногда это обстоятельство используют как альтернативное определение коэрцитивной силы.

структура, если только в нем не сохранились остатки такой структуры, которые могли бы служить зародышами для менее катастрофического роста доменов за счет движения стенок ¹⁾.

¹⁾ Доменная структура возникает в образцах конечных размеров, причем в простейшем случае размер отдельного домена пропорционален $L^{1/2}$, где L — длина образца в направлении домена (фиг. 33.12 и 33.14). См., например, книгу Ландау и Лифшица [34*], § 39.—
Прим. ред

СЛЕДСТВИЯ ДИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ. РАЗМАГНИЧИВАЮЩИЕ ФАКТОРЫ

В заключение отметим, что магнитное дипольное взаимодействие может приводить к появлению сильных внутренних полей, действующих на каждый отдельный спин, в результате чего локальное поле \mathbf{H} , которое спин чувствует на самом деле, существенно отличается от приложенного внешнего поля. Аналогичное явление для электрического поля в диэлектриках довольно подробно разбиралось в гл. 27. Здесь мы только дополнительно отметим, что указанный эффект в ферромагнитных материалах может быть весьма велик: внутреннее локальное поле в ферромагнетике может достигать в отсутствие внешнего поля тысяч гаусс. Как и в случае диэлектриков, значение внутреннего поля весьма сложным образом зависит от формы образца. Часто для установления связи между приложенным внешним полем и истинным локальным полем вводят понятие «размагничивающего фактора».

ЗАДАЧИ

1. Ограничения, налагаемые на произведение спиновых операторов

а) Используя тот факт, что собственные состояния эрмитовой матрицы образуют полную ортонормированную систему, докажите, что максимальное (минимальное) значение диагонального матричного элемента эрмитова оператора равно максимальному (минимальному) собственному значению этого оператора.

б) Докажите, что наибольшее значение диагонального матричного элемента оператора $\mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}')$ при $\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'$ равно S^2 . [Указание. Запишите этот оператор через квадрат оператора $\mathbf{S}(\mathbf{R}) + \mathbf{S}(\mathbf{R}')$.]

в) Докажите, что наименьшее значение диагонального матричного элемента оператора $\mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}')$ равно $-S(S+1)$.

2. Ограничения, налагаемые на энергию основного состояния антиферромагнетика

Получите нижний предел (33.17) энергии основного состояния гейзенберговского антиферромагнетика, используя один из результатов задачи 1. Получите верхний предел (33.17) энергии основного состояния с помощью вариационного принципа, используя в качестве пробного основное состояние, описанное на стр. 318.

3. Точная энергия основного состояния простого «антиферромагнетика»

Покажите, что энергия основного состояния цепочки из четырех спинов, описываемой антиферромагнитным гамильтонианом Гейзенберга со взаимодействием только между ближайшими соседями

$$\mathcal{H} = J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_4 \cdot \mathbf{S}_1), \quad (33.68)$$

равна

$$E_0 = -4JS^2 \left(1 + \frac{1}{2S}\right). \quad (33.69)$$

Указание. Запишите гамильтониан в виде

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} J [(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4)^2 - (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_3)^2 - (\mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_4)^2]. \quad (33.70)$$

4. Свойства спинволновых состояний

а) Убедитесь в правильности нормировки в формулах (33.19) и (33.20).

б) Выведите соотношение (33.27).

в) Покажите, что $\langle \mathbf{k} | \mathbf{S}_\perp(\mathbf{R}) | \mathbf{k} \rangle = 0$, т. е. что фаза спиновой волны в состоянии $|\mathbf{k}\rangle$ остается неопределенной.

5. Анизотропная модель Гейзенберга

Рассмотрите анизотропный спиновый гамильтониан Гейзенберга

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} [J_z(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{S}_z(\mathbf{R}) \mathbf{S}_z(\mathbf{R}') + J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{S}_\perp(\mathbf{R}) \mathbf{S}_\perp(\mathbf{R}')], \quad (33.71)$$

где

$$J_z(\mathbf{R}-\mathbf{R}') > J(\mathbf{R}-\mathbf{R}') > 0.$$

а) Покажите, что основное состояние (33.5) и состояние с одной спиновой волной (33.23) остаются собственными состояниями гамильтониана \mathcal{H} , но энергии возбуждения спиновых волн возрастают на величину

$$S \sum_{\mathbf{R}} [J_z(\mathbf{R}) - J(\mathbf{R})]. \quad (33.72)$$

б) Покажите, что спонтанная намагниченность при низких температурах отличается от намагниченности насыщения на величину, экспоненциально зависящую от $-1/T$.

в) Покажите, что доказательство отсутствия спонтанной намагниченности в двумерном случае, приведенное на стр. 322, здесь уже неприменимо.

6. Теория молекулярного поля вблизи критической точки

При малых x функция Бриллюэна $B_J(x)$ имеет вид $Ax - Bx^3$, где A и B положительны.

а) Покажите, что в теории молекулярного поля спонтанная намагниченность ферромагнетика ведет себя как $(T_c - T)^{1/2}$, когда T приближается к T_c снизу.

б) Покажите, что при $T = T_c$ намагниченность $M(H, T_c)$ в теории молекулярного поля ведет себя при малых H как $H^{1/3}$. (Экспериментальные и расчетные данные указывают на то, что значение показателя степени для трехмерных систем ближе к $1/5$. Для двумерной модели Изинга этот показатель равен $1/15$.)

7. Описание ферримагнетизма и антиферромагнетизма в рамках теории молекулярного поля

Рассмотрите магнитную структуру, построенную из спинов двух типов, занимающих узлы в двух вложенных друг в друга подрешетках. Пусть константы обменного взаимодействия спинов в подрешетке 1, в подрешетке 2 и между подрешетками равны соответственно J_1 , J_2 и J_3 .

а) Обобщите теорию молекулярного поля для простого ферромагнетика на этот случай, показав, что уравнению (33.59) для спонтанной намагниченности будут соответствовать связанные между собой уравнения для намагниченности каждой из подрешеток:

$$\begin{aligned} M_1 &= M_0 [(H + \lambda_1 M_1 + \lambda_3 M_2)/T], \\ M_2 &= M_0 [(H + \lambda_2 M_2 + \lambda_3 M_1)/T]. \end{aligned} \quad (33.73)$$

б) Используя эти уравнения, покажите, что выше T_c восприимчивость в нулевом поле есть отношение двух полиномов, линейного и квадратичного по T .

в) Убедитесь, что выражение для восприимчивости снова принимает вид закона Кюри — Вейсса, когда ионы двух подрешеток одинаковы и связаны ферромагнитным взаимодействием ($\lambda_1 = \lambda_2 > 0$, $\lambda_3 > 0$).

г) Убедитесь, что в том случае, когда ионы двух подрешеток одинаковы ($\lambda_1 = \lambda_2 > 0$), но связаны антиферромагнитным взаимодействием ($\lambda_3 < 0$), температура T_c в законе Кюри — Вейсса становится отрицательной.

8. Восприимчивость ферримагнетиков и антиферромагнетиков при высоких температурах

Обобщите высокотемпературное разложение для восприимчивости на случай структуры, описанной в задаче 7, и сравните точное выражение для основной $[O(1/T^2)]$ поправки к закону Кюри с тем, которое получается в теории молекулярного поля.

9. Спонтанная намагниченность при низких температурах в теории молекулярного поля

Покажите, что при T , лежащих значительно ниже T_c , теория молекулярного поля приводит к значениям спонтанной намагниченности ферромагнетика, отличающимся от намагниченности насыщения на величину, экспоненциально зависящую от $-1/T$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wolf W. P., Repts. Progr. Phys., 24, 212 (1961).
2. Keffer F., в кн. Handbuch der Physik, Bd. 18, Springer, New York, 1966, pt. 2.
3. Heller P., Repts. Progr. Phys., 30 (pt II), 731 (1967).
4. Изюмеv Ю. А., Озеров Р. П. Магнитная нейтронография. — М.: Наука, 1966.
5. Plumier R., Proc. Int. Conf. on Magnetism, Nottingham, 1964.

6. *Heller P., Benedek G. B.*, Phys. Rev. Lett., **8**, 428 (1962).
7. *Noakes J. E. et al.*, J. Appl. Phys., **37**, 1264 (1966).
8. *Fisher M. E.*, Phil. Mag., **7**, 1731 (1962).
9. *Fisher M. E.*, Repts. Progr. Phys., **30** (pt. II), 615 (1967).
10. *Kadanoff L. P. et al.*, Rev. Mod. Phys., **39**, 395 (1967).
11. *Ma S.*, Rev. Mod. Phys., **45**, 589 (1973).
12. *Fisher M. E.*, Rev. Mod. Phys., **46**, 597 (1974).
13. *Messiah A.*, Quantum Mechanics, Wiley, New York, 1962. (Имеется перевод: Мессиа А. Квантовая механика.— М.: Наука, 1978.)
14. *Bethe H. A.*, Zs. Phys., **71**, 205 (1931).
15. *Holtzberg F. et al.*, J. Appl. Phys., **35**, 1033 (1964).
16. *Dyson F.*, Phys. Rev., **102**, 1230 (1956).
17. *Mermin N. D., Wagner H.*, Phys. Rev. Lett., **17**, 1133 (1966). (Имеется перевод в книге: Маммус Д. Теория магнетизма.— М.: Мир, 1967.)
18. *Mermin N. D.*, J. Phys. Soc. Japan, **26** (Suppl.), 203 (1969).
19. *Keffer F. et al.*, Am. J. Phys., **21**, 250 (1953).
20. *Sinclair R. N., Brockhouse B. N.* Phys. Rev., **120**, 1638 (1960).
21. *Low G. G. et al.*, J. Appl. Phys., **35**, 998 (1964).
22. *Baker G. A.*, в кн. Advances in Theoretical Physics I, ed. K. A. Brueckner, Academic Press, New York, 1965.
23. *Onsager L.*, Phys. Rev., **65**, 117 (1944).
24. *Yang C. N.*, Phys. Rev., **85**, 808 (1952).
25. *Schultz T. et al.*, Rev. Mod. Phys., **36**, 856 (1964).
26. *Widom B.*, J. Chem. Phys., **43**, 3898 (1965).
27. *Kadanoff L. P.*, Physics, **2**, 263 (1966).
28. *Griffiths R. B.*, J. Chem. Phys., **43**, 1958 (1965).
29. *Fisher M. E.*, J. Math. Phys., **5**, 944 (1964).
30. *Halperin B. I., Hohenberg P. C.*, Phys. Rev. Lett., **19**, 700 (1967).
31. *Wegner F. J.*, Phys. Rev., **B5**, 4529 (1972).
32. *Kouvel J. S., Comly J. B.*, Phys. Rev. Lett., **20**, 1237 (1968).
- 33.* *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика.— М.: Наука, 1976.
- 34.* *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Электродинамика сплошных сред.— М.: Физматгиз, 1957.

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА
 НЕЗАТУХАЮЩИЕ ТОКИ
 ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
 ЭФФЕКТ МЕЙСНЕРА
 КРИТИЧЕСКИЕ ПОЛЯ
 ТЕПЛОЕМКОСТЬ
 ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЩЕЛЬ
 УРАВНЕНИЕ ЛОНДОНОВ
 СТРУКТУРА ТЕОРИИ БКШ
 РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕОРИИ БКШ
 ТЕОРИЯ ГИНЗБУРГА — ЛАНДАУ
 КВАНТОВАНИЕ ПОТОКА
 МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ И НЕЗАТУХАЮЩИЕ ТОКИ
 ЭФФЕКТЫ ДЖОЗЕФСОНА

В гл. 32 мы выяснили, что приближение независимых электронов не дает адекватного описания большинства магнитоупорядоченных твердых тел. Во многих металлах, где отсутствует какой-либо магнитный порядок, несостоятельность приближения независимых электронов проявляется еще более заметным образом, когда ниже определенной температуры устанавливается состояние с электронным упорядочением другого типа, называемое сверхпроводящим состоянием. Сверхпроводимость — это отнюдь не редкое явление, характерное для нескольких металлов. Более 20 металлических элементов могут стать сверхпроводниками (табл. 34.1). Даже некоторые полупроводники при определенных условиях ¹⁾ можно перевести в сверхпроводящее состояние, а список сплавов, в которых наблюдались сверхпроводящие свойства, включает в себя тысячи наименований ²⁾.

Характерные свойства металлов в сверхпроводящем состоянии представляются совершенно аномальными с точки зрения приближения независимых электронов. Перечислим наиболее поразительные свойства сверхпроводников.

1. Поведение сверхпроводника при протекании по нему постоянного тока таково, как будто он совершенно не обладает сопротивлением. За время, в течение которого у исследователей хватало терпения проводить наблюдения ³⁾, не было обнаружено сколь-либо заметного затухания токов, существующих в сверхпроводнике в отсутствие внешних источников.

2. Сверхпроводник может вести себя как идеальный диамагнетик. В термодинамически равновесном образце, помещенном в не слишком сильное внешнее магнитное поле, имеются поверхностные токи. Эти токи создают дополнительное магнитное поле, которое внутри сверхпроводника в точности компенсирует приложенное внешнее магнитное поле.

¹⁾ Например, под действием высоких давлений или при использовании в качестве образцов тонких пленок. Ярким примером неожиданного улучшения сверхпроводящих характеристик может служить висмут: аморфный висмут остается сверхпроводником при *более высоких* температурах, чем кристаллический. Это показывает, что использование приближения независимых электронов лишено в данном случае всякого смысла.

²⁾ См. статью [1].

³⁾ Рекордное время составляет, по-видимому, два с половиной года. (Согласно приведенной в книге Линтона [3] ссылке на работу Коллинза.)

Таблица 34.1

Сверхпроводящие элементы ^{a)}

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cr	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra																

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu								

^{a)} Элементы, проявляющие сверхпроводящие свойства только при особых условиях, отмечены отдельно. Обратите внимание на несовместимость сверхпроводящего и магнитного порядка. Данные Гледстоуна и др. из книги [2]:

Al

Сверхпроводник

Si

Сверхпроводник при высоких давлениях или в виде тонкой пленки

Li

Металл, у которого сверхпроводимость пока не обнаружена

B

Неметалл

Fe

Элемент с магнитным упорядочением

3. Сверхпроводник обычно ведет себя так, как будто в спектре разрешенных одноэлектронных уровней вблизи энергии Ферми имеется щель шириной 2Δ ¹⁾. Поэтому электрон с энергией \mathcal{E} может быть помещен в сверхпроводник

¹⁾ При некоторых специальных условиях сверхпроводимость может иметь место и в отсутствие энергетической щели. Бесщелевая сверхпроводимость может быть, например, осуществлена путем введения необходимого числа магнитных примесей. См. обзор Маки в книге [2]. Когда речь идет о сверхпроводимости, термин «энергетическая щель» относится к величине Δ .

(или извлечен из него), только если величина $\mathcal{E} - \mathcal{E}_F$ (или $\mathcal{E}_F - \mathcal{E}$) превышает Δ^1). Энергетическая щель увеличивается с понижением температуры, стремясь к максимальному значению $\Delta(0)$ при очень низких температурах.

Теория сверхпроводимости весьма обширна и в высшей степени специфична. Как и другие теории, которые мы рассматривали в этой книге, она основана на нерелятивистской квантовой механике электронов и ионов, но при более глубоком подходе ее сходство с остальными изученными нами моделями и теориями быстро уменьшается. Микроскопическую теорию сверхпроводимости нельзя изложить, пользуясь представлениями приближения независимых электронов. В теории сверхпроводимости даже сравнительно элементарные расчеты на микроскопическом уровне требуют весьма специфического математического аппарата (методов квантовой теории поля). Хотя в принципе эти методы не сложнее обычных методов квантовой механики, тем не менее, для того чтобы применять их уверенно и с пониманием, необходима значительная практика.

В силу указанных причин мы в гораздо большей степени, чем в других главах, будем ограничиваться в нашем обзоре теории сверхпроводимости качественным описанием некоторых основных концепций и перечислением ряда простейших результатов. Читатель, который хотел бы приобрести хотя бы элементарные навыки работы в этой области, должен воспользоваться одной из многих имеющихся в настоящее время книг ²⁾.

Настоящая глава имеет следующую структуру.

1. Обзор основных эмпирических сведений о сверхпроводимости.
2. Рассмотрение феноменологического уравнения Лондонов и его связи с идеальным диамагнетизмом.
3. Качественное изложение микроскопической теории Бардина, Купера и Шриффера.
4. Краткое изложение некоторых фундаментальных результатов микроскопической теории, относящихся к состоянию термодинамического равновесия, и сравнение их с экспериментом.
5. Качественное обсуждение взаимосвязи между микроскопической теорией, понятием «параметра порядка» и явлениями переноса в сверхпроводниках.
6. Описание предсказанных Джозефсоном интересных явлений туннелирования между сверхпроводниками.

КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА

В массивных образцах наблюдается резкий переход в сверхпроводящее состояние. Выше критической температуры ³⁾ T_c металл имеет совершенно нормальные свойства; ниже T_c проявляются сверхпроводящие свойства, наиболее

¹⁾ Наиболее явно это обнаруживается в экспериментах по электронному туннелированию. Они будут описаны ниже, наряду с рассмотрением других проявлений существования энергетической щели.

²⁾ Имеются две фундаментальные монографии Лондона [4] и Шенберга [5], касающиеся феноменологической теории. Краткий обзор основных вопросов дан в книге Линтона [3]. Микроскопическая теория изложена в книге Шриффера [6] и в последней главе книги Абрикосова, Горькова и Дзялошинского [7]. Детальный обзор теоретических аспектов сверхпроводимости имеется в книге Рикайзена [8]; несколько менее подробно эти вопросы рассмотрены в книге Де Жена [9]. Обзор всех аспектов сверхпроводимости, как экспериментальных, так и теоретических, написанный многими ведущими специалистами в этой области, содержится в книге [2].

³⁾ Критической называется та температура, при которой происходит переход в отсутствие приложенного магнитного поля. С ростом магнитного поля (см. ниже) температура перехода понижается; при этом имеет место переход уже не второго, а первого рода, т. е. существует скрытая теплота перехода.

Таблица 34.2

Значения T_c и H_c для химических элементов,
в которых наблюдалась сверхпроводимость ^{а)}

Элемент	T_c , К	H_c , Гс б)
Al	1,196	99
Cd	0,56	30
Ga	1,091	51
Hf	0,09	—
Hg α (ромбоэдр.)	4,15	411
β	3,95	339
In	3,40	293
Ir	0,14	19
La α (г.п.у.)	4,9	798
β (г.ц.к.)	6,06	1096
Mo	0,92	98
Nb	9,26	1980
Os	0,655	65
Pa	1,4	—
Pb	7,19	803
Re	1,698	198
Ru	0,49	66
Sn	3,72	305
Ta	4,48	830
Tc	7,77	1410
Th	1,368	162
Ti	0,39	100
Tl	2,39	171
U α	0,68	—
U γ	1,80	—
V	5,30	1020
W	0,012	1
Zn	0,875	53
Zr	0,65	47

^{а)} Для сверхпроводников второго рода значения критического поля, приведенные в таблице, получаются с помощью процедуры построения равных площадей: намагниченность в слабых полях ($H < H_{c1}$) линейно экстраполируется до поля H_c , выбираемого таким образом, чтобы площади под экстраполированной и реальной кривой намагничивания совпадали друг с другом.

^{б)} При $T = 0$ К.

Данные взяты из работ Робертса [1], Глэдстоуна в книге [2, 27*], а также из справочника [10].

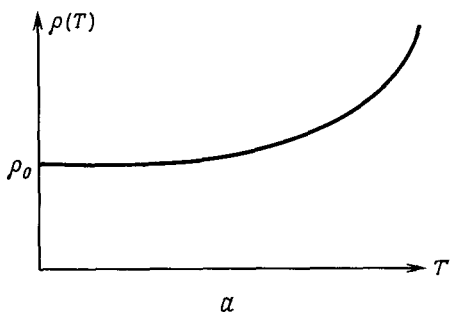
ярким из них является отсутствие сколько-нибудь заметного сопротивления постоянному току. Измеренные значения критических температур лежат в интервале от нескольких тысячных кельвина ¹⁾ до температуры, немного большей 20 К. Соответствующая тепловая энергия $k_B T_c$ изменяется примерно от 10^{-7} до нескольких тысячных электрон-вольта. Эти значения энергии весьма малы по сравнению с теми, которые мы привыкли считать существенными для твердых тел ²⁾. В табл. 34.2 перечислены температуры перехода тех химических элементов, в которых наблюдалась сверхпроводимость.

¹⁾ Наимизшие температуры, при которых до настоящего времени проводились поиски сверхпроводимости.

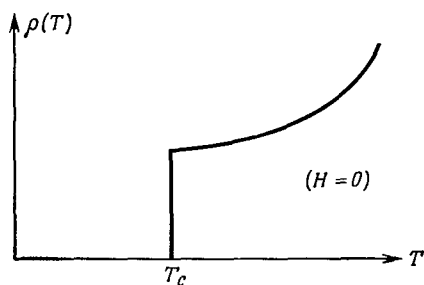
²⁾ Так, $\mathcal{E}_F \sim 10$ эВ, $\hbar\omega_D \sim 0,1$ эВ.

НЕЗАТУХАЮЩИЕ ТОКИ

На фиг. 34.1 показана зависимость удельного сопротивления сверхпроводящего металла от температуры в том случае, когда температура проходит через критическое значение T_c . Выше T_c температурная зависимость сопротивления имеет вид, характерный для нормального металла: $\rho(T) = \rho_0 + BT^5$, где наличие константы ρ_0 обусловлено рассеянием на примесях ¹⁾ и на дефектах, а член с T^5 обязан рассеянию на фононах. Ниже T_c эти механизмы не способны уменьшить электрический ток, и сопротивление резко падает до нуля. Токи в сверхпроводнике могут течь без заметной диссипации энергии ²⁾. Однако существуют некоторые ограничения.



а



б

Фиг. 34.1. а — удельное сопротивление нормального металла с немагнитными примесями при низких температурах ($\rho(T) = \rho_0 + BT^5$).

б — сопротивление сверхпроводника с немагнитными примесями при низких температурах (в нулевом магнитном поле).

При температуре T_c значение ρ скачком падает до нуля.

1. Сверхпроводимость разрушается под действием достаточно сильного магнитного поля (см. ниже).
2. Сверхпроводящее состояние разрушается, если ток становится больше некоторого «критического тока» (эффект Силсби). Величина критического тока (которая может достигать 100 А в проволочке диаметром 1 мм) зависит от природы и геометрии образца и связана с критическим значением поля: сверхпроводимость разрушается, если магнитное поле, создаваемое током, превысит критическое значение на поверхности образца ³⁾.

3. Если температура сверхпроводника значительно ниже критической, то в нем отсутствует диссипация и при воздействии переменного электромагнитного поля сравнительно низкой частоты.

Переход от бездиссипативного к нормальному отклику происходит при частоте ω порядка Δ/\hbar , где Δ — ширина энергетической щели.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В приближении независимых электронов хорошие проводники тока являются также хорошими проводниками тепла, поскольку электроны прово-

¹⁾ Мы предполагаем, что магнитные примеси отсутствуют, см. стр. 302.

²⁾ Когда Ампер впервые высказал предположение, что магнетизм можно понять, основываясь на представлении об электрических токах, текущих в отдельных молекулах, ему возражали, что не известны еще такие токи, которые текли бы без диссипации. Ампер настаивал на справедливости своих взглядов, которые впоследствии подтвердила квантовая теория, допускающая существование у молекул стационарных состояний с отличным от нуля суммарным током (гл. 31). Твердое тело в сверхпроводящем состоянии ведет себя как огромная молекула. Существование в сверхпроводнике бездиссипативных токов является ярким проявлением квантовомеханического эффекта на макроскопическом уровне.

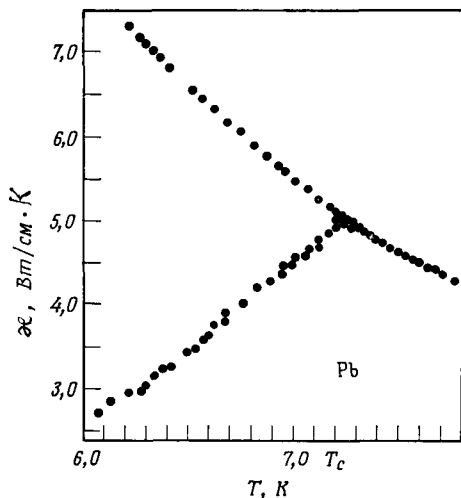
³⁾ См. задачу 3.

димости переносят как электрический заряд, так и энтропию¹⁾. В противоположность этому сверхпроводники плохо проводят тепло (фиг. 34.2)²⁾. В них, кроме того, не наблюдается эффект Пельтье, т. е. электрический ток в сверхпроводнике при постоянной температуре не приводит к возникновению теплового потока, как это имеет место в нормальном металле. Отсутствие эффекта Пельтье показывает, что в незатухающем токе электроны не переносят энтропии. Плохая теплопроводность указывает на то, что, даже если по сверхпроводнику не протекает электрический ток, только часть его электронов проводимости может переносить энтропию³⁾.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА. ИДЕАЛЬНЫЙ ДИАМАГНЕТИЗМ

Магнитное поле (если только оно не слишком велико) не может проникать внутрь сверхпроводника. Наиболее яркой иллюстрацией этого служит эффект Мейснера — Оксенфельда: если нормальный металл охладить в магнитном поле⁴⁾ ниже температуры сверхпроводящего перехода, то магнитный поток сразу же выталкивается из образца. Поэтому если переход происходит в магнитном поле, то он сопровождается появлением таких поверхностных токов, которые необходимы для полной компенсации магнитного поля внутри образца.

Заметим, что это не следует только из факта существования идеальной проводимости (т. е. $\sigma = \infty$), хотя идеальная проводимость приводит к похожему свойству: если идеальный проводник, находившийся вначале при нулевом магнитном поле, поместить в поле (или включить поле), то по закону электромагнитной индукции Фарадея должны возникнуть вихревые токи, благодаря которым поле внутри проводника обратится в нуль. Однако, если магнитное поле уже имеется в проводнике, те же токи препятствуют его выталкиванию. Если поместить образец в область, где нет магнитного поля (или выключить поле), в нем возникают вихревые токи, которые поддерживают существование поля в образце. Следовательно, идеальная проводимость обеспечивает существование не зависящего от времени магнитного поля внутри проводника, но не она определяет величину этого поля. В сверхпроводнике же поле оказывается не просто не зависящим от времени, а равным нулю. Ниже, когда мы будем обсуждать уравнение Лондонов, мы проведем несколько более количественное исследование взаимосвязи между идеальной проводимостью и эффектом Мейснера.



Фиг. 34.2. Теплопроводность свинца. (Из работы [11].)

При температурах, меньших T_c , нижняя кривая описывает теплопроводность образца в сверхпроводящем состоянии, а верхняя — в нормальном состоянии. Ниже T_c образец переводят в нормальное состояние, прикладывая магнитное поле. При этом предполагается, что поле не оказывает никакого другого влияния на теплопроводность.

¹⁾ См. т. 1, стр. 254.

²⁾ Это свойство используется при создании тепловых переключателей.

³⁾ По-видимому, эффективность фононного механизма теплопроводности не уменьшается, однако обычно фононы вносят не столь существенный вклад, как электроны проводимости.

⁴⁾ Металл в нормальном состоянии обладает только слабым пара- или диамагнетизмом (никакие магнитоупорядоченные металлы не являются сверхпроводниками), и магнитное поле может в него проникать.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА. КРИТИЧЕСКОЕ ПОЛЕ

Рассмотрим сверхпроводник при температуре T ниже критической температуры T_c . При включении поля H некоторая энергия тратится на создание экранирующих токов, которые приводят к обращению в нуль поля внутри сверхпроводника. Если приложенное поле достаточно велико, то образец возвращается в нормальное состояние, в котором поле проникает внутрь него, поскольку такое состояние оказывается энергетически более выгодным. Хотя ниже T_c в равном нулю поле свободная энергия нормального состояния выше, чем сверхпроводящего, это увеличение свободной энергии с избытком перекрывается уменьшением энергии магнитного поля, которое имеет место, когда исчезают экранирующие токи и поле проникает в образец.



Фиг. 34.3. Фазовая граница на плоскости $H - T$ между сверхпроводящим и нормальным состояниями сверхпроводника первого рода.

Граница определяется зависимостью $H_c(T)$.

мы — длинных, тонких цилиндров с осью, параллельной приложенному магнитному полю, — возможны два четко различающихся типа поведения.

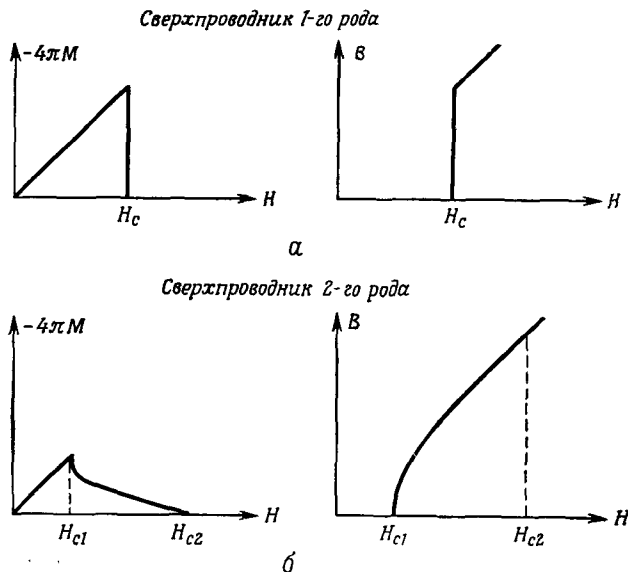
Сверхпроводники 1-го рода. При полях, меньших критического поля $H_c(T)$, которое при $T < T_c$ увеличивается при понижении T , проникновения магнитного потока не происходит; когда же поле превысит значение $H_c(T)$, весь образец возвращается в нормальное состояние и имеет место полное проникновение поля ¹⁾. Получающаяся фазовая диаграмма в плоскости $T - H$ изображена на фиг. 34.3 ²⁾. Такой способ проникновения магнитного поля часто описывают с помощью графика зависимости макроскопической (диамагнитной) намагниченности M от приложенного поля H (фиг. 34.4,а).

Сверхпроводники 2-го рода. При поле, меньшем нижнего критического значения $H_{c1}(T)$, магнитный поток не проникает в образец; когда приложенное поле превышает верхнее критическое значение $H_{c2}(T) > H_{c1}(T)$, весь образец возвращается в нормальное состояние и имеет место полное проникновение поля. Когда величина приложенного поля лежит между $H_{c1}(T)$ и $H_{c2}(T)$, происходит частичное проникновение потока, и в образце возникает довольно сложная микроскопическая структура чередующихся нормальных и сверхпроводящих областей, которая называется *смешанным состоянием* ³⁾. Кривая намагничивания, отвечающая сверхпроводимости 2-го рода, показана на фиг. 34.4,б.

¹⁾ Если не принимать во внимание эффекты, связанные с небольшим диамагнетизмом или парамагнетизмом нормальных металлов.

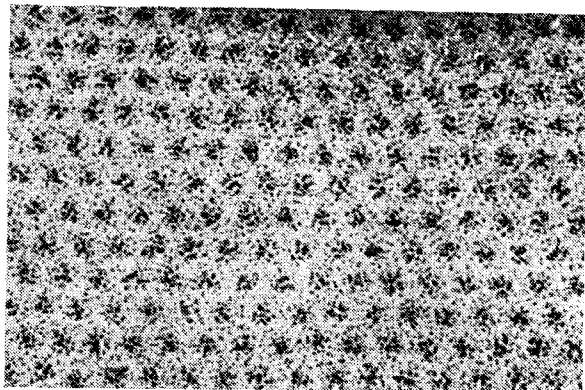
²⁾ Некоторые количественные следствия такого поведения, касающиеся термодинамики системы, исследованы в задаче 1.

³⁾ Не следует путать его с промежуточным состоянием, т. е. с конфигурацией, характерной для сверхпроводника 1-го рода, имеющего форму, более сложную, чем цилиндр с осью, параллельной полю. В такой конфигурации сверхпроводящая и нормальная фазы расслаиваются на области макроскопических размеров так, чтобы энергия магнитного поля понизилась на величину, превышающую проигрыш в свободной энергии при образовании нормальных областей.



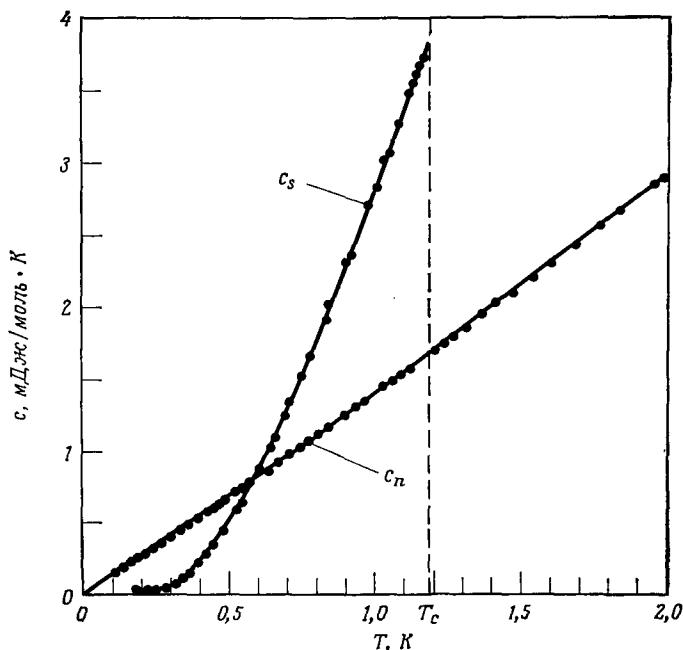
Фиг. 34.4. *a* — зависимость намагниченности от поля для сверхпроводника 1-го рода. Поле, меньшее H_c , не проникает в сверхпроводник, $B = 0$ (или $M = -H/4\pi$) (см. примечание 1 на стр. 352 относительно различия между B и H в сверхпроводнике).

б — зависимость намагниченности от поля для сверхпроводника 2-го рода. Ниже H_{c1} поведение такое же, как и у сверхпроводника 1-го рода. Между H_{c1} и H_{c2} намагниченность M плавно убывает до нуля, B плавно увеличивается до значения, равного H .



Фиг. 34.5. Треугольная решетка вихревых линий, выходящих на поверхность сверхпроводящей фольги из $\text{Pb}_{0,98}\text{In}_{0,02}$, помещенной в поле 80 Гс, направленное перпендикулярно поверхности. (Фотография любезно предоставлена Силкоксом и Доланом.) Вихри выявляются с помощью мельчайших частичек ферромагнитного порошка, концентрирующихся вблизи них. Расстояние между соседними вихрями составляет примерно 0,5 мкм.

А. А. Абрикосов предположил, и это впоследствии было экспериментально подтверждено (фиг. 34.5), что в смешанном состоянии поле частично проникает в образец в виде тонких вихревых нитей. Внутри каждой нити поле велико, и вещество не является сверхпроводником. Вне сердцевин нити вещество остается



Фиг. 34.6. Низкотемпературная теплоемкость нормального и сверхпроводящего алюминия. Из работы [12].)

Нормальная фаза при $T < T_c$ создается с помощью слабого (300 Гс) магнитного поля, которое разрушает сверхпроводящее упорядочение, но не влияет на величину теплоемкости. Температура Дебая для алюминия весьма высока, поэтому в рассматриваемом температурном интервале определяющим оказывается электронный вклад в теплоемкость (на что указывает близкий к линейному ход теплоемкости в нормальном состоянии). Величина скачка теплоемкости при температуре T_c хорошо согласуется с предсказываемым теорией результатом [см. (34.22)]; $(c_s - c_n)/c = 1,43$. Значительно ниже T_c теплоемкость c_s падает до величины, существенно меньшей c_n , что указывает на возможность существования энергетической щели.

сверхпроводящим, и поле спадает по закону, определяемому уравнением Лондонов (см. ниже). Вокруг каждой нити циркулирует вихрь тока, экранирующий поле ¹⁾.

Типичные значения критического поля в сверхпроводниках 1-го рода при температурах значительно ниже критической составляют примерно 10^2 Гс. Однако в так называемых «жестких» сверхпроводниках 2-го рода верхнее критическое поле может достигать 10^5 Гс. Благодаря этому сверхпроводники 2-го рода представляют большой практический интерес при конструировании магнитов, рассчитанных на сильные поля.

Критические поля при низких температурах для сверхпроводящих элементов приведены в табл. 34.2.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ

При низких температурах теплоемкость нормального металла имеет вид $AT + BT^3$, где линейный член обусловлен электронными возбуждениями, а кубический — колебаниями решетки. Ниже критической температуры сверхпроводящего перехода поведение теплоемкости изменяется существенным обра-

¹⁾ Термин «вихрь» часто используется для обозначения как самих нитей, так и структуры тока в окрестности каждой из них. Можно показать, что величина магнитного потока, захваченного отдельным вихрем, равна как раз одному кванту магнитного потока $hc/2e$ (см. примечание 1 на стр. 364).

зом. Если температура падает ниже T_c (в отсутствие магнитного поля), то теплоемкость сначала скачком увеличивается, а затем медленно уменьшается, пока в конце концов не доходит до значений, оказывающихся значительно ниже тех, которые можно было бы ожидать для нормального металла (фиг. 34.6). Переводя металлы с помощью магнитного поля в нормальное состояние, можно сравнить теплоемкости сверхпроводящего и нормального состояний ниже критической температуры ¹⁾. Подобное исследование показывает, что в сверхпроводящем состоянии линейный по температуре член, описывающий вклад электронов в теплоемкость, заменяется другим, который убывает при очень низких температурах гораздо быстрее: его низкотемпературное поведение определяется в основном зависимостью вида $\exp(-\Delta/k_B T)$. Такое поведение при изменении температуры характерно для системы, у которой возбужденные уровни отделены от основного состояния энергией, равной 2Δ ²⁾. Как теория [см. (34.19)], так и эксперимент (см. табл. 34.3) показывают, что энергетическая щель имеет величину порядка $k_B T_c$.

ДРУГИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ СУЩЕСТВОВАНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЩЕЛИ НОРМАЛЬНОЕ ТУННЕЛИРОВАНИЕ

Электроны проводимости в сверхпроводнике и нормальном металле, находящихся в близком контакте, т. е. разделенных только тонким слоем диэлектрика ³⁾, могут находиться в термодинамическом равновесии друг с другом. При этом электроны могут проходить через слой диэлектрика благодаря квантовомеханическому туннелированию. При термодинамическом равновесии из одного металла в другой переходит достаточное число электронов, чтобы химические потенциалы электронов в обоих металлах были одинаковыми ⁴⁾. Когда оба металла находятся в нормальном состоянии, приложенное напряжение повышает химический потенциал одного металла по сравнению с другим и через слой диэлектрика туннелирует еще некоторое число электронов. Такие «туннельные токи», наблюдаемые при контакте нормальных металлов, подчиняются закону Ома. Однако, когда один из металлов является сверхпроводником и находится при температуре значительно ниже критической, ток не наблюдается до тех пор, пока потенциал V не достигнет порогового значения $eV = \Delta$ (фиг. 34.7). Значение Δ хорошо согласуется со значением, которое получается из низкотемпературных измерений теплоемкости. Это подтверждает представление о существовании энергетической щели в плотности одноэлектронных уровней сверхпроводника. При приближении температуры к T_c пороговое напряжение уменьшается ⁵⁾, что указывает на уменьшение энергетической щели при повышении температуры.

ВЫСОКОЧАСТОТНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ

Отклик металла на электромагнитное излучение (например, при прохождении излучения через тонкие пленки или при его отражении от массивных образцов) характеризуется зависящей от частоты проводимостью. Проводимость

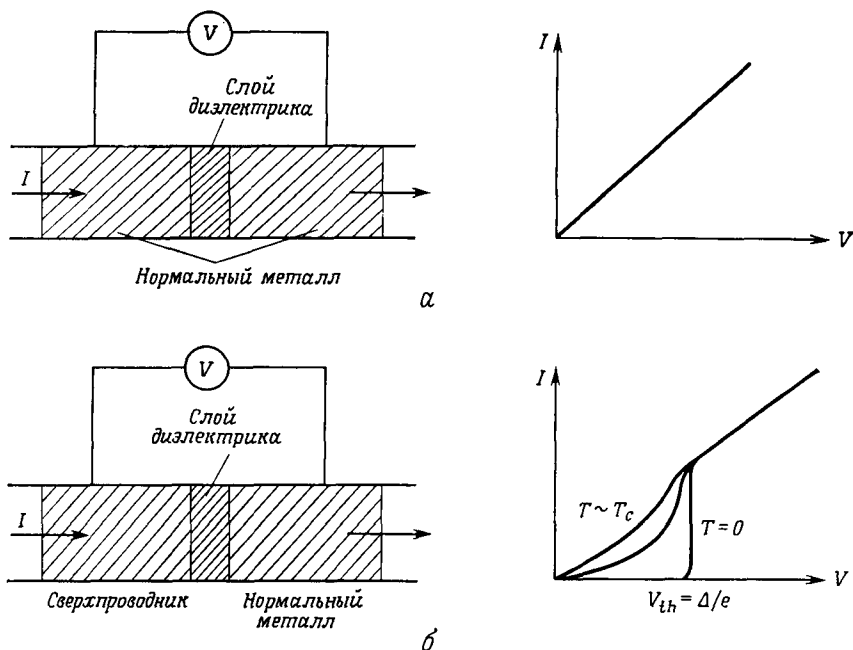
¹⁾ Теплоемкость металла в нормальном состоянии не меняется существенным образом в присутствии магнитного поля.

²⁾ См. пункт 3 на стр. 341.

³⁾ Например, тонким слоем окисла на поверхностях обоих образцов.

⁴⁾ См. т. 1, стр. 361.

⁵⁾ Порог также размывается благодаря присутствию термически возбужденных электронов, которым для туннелирования требуется меньшая энергия.



Фиг. 34.7. *a* — вольтамперная характеристика при туннелировании электронов через тонкий диэлектрический барьер между двумя металлами в нормальном состоянии.

Для малых токов и напряжений характеристика линейна.

b — вольтамперная характеристика при туннелировании электронов через тонкий диэлектрический барьер между сверхпроводником и нормальным металлом.

Вид кривой сильно зависит от температуры. При $T = 0$ имеется резкий порог, который размывается при более высоких температурах из-за теплового переброса электронов через щель в энергетическом спектре сверхпроводника. V_{th} — пороговое значение напряжения.

в свою очередь зависит от механизмов поглощения энергии электронами проводимости при данной частоте. Поскольку спектр электронных возбуждений сверхпроводника характеризуется наличием энергетической щели Δ , следует ожидать, что при частотах, малых по сравнению с Δ/\hbar , зависимость проводимости от частоты в сверхпроводнике должна существенно отличаться от соответствующей зависимости в нормальном металле, тогда как при частотах, превышающих Δ/\hbar , она будет практически одинаковой для обоих состояний. При температурах, не слишком близких к критической (см. стр. 358), частота Δ/\hbar попадает в диапазон от миллиметровых радиоволн до инфракрасной области.

При оптических частотах не наблюдаются различия в поведении сверхпроводящего и нормального металлов. Отклонения от поведения, характерного для нормального состояния, впервые появляются в инфракрасной области, и только в диапазоне миллиметровых радиоволн в частотных характеристиках полностью проявляется уменьшение поглощения энергии электронами, связанное с наличием энергетической щели.

ЗАТУХАНИЕ ЗВУКА

При распространении звуковой волны в металле ионы испытывают микроскопические смещения. Возникающее в результате электрическое поле может обеспечить передачу энергии электронам, находящимся вблизи уровня Ферми,

забирая при этом энергию у волны ¹⁾. При температуре значительно ниже T_c и при $\hbar\omega < 2\Delta$ величина затухания звуковых волн в сверхпроводнике заметно меньше, чем в нормальном металле, как и следовало ожидать.

УРАВНЕНИЕ ЛОНДОНОВ

Ф. Лондон и Г. Лондон первыми количественно исследовали тот фундаментальный факт, что магнитное поле не имеет возможности проникнуть в глубь металла, находящегося в сверхпроводящем состоянии [4, 13, 14]. В своем рассмотрении они основывались на двухжидкостной модели Гортера и Казимира ²⁾. Мы воспользуемся только одним важным положением этой модели, а именно тем, что в сверхпроводнике при температуре $T < T_c$ только часть электронов проводимости [доля которых составляет $n_s(T)/n$] может участвовать в переносе сверхпроводящего тока. Величина $n_s(T)$ носит название концентрации сверхпроводящих электронов. Она приближается к полной концентрации электронов проводимости n , когда T значительно меньше T_c , но падает до нуля, когда T стремится к T_c . При этом предполагается, что остальные электроны образуют «нормальную жидкость» с плотностью $n - n_s$, которая не может переносить ток без нормальной диссипации. Считается, что нормальный и сверхпроводящий токи текут как бы по параллельным цепям.

Поскольку сверхпроводящий ток не испытывает сопротивления, он переносит весь ток, возбужденный с помощью любого слабого нестационарного электрического поля, тогда как нормальные электроны остаются совершенно инертными. Поэтому в проведенном ниже рассмотрении мы будем пренебрегать существованием нормальных электронов.

Предположим, что внутри сверхпроводника мгновенно возникло электрическое поле. Сверхпроводящие электроны будут свободно без всякой диссипации ускоряться, их средняя скорость v_s будет удовлетворять уравнению ³⁾

$$m \frac{dv_s}{dt} = -eE. \quad (34.1)$$

Поскольку плотность тока, переносимого сверхпроводящими электронами, равна $j = -ev_s n_s$, уравнение (34.1) можно записать в виде

$$\frac{d}{dt} j = \frac{n_s e^2}{m} E. \quad (34.2)$$

Заметим, что при бесконечно большом времени релаксации τ фурье-преобразование уравнения (34.2) дает обычную зависящую от частоты проводимость (1.29) электронного газа с плотностью n_s в модели Друде:

$$\begin{aligned} j(\omega) &= \sigma(\omega) E(\omega), \\ \sigma(\omega) &= i \frac{n_s e^2}{m\omega}. \end{aligned} \quad (34.3)$$

Подстановка уравнения (34.2) в закон электромагнитной индукции Фарадея

$$\nabla \times E = -\frac{1}{c} \frac{\partial B}{\partial t} \quad (34.4)$$

¹⁾ См. стр. 275—277.

²⁾ Двухжидкостная модель используется также при описании сверхтекучего гелия-4: эта модель рассмотрена в обоих томах книги Ф. Лондона [4, 15].

³⁾ В этой главе мы пренебрегаем эффектами, связанными с зонной структурой, и считаем, что поведение электронов описывается динамическими законами, характерными для свободных частиц.

приводит к следующему соотношению между плотностью тока и магнитным полем:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \mathbf{j} + \frac{n_s e^2}{mc} \mathbf{B}) = 0. \quad (34.5)$$

Это соотношение совместно с уравнением Максвелла ¹⁾

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} \quad (34.6)$$

определяет магнитные поля и плотности тока, которые могут существовать в идеальном проводнике.

Заметим, в частности, что любое статическое поле \mathbf{B} определяет, согласно уравнению (34.6), статическую плотность тока \mathbf{j} . Поскольку любые не зависящие от времени \mathbf{B} и \mathbf{j} являются тривиальными решениями уравнения (34.5), эти два уравнения совместны при произвольном значении статического магнитного поля. Такой результат противоречит наблюдаемому поведению сверхпроводников, внутрь которых не проникает никакое поле. Ф. Лондон и Г. Лондон обнаружили, что такое характерное для сверхпроводников поведение может быть описано, если выбрать из полного набора решений (34.5) такие, которые удовлетворяют следующему уравнению, называемому уравнением Лондонов ²⁾:

$$\nabla \times \mathbf{j} = -\frac{n_s e^2}{mc} \mathbf{B}. \quad (34.7)$$

Из уравнения (34.5), описывающего любую среду, которая проводит электрический ток без диссипации, следует, что выражение $\nabla \times \mathbf{j} + (n_s e^2 / mc) \mathbf{B}$ не зависит от времени. Уравнение Лондонов, характеризующее именно специфику сверхпроводников и отличающее их от «идеальных проводников», накладывает дополнительно более жесткое условие — требует обращения этого не зависящего от времени выражения в нуль.

¹⁾ Мы считаем, что всякие изменения во времени протекают столь медленно, что токами смещения можно пренебречь. Мы также полагаем, что в уравнение (34.6) входит поле \mathbf{B} , а не \mathbf{H} , поскольку \mathbf{j} представляет собой средний *микроскопический* ток, текущий по сверхпроводнику. Поле \mathbf{H} возникло бы, если бы мы представили \mathbf{j} через эффективную намагниченность, удовлетворяющую равенству $\nabla \times \mathbf{M} = \mathbf{j}/c$, и определили бы \mathbf{H} обычным образом — как $\mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi \mathbf{M}$. В этом случае вместо (34.6) мы бы имели уравнение $\nabla \times \mathbf{H} = 0$. Если использовать приведенные выше определения \mathbf{H} и \mathbf{M} , то эти уравнения совершенно эквивалентны нашим.

²⁾ Это соотношение локальное, т. е. ток в точке \mathbf{r} определяется полем в той же точке. Пипард показал, что в более общем случае ток в точке \mathbf{r} должен определяться полем в некоторой ее окрестности и связан с ним соотношением

$$\nabla \times \mathbf{j}(\mathbf{r}) = - \int d\mathbf{r}' K(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{B}(\mathbf{r}'),$$

где ядро $K(\mathbf{r})$ имеет заметную величину, только если r меньше ξ_0 . Величина ξ_0 представляет собой одну из нескольких фундаментальных длин, характеризующих сверхпроводник, причем все они, к сожалению, имеют одно и то же название «длина когерентности». В чистых материалах при температурах значительно ниже критической все эти длины когерентности одинаковы, но вблизи T_c или в материалах с малой длиной свободного пробега, обусловленной примесями, «длины когерентности» могут быть разными в зависимости от контекста. Нам не придется иметь дело с этой путаницей в понятии длины когерентности, поскольку мы ограничимся обсуждением его смысла только в случае чистых материалов при низких температурах, когда все длины когерентности совпадают друг с другом. Оказывается, что в подобных случаях различие между сверхпроводниками 1-го и 2-го рода определяется отношением длины когерентности к лондоновской глубине проникновения Λ [см. (34.9)]. Если длина когерентности велика по сравнению с Λ , мы имеем сверхпроводник 1-го рода, если мала — 2-го рода.

Смысл замены уравнения (34.5) уравнением Лондонов, налагающим более жесткие ограничения, заключается в том, что из уравнения Лондонов непосредственно следует существование эффекта Мейснера¹⁾. Из уравнений (34.6) и (34.7) получаем

$$\begin{aligned}\nabla^2 \mathbf{B} &= \frac{4\pi n_s e^2}{mc^2} \mathbf{B}, \\ \nabla^2 \mathbf{j} &= \frac{4\pi n_s e^2}{mc^2} \mathbf{j}.\end{aligned}\quad (34.8)$$

Эти уравнения в свою очередь показывают, что токи и магнитные поля в сверхпроводниках могут существовать только в приповерхностном слое толщиной Λ , где величина Λ , называемая лондоновской глубиной проникновения, дается выражением²⁾

$$\Lambda = \left(\frac{mc^2}{4\pi n_s e^2} \right)^{1/2} = 41,9 \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{n}{n_s} \right)^{1/2} \text{ \AA}. \quad (34.9)$$

Итак, из уравнения Лондонов следует эффект Мейснера, а также конкретная картина поверхностных токов, которые экранируют приложенное поле. Эти токи текут в приповерхностном слое толщиной 10^2 — 10^3 Å (эта оценка справедлива значительно ниже T_c , а вблизи T_c , где величина n_s близка к нулю, толщина слоя может быть значительно больше). Внутри того же слоя поле постепенно спадает до нуля. Эти предсказания подтверждаются тем фактом, что поле не полностью проникает в сверхпроводящие пленки, толщина которых равна или даже меньше глубины проникновения Λ .

МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ. КАЧЕСТВЕННЫЕ ЧЕРТЫ

Микроскопическая теория сверхпроводимости была построена Бардином, Купером и Шриффером в 1957 г.³⁾ В обзоре общего характера, подобном нашему, нет возможности развить формализм, необходимый для адекватного описания их теории, а можно только рассмотреть на качественном уровне физические принципы, лежащие в основе теории, а также ее основные результаты.

Исходным пунктом служит наличие эффективного притяжения между электронами вблизи поверхности Ферми. Хотя прямое электростатическое взаимодействие приводит к отталкиванию, может оказаться, что за счет движения ионов кулоновское взаимодействие будет «переэкранированным» и возникнет результирующее притяжение между электронами⁴⁾. Мы описывали эту возможность в гл. 26, где в рамках простейшей модели было получено, что если допустить движение ионов, связанное с движением электронов, то это приведет к эффективному притяжению между электронами с волновыми векторами \mathbf{k} и \mathbf{k}' ,

¹⁾ Как мы увидим ниже, уравнения Лондонов — следствие некоторых черт микроскопического электронного упорядочения.

²⁾ Рассмотрим, например, случай полубесконечного сверхпроводника, занимающего полупространство $x > 0$. Тогда из уравнений (34.8) следует, что имеющие физический смысл решения экспоненциально убывают:

$$B(x) = B(0) \exp(-x/\Lambda).$$

Случаи с другой геометрией исследованы в задаче 2.

³⁾ См. статью [16]. Эта теория обычно называется теорией БКШ (BCS).

⁴⁾ Прямое указание на роль движения ионов при возникновении сверхпроводимости дает *изотопический эффект*. Критические температуры отличаются у разных изотопов данного металлического элемента, причем часто (но не всегда) они меняются обратно пропорционально корню квадратному из массы иона. Наличие какой-то зависимости от массы иона показывает, что ионы не могут играть чисто статическую роль, а важна их динамика.

имеющему вид ¹⁾

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{4\pi e^2}{q^2 + k_0^2} \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_q^2}, \quad (34.10)$$

где $\hbar\omega$ — разность между энергиями электронов, k_0 — волновой вектор Томаса — Ферми (17.50), q — разность волновых векторов электронов, а ω_q — частота фонона с волновым вектором q .

Поэтому экранирование за счет движения ионов может привести к эффективному притяжению между электронами с достаточно близкими значениями энергии (грубо говоря, их энергии должны отличаться на величину, не превышающую типичную энергию фононов, равную $\hbar\omega_D$). Это притяжение ²⁾ лежит в основе теории сверхпроводимости.

Если допустить, что электроны, энергии которых отличаются на величину порядка $\hbar\omega_D$, могут испытывать эффективное притяжение, то возникает возможность образования связанных пар таких электронов ³⁾. Представляется весьма сомнительным, что такая возможность осуществится, поскольку для образования связанной пары в трехмерном случае сила взаимодействия частиц должна превышать некое минимальное значение, а весьма слабое эффективное притяжение вряд ли может удовлетворять этому условию. Однако Купер [17] показал, что такая неправдоподобная на первый взгляд возможность может реализоваться благодаря влиянию на взаимодействующую пару остальных $N - 2$ электронов, которое обусловлено принципом Паули.

Купер рассмотрел задачу о двух электронах, притяжении между которыми было бы слишком слабым для образования связанного состояния, если изолировать их от других электронов. Он, однако, показал, что при наличии ферми-сферы ⁴⁾ принцип Паули приводит к радикальному изменению двухэлектронной задачи, и связанное состояние существует уже независимо от того, каким бы слабым ни было притяжение. Вычисления, проведенные Купером, показали, что для образования пары эффективное взаимодействие не обязательно должно превышать некоторое минимальное значение. Кроме того, они позволили понять, почему температура сверхпроводящего перехода столь мала по сравнению с остальными характеристическими температурами твердого тела. Это следует из куперовского решения, приводящего к значению энергии связи, которое в случае слабого притяжения значительно меньше потенциальной энергии притяжения.

Рассмотрение Купера относится к отдельной паре электронов в присутствии дополнительных электронов, подчиняющихся распределению Ферми. В теории Бардина, Купера и Шриффера делается существенный шаг вперед, заключающийся в том, что строится основное состояние, в котором *все* электроны

¹⁾ См. стр. 144—145. То обстоятельство, что такое притяжение возможно и может служить источником сверхпроводимости, впервые подчеркнуто Фрелихом.

²⁾ Любой другой механизм, приводящий к эффективному притяжению между электронами вблизи поверхности Ферми, также привел бы к сверхпроводимости при достаточно низких температурах. Однако в металлах ни в одном случае не было с достоверностью установлено существование сверхпроводимости, обусловленной другими механизмами.

³⁾ Вообще говоря, можно было бы исследовать возможность образования связанного состояния n электронов, однако благодаря слабому взаимодействию и принципу Паули случай $n = 2$ оказывается наиболее предпочтительным.

⁴⁾ Роль распределения Ферми, описывающего вырождение всех электронов, кроме двух, проявляется только в том, что оно запрещает двум избранным электронам занимать любые уровни с волновыми векторами, меньшими k_F . Следовательно, расчет Купера был по сути дела двухэлектронным, однако рассмотрение было ограничено состояниями, построенными из одноэлектронных уровней, представляющих собой плоские волны с волновыми векторами, не меньшими k_F . См. задачу 4.

образуют связанные пары. Такая модель является гораздо более общей, чем модель Купера, поскольку каждый электрон играет теперь двойную роль. Во-первых, в силу принципа Паули он обеспечивает необходимое ограничение на разрешенные значения волновых векторов, что дает возможность другим электронам образовывать связанные пары, несмотря на слабость притяжения. Во-вторых, сам этот электрон входит в состав одной из связанных пар.

В приближении БКШ волновая функция основного состояния электронов может быть описана следующим образом. Сгруппируем N электронов проводимости в $N/2$ пар ¹⁾ и допустим, что каждая пара описывается волновой функцией связанного состояния $\phi(\mathbf{r}s, \mathbf{r}'s')$, где \mathbf{r} — координата электрона, а s — его спиновое квантовое число. Затем рассмотрим N -электронную волновую функцию, являющуюся просто произведением $N/2$ *идентичных* двухэлектронных волновых функций указанного типа:

$$\Psi(\mathbf{r}_1s_1, \dots, \mathbf{r}_Ns_N) = \phi(\mathbf{r}_1s_1, \mathbf{r}_2s_2) \dots \phi(\mathbf{r}_{N-1}s_{N-1}, \mathbf{r}_Ns_N). \quad (34.11)$$

Эта волновая функция описывает состояние, в котором все электроны связаны в пары, т. е. образуют совокупность тождественных двухэлектронных состояний. Однако она не обладает симметрией требуемой принципом Паули. Чтобы построить состояние, которое меняет знак при перестановке пространственных и спиновых координат любых двух электронов, нам необходимо антисимметризовать состояние (34.11). Это приводит к основному состоянию в теории БКШ ²⁾:

$$\Psi_{\text{BCS}} = \mathcal{A}\Psi. \quad (34.12)$$

Может показаться удивительным, что состояние (34.12) удовлетворяет принципу Паули, хотя все входящие в него парные волновые функции ϕ идентичны. Действительно, если бы мы построили состояние, аналогичное (34.11), как произведение N идентичных *одноэлектронных* уровней, то оно после антисимметризации обратилось бы в нуль. Фундаментальное требование антисимметрии означает, что ни один из одноэлектронных уровней не может быть двукратно занят, если состояние построено из антисимметризованных произведений одноэлектронных уровней. Однако требование антисимметрии не приводит к соответствующему ограничению на заполнение двухэлектронных уровней в состояниях, которые являются антисимметризованными произведениями двухэлектронных уровней ³⁾.

Можно показать, что если состояние (34.12) взять в качестве пробного для оценки энергии основного состояния с помощью вариационного принципа, то при сколь угодно слабом притяжении между электронами оптимальный выбор ϕ должен привести к меньшей энергии, чем выбранные наилучшим образом слэтеровские детерминанты (т. е. наилучшие пробные функции в приближении независимых электронов).

¹⁾ Для макроскопической системы лишний электрон (если N нечетно) не играет роли.

²⁾ Действие оператора антисимметризации \mathcal{A} сводится к тому, что к функции, на которую он действует, просто добавляется $N! - 1$ других функций, получаемых с помощью всех возможных перестановок аргументов, причем эти функции умножаются на $+1$ или -1 в зависимости от того, является ли данная перестановка результатом четного или нечетного числа парных перестановок.

³⁾ Именно поэтому пара фермионов может вести себя с точки зрения статистики как бозон. Действительно, если бы энергия связи каждой пары была бы столь велика, что размеры пары оказались бы меньше среднего расстояния между частицами r_s , то в основном состоянии имелось бы $N/2$ бозонов, сконденсированных на одном и том же двухэлектронном уровне. Однако, как мы увидим ниже, размеры куперовской пары велики по сравнению с r_s , и было бы неправильным рассматривать куперовские пары как независимые бозоны.

В теории БКШ парные волновые функции ϕ считаются синглетными ¹⁾, т. е. электроны в паре имеют противоположные спины, а орбитальная часть волновой функции $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ симметрична. Если считать состояние пары трансляционно-инвариантным (пренебрегая возможными осложнениями, обусловленными периодическим потенциалом решетки), т. е. принять, что $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ имеет вид $\chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, то можно записать

$$\chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \chi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} \quad (34.13)$$

Следовательно, χ можно рассматривать как суперпозицию произведений одноэлектронных уровней, в каждом слагаемом которой электроны с одинаковыми, но противоположно направленными спинами спарены ²⁾.

Один из результатов вариационного расчета Ψ_{BCS} заключается в том, что характерный пространственный размер ξ_0 волновой функции пары ³⁾ очень велик по сравнению с расстоянием r_s между электронами. Грубую оценку величины ξ_0 можно провести следующим образом. Парная волновая функция $\phi(\mathbf{r})$, по-видимому, представляет собой суперпозицию одноэлектронных уровней с энергиями, лежащими в области порядка Δ вблизи ϵ_F , поскольку, как показывают туннельные эксперименты, вне этой области энергий плотность одноэлектронных уровней имеет почти такой же вид, как и в нормальном металле. Поэтому разброс импульсов одноэлектронных уровней, участвующих в образовании пар, задается условием

$$\Delta = \delta\epsilon = \delta\left(\frac{p^2}{2m}\right) = \left(\frac{p_F}{m}\right) \delta p \approx v_F \delta p. \quad (34.14)$$

Таким образом, характерный пространственный размер функции $\phi(\mathbf{r})$ имеет следующий порядок величины:

$$\xi_0 \sim \frac{\hbar}{\delta p} \sim \frac{\hbar v_F}{\Delta} \sim \frac{1}{k_F} \frac{\epsilon_F}{\Delta}. \quad (34.15)$$

Поскольку величина ϵ_F обычно в 10^3 — 10^4 раз превышает Δ , а k_F имеет порядок 10^8 см^{-1} , типичное значение ξ_0 равно 10^3 \AA .

Следовательно, внутри области, занимаемой любой парой, окажутся центры многих (миллионов или даже более) пар. Эта черта сверхпроводящего состояния крайне важна. Пары нельзя представлять в виде независимых частиц, — они замысловатым образом переплетены в пространстве, что весьма существенно для стабильности состояния.

¹⁾ Если бы парные состояния были триплетными (спин 1), то это привело бы к наличию характерных магнитных свойств, которые в действительности не наблюдаются. Однако триплетное спаривание наблюдалось в жидком гелии-3 — вырожденной ферми-жидкости, которая во многих отношениях напоминает электронный газ в металлах. См., например, [18].

²⁾ Это свойство основного состояния часто подчеркивают, и делается утверждение, что электроны с противоположно направленными спинами и волновыми векторами связываются в пары. Это утверждение не более (и не менее) строгое, чем то, согласно которому в любом трансляционно-инвариантном связанном состоянии двух тождественных частиц эти частицы имеют равные по величине и противоположно направленные импульсы; в последнем утверждении делается правильный акцент на том факте, что полный импульс связанной пары равен нулю, но отвлекается внимание от другого факта, что это состояние является суперпозицией подобных пар, поэтому локализовано в пространстве относительных координат (в отличие от отдельного произведения плоских волн).

³⁾ В чистых сверхпроводниках при температурах значительно ниже T_c размер ξ_0 совпадает с длиной когерентности, определенной в примечании 2 на стр. 352. Поэтому она обозначается тем же символом.

Выше мы дали краткое описание наиболее важных черт основного состояния электронов в сверхпроводнике. Для описания возбужденных состояний или же термодинамических и кинетических свойств сверхпроводника необходимо пользоваться более сложным формализмом. Мы не будем рассматривать его здесь и подчеркнем только, что физическая картина, на которой он основан, также отвечает системе спаренных электронов. В неравновесных состояниях в такой системе парные состояния могут быть более сложными. При отличной от нуля температуре часть пар оказывается термически диссоциированной и концентрация сверхпроводящих электронов n_s определяется долей оставшихся пар. Более того, из-за сложной самосогласованной природы спаривания тепловая диссоциация пар приводит к температурной зависимости характерных параметров тех пар, которые остались связанными (например, пространственных размеров их волновых функций). При увеличении T до значений, превышающих T_c , все пары оказываются диссоциированными, а основное состояние сверхпроводника постепенно превращается в основное состояние нормального металла, описываемое приближением независимых электронов.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ МИКРОСКОПИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

В простейшей форме теории БКШ делаются два чрезвычайно грубых допущения относительно вида основного гамильтониана, описывающего электроны проводимости.

1. При рассмотрении электронов проводимости используется приближение свободных электронов; эффекты, связанные с наличием зонной структуры, не учитываются.

2. Эффективное притяжение между электронами вблизи поверхности Ферми, имеющее довольно сложный вид (34.10)¹⁾, упрощается и заменяется эффективным притяжением V . Матричный элемент V между одним двухэлектронным состоянием, описываемым волновыми векторами \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 , и другим состоянием, описываемым векторами \mathbf{k}_3 и \mathbf{k}_4 , выбирается в объеме Ω в виде

$$\langle \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 | V | \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4 \rangle = -\frac{V_0}{\Omega}, \quad \text{когда} \quad \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4, \\ |\mathcal{E}(\mathbf{k}_i) - \mathcal{E}_F| < \hbar\omega, \quad i = 1, \dots, 4, \quad (34.16) \\ = 0 \quad \text{во всех остальных случаях.}$$

Ограничение, накладываемое на волновые векторы, должно выполняться для любого трансляционно-инвариантного потенциала, важное же свойство взаимодействия (34.16) заключается в том, что притяжение возникает только в том случае, когда все четыре электронные энергии попадают в область шириной $\hbar\omega$ (обычно порядка $\hbar\omega_D$) вблизи энергии Ферми.

Выражение (34.16) весьма упрощенно описывает реально существующее эффективное притяжение, так что к результатам, зависящим от его конкретного вида, не следует относиться с слишком большим доверием. К счастью, теория приводит к ряду соотношений, которые не зависят от феноменологических пара-

¹⁾ Не следует забывать, что даже выражение (34.10) дает сравнительно грубое описание полного динамического взаимодействия между электронами, обусловленного фононами. В так называемых сверхпроводниках с сильной связью (см. ниже) даже выражение (34.10) оказывается неадекватным.

метров V_0 и $\hbar\omega$. Такие соотношения довольно хорошо выполняются для широкого класса сверхпроводников. Правда, имеется несколько достойных внимания исключений (такие, как свинец и ртуть). Однако даже эти исключения, называемые «сверхпроводниками с сильной связью», были довольно убедительным образом включены в рамки более широкой теории БКШ при отказе от упрощений, используемых в приближенном выражении (34.16), описывающем взаимодействие между электронами, а также от других излишне упрощенных представлений о фоновых эффектах ¹⁾.

Исходя из модельного гамильтониана (34.16), можно в рамках теории БКШ получить следующие ниже результаты, касающиеся равновесных свойств сверхпроводников.

КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА

В нулевом магнитном поле сверхпроводящее упорядочение возникает при критической температуре, определяемой соотношением

$$k_B T_c = 1,13 \hbar \omega e^{-1/N_0 V_0}, \quad (34.17)$$

где N_0 — плотность электронных уровней, отвечающих одному из направлений спина, в нормальном металле ²⁾, а ω и V_0 — параметры модельного гамильтониана (34.16).

Из-за экспоненциального вида зависимости эффективное взаимодействие V_0 нельзя определить достаточно точно. В силу этого мы не можем провести вполне надежные расчеты значений критической температуры, исходя из соотношения (34.17). Однако эта же экспоненциальная зависимость объясняет низкие значения критических температур (которые обычно на 2—3 порядка ниже дебаевской температуры). Действительно, хотя $\hbar\omega$ имеет порядок $k_B \Theta_D$, сильная зависимость от $N_0 V_0$ приводит к тому, что всему интервалу наблюдаемых значений критической температуры соответствует изменение $N_0 V_0$ от 0,1 до 0,5, т. е. изменение $V_0 n$ в пределах ³⁾ от $0,1 \mathcal{E}_F$ до $0,5 \mathcal{E}_F$. Заметим также, что вне зависимости от того, насколько слабо взаимодействие V_0 , теория предсказывает существование перехода, хотя температура перехода (34.17) может быть исчезающе малой.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЩЕЛЬ

Для энергетической щели при нулевой температуре получается формула, аналогичная (34.17):

$$\Delta(0) = 2 \hbar \omega e^{-1/N_0 V_0}. \quad (34.18)$$

Беря отношение величин (34.18) и (34.17), получаем фундаментальную формулу, не зависящую от феноменологических параметров:

$$\frac{\Delta(0)}{k_B T_c} = 1,76. \quad (34.19)$$

¹⁾ В теории сверхпроводников с сильной связью рассматривают полную электрон-фононную систему, не пытаясь с самого начала исключить фононы за счет введения эффективного взаимодействия вида (34.16) или даже (34.10). В результате взаимодействие между электронами оказывается более сложным и носит уже не мгновенный, а запаздывающий характер. Кроме того, электрон-фононное рассеяние может сильно ограничить времена жизни электронов на одноэлектронных уровнях, находящихся внутри энергетического интервала шириной $\hbar\omega_D$ вокруг энергии Ферми. Тогда картина, основанная на существовании хорошо определенных одноэлектронных уровней, из которых формируются пары, также должна претерпеть изменения.

²⁾ Величина N_0 равна просто $g(\mathcal{E}_F)/2$. Такое обозначение для плотности уровней широко используется в литературе по сверхпроводимости.

³⁾ Величина N_0 имеет порядок n/\mathcal{E}_F . См. (2.65).

Этот результат оказывается справедливым с точностью примерно до 10% для большого числа сверхпроводников (табл. 34.3). Те же сверхпроводники, к кото-

Таблица 34.3

Измеренные значения отношения ^{a)} $2\Delta(0)/k_B T_c$

Элемент	$2\Delta(0)/k_B T_c$
Al	3,4
Cd	3,2
Hg (α)	4,6
In	3,6
Nb	3,8
Pb	4,3
Sn	3,5
Ta	3,6
Tl	3,6
V	3,4
Zn	3,2

^{a)} Величина $\Delta(0)$ определяется из туннельных экспериментов. Отметим, что в теории БКШ это отношение равно 3,53. Точность большинства приведенных в таблице значений лежит в пределах ± 0.1 . Данные взяты из статьи Мерсева и Шварца в книге [2].

рым он неприменим (например, в случае свинца и ртути, где расхождение составляет около 30%), обнаруживают носящие систематический характер отклонения и от других предсказаний упрощенной теории. Однако при использовании более сложных методов теории сверхпроводников с сильной связью данные для таких веществ также можно привести в неплохое соответствие с теоретическими предсказаниями.

Элементарная теория предсказывает также, что вблизи критической температуры (в нулевом поле) энергетическая щель изменяется в соответствии с универсальным законом ¹⁾:

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} = 1,74 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2}, \quad T \approx T_c. \quad (34.20)$$

КРИТИЧЕСКОЕ ПОЛЕ

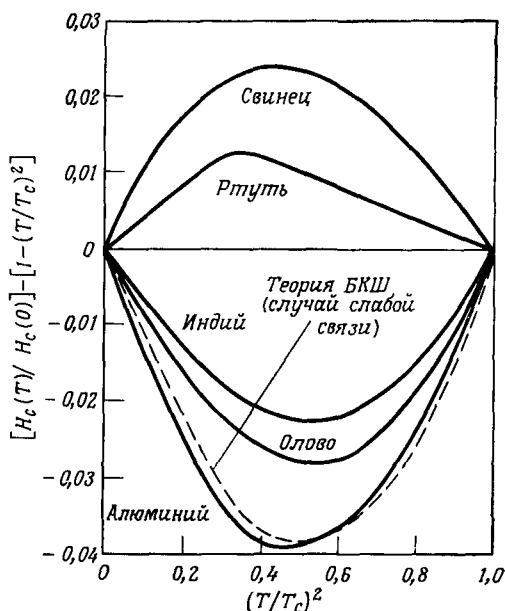
Результаты элементарной теории БКШ для $H_c(T)$ часто выражают через отклонения от эмпирического закона ²⁾:

$$\frac{H_c(T)}{H_c(0)} \approx 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2. \quad (34.21)$$

¹⁾ Выражение (34.20) представляет собой характерный результат теории молекулярного поля [например, согласно предсказаниям теории молекулярного поля, спонтанная намагниченность обращается в нуль по закону $(T_c - T)^{1/2}$; см. гл. 33, задача 6]. Известно, что в ферромагнетиках теория молекулярного поля оказывается несправедливой при температурах, достаточно близких к критической. По-видимому, она несправедлива также и в сверхпроводнике достаточно близко от T_c , однако имеются соображения, говорящие в пользу того, что область, внутри которой несправедлива теория молекулярного поля, чрезвычайно узка [обычно $(T_c - T)/T_c \lesssim 10^{-3}$]. Сверхпроводники представляют собой редкий пример системы, где фазовый переход хорошо описывается теорией молекулярного поля достаточно близко к критической точке.

²⁾ Результаты теории БКШ снова можно привести к форме, не зависящей от параметров. При низких температурах $H_c(T)/H_c(0) \approx 1 - 1,06 (T/T_c)^2$, тогда как вблизи T_c имеем $H_c(T)/H_c(0) = 1,74 [1 - (T/T_c)]$.

На фиг. 34.8 показана величина $[H_c(T)/H_c(0)] - [1 - (T/T_c)^2]$ для нескольких сверхпроводников вместе с кривой, рассчитанной по теории БКШ. Во всех



Фиг. 34.8. Отклонения от грубого эмпирического соотношения $H_c(T)/H_c(0) \approx 1 - (T/T_c)^2$, полученные экспериментально для некоторых металлов и предсказываемые простой теорией БКШ. (Из работы [19].)

Несоответствие между результатами простой теории БКШ и экспериментом выражено наиболее заметно в случае сверхпроводников с «сильной связью» — свинца и ртути.

случаях отклонения малы, но следует отметить, что сверхпроводники с сильной связью — свинец и ртуть — в гораздо большей степени выпадают из общей закономерности.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Элементарная теория БКШ предсказывает скачок теплоемкости при температуре, равной критической (в нулевом поле). Величину скачка можно представить в виде, не зависящем от параметров модельного гамильтониана (34.16)¹⁾:

$$\frac{c_s - c_n}{c_n} \Big|_{T_c} = 1,43. \quad (34.22)$$

Этот результат довольно хорошо (с точностью до 10%) согласуется с экспериментом; исключение составляют сверхпроводники с сильной связью (табл. 34.4).

Электронную теплоемкость при низких температурах можно записать в форме, не зависящей от параметров модельного гамильтониана:

$$\frac{c_s}{\gamma T_c} = 1,34 \left(\frac{\Delta(0)}{T} \right)^{3/2} e^{-\Delta(0)/T}; \quad (34.23)$$

¹⁾ Наличие скачка теплоемкости при температуре T_c — также результат, характерный для теории молекулярного поля. По-видимому, при температурах, очень близких к T_c , может наблюдаться расходимость теплоемкости.

Таблица 34.4

Измеренные значения отношения ^{a)} $[(c_s - c_n)/c_n]_{T_c}$

Элемент	$\left[\frac{c_s - c_n}{c_n} \right]_{T_c}$
Al	1,4
Cd	1,4
Ga	1,4
Hg	2,4
In	1,7
La (г.п.у.)	1,5
Nb	1,9
Pb	2,7
Sn	1,6
Ta	1,6
Tl	1,5
V	1,5
Zn	1,3

^{a)} Согласно простой теории БКШ $[(c_s - c_n)/c_n]_{T_c} = 1,43$.

Данные взяты из статьи Мерсева и Шварца в книге [2].

здесь γ — коэффициент при линейном члене в температурной зависимости теплоемкости металла в нормальном состоянии [см. (2.80)]. Обратите внимание на экспоненциальный характер изменения теплоемкости; масштаб изменения определяется шириной энергетической щели $\Delta(0)$.

МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ И ЭФФЕКТ МЕЙСНЕРА

Если на металл, находящийся в равновесии, действует магнитное поле, то в нем существуют токи. Такие ответственные за диамагнетизм токи возникают всегда независимо от того, является ли металл нормальным или сверхпроводящим, однако токи в сверхпроводнике имеют гораздо большую величину. В модели свободных электронов ток определяется с точностью до первого порядка по полю уравнением вида ¹⁾

$$\nabla \times \mathbf{j}(\mathbf{r}) = - \int d\mathbf{r}' K(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{B}(\mathbf{r}'). \quad (34.24)$$

Если ядро $K(\mathbf{r})$ удовлетворяет условию

$$\int d\mathbf{r} K(\mathbf{r}) = K_0 \neq 0, \quad (34.25)$$

то в случае магнитных полей, медленно меняющихся на расстояниях порядка характерной области изменения $K(\mathbf{r})$, уравнение (34.24) сводится к уравнению

$$\nabla \times \mathbf{j}(\mathbf{r}) = -K_0 \mathbf{B}(\mathbf{r}), \quad (34.26)$$

т. е. к уравнению Лондонов (34.7), где n_s определяется выражением

$$n_s = \frac{mc}{e^2} K_0. \quad (34.27)$$

¹⁾ Ядро K в уравнении (34.24) совпадает с ядром, упоминавшимся в примечании 2 на стр. 352.

Поскольку из уравнения Лондонов следует наличие эффекта Мейснера, то ясно, что в нормальных металлах постоянная K_0 должна быть равна нулю. Чтобы показать, что теория БКШ приводит к эффекту Мейснера, вычисляют с помощью теории возмущений ядро $K(r)$ в отличном от нуля поле и непосредственно убеждаются, что $K_0 \neq 0$.

Конкретный расчет, показывающий, что $K_0 \neq 0$, представляет собой весьма сложный пример применения теории БКШ. Однако Ф. Лондон и Г. Лондон одновременно с выводом своего уравнения предложили и интуитивное объяснение. Последнее можно сделать несколько более убедительным, используя феноменологическую теорию В. Л. Гинзбурга и Л. Д. Ландау [20], которая, хотя и была предложена за семь лет до теории БКШ, допускает довольно естественное описание микроскопической теории с помощью некоторых фундаментальных представлений.

ТЕОРИЯ ГИНЗБУРГА — ЛАНДАУ

Гинзбург и Ландау предположили, что сверхпроводящее состояние может быть охарактеризовано комплексным параметром порядка $\psi(r)$, который обращается в нуль выше T_c и величина которого определяет степень сверхпроводящего порядка в точке g при температурах ниже T_c ¹⁾. С точки зрения теории БКШ параметр порядка можно рассматривать как одночастичную волновую функцию, описывающую положение центра масс куперовской пары. Поскольку все куперовские пары находятся в одном и том же двухэлектронном состоянии, одной волновой функции достаточно. Так как параметр порядка не зависит от относительных координат двух электронов в паре, описание сверхпроводника с помощью $\psi(r)$ имеет смысл только при рассмотрении тех свойств, которые мало меняются на расстояниях²⁾ порядка размера пары.

В основном состоянии сверхпроводника состояние каждой пары трансляционно-инвариантно и не зависит от координаты центра масс, т. е. параметр порядка представляет собой константу. Когда в образце текут токи или он помещен в магнитное поле, возникает интересная структура параметра порядка. Фундаментальное предположение теории Гинзбурга — Ландау касается тока, существующего в сверхпроводнике, характеризуемом параметром порядка $\psi(r)$, в присутствии магнитного поля, задаваемого векторным потенциалом $A(r)$. Предположение Гинзбурга — Ландау заключается в том, что этот ток определяется обычной квантовомеханической формулой для тока, обусловленного частицами с зарядом $-2e$ и массой $2m$ (т. е. самими куперовскими парами), описываемыми волновой функцией $\psi(r)$, т. е.

$$j = -\frac{e}{2m} \left[\psi^* \left\{ \left(\frac{\hbar}{i} \nabla + \frac{2e}{c} A \right) \psi \right\} + \left\{ \left(\frac{\hbar}{i} \nabla + \frac{2e}{c} A \right) \psi \right\}^* \psi \right] \quad (34.28)$$

¹⁾ Иногда полезно иметь в виду аналогию с гейзенберговским ферромагнетиком, где в качестве параметра порядка можно рассматривать среднее значение спина в данной точке, $s(r)$. Выше T_c величина $s(r)$ обращается в нуль, а ниже T_c она определяет локальное значение спонтанной намагниченности. В основном состоянии $s(r)$ не зависит от g (и соответственно в однородном сверхпроводнике без тока $\psi(r)$ — константа). Однако в ферромагнетике можно рассматривать и более сложные конфигурации, в которых, например, под действием внешнего поля намагниченность имеет разное направление на противоположных концах образца. Зависящая от координаты спиновая плотность $s(r)$ может быть также полезной при изучении характерных черт доменной структуры. Аналогично зависящая от координаты волновая функция $\psi(r)$ используется для исследования токонесящих конфигураций сверхпроводника.

²⁾ Значительно ниже T_c это расстояние совпадает с длиной когерентности ξ_0 , введенной на стр. 356.

Уравнение Лондонов (34.7) получается из (34.28), если, кроме того, допустить, что изменение параметра порядка $\psi = |\psi| e^{i\phi}$ в пространстве определяется главным образом его фазой ϕ , а не его модулем $|\psi|$. Поскольку модуль параметра порядка служит мерой сверхпроводящего упорядочения, это допущение ограничивает рассмотрение теми возмущениями, при которых не происходит существенного изменения концентрации куперовских пар по сравнению с ее значением, отвечающим однородному термодинамически равновесному состоянию. Это должно иметь место в тех случаях, когда пары могут перемещаться, но не могут накапливаться или уничтожаться¹⁾.

Если справедливо подобное допущение, то выражение (34.28) упрощается и принимает вид

$$\mathbf{j} = - \left[\frac{2e^2}{mc} \mathbf{A} + \frac{e\hbar}{m} \nabla \phi \right] |\psi|^2. \quad (34.29)$$

Поскольку ротор любого градиента обращается в нуль, а $|\psi|^2$ является, в сущности, постоянной величиной, мы сразу же получим уравнение Лондонов (34.7), отождествив плотность сверхпроводящей компоненты n_s с $2|\psi|^2$, что вполне разумно, если интерпретировать ψ как волновую функцию, характеризующую частицы с зарядом $2e$.

КВАНТОВАНИЕ ПОТОКА

Из уравнения (34.29) можно получить еще более интересное следствие, чем уравнение Лондонов. Рассмотрим сверхпроводник в форме кольца (фиг. 34.9). Проинтегрируем уравнение (34.29) по контуру, лежащему в глубине сверхпроводящего материала и проходящему вокруг отверстия в кольце. Поскольку заметные токи могут протекать только вблизи поверхности сверхпроводника, получаем

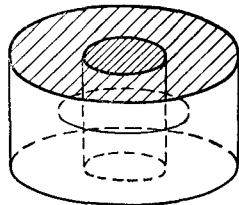
$$0 = \oint \mathbf{j} \cdot d\mathbf{l} = \oint \left(\frac{2e^2}{mc} \mathbf{A} + \frac{e\hbar}{m} \nabla \phi \right) \cdot d\mathbf{l}. \quad (34.30)$$

Согласно теореме Стокса,

$$\oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \int \nabla \times \mathbf{A} \cdot d\mathbf{S} = \int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = \Phi, \quad (34.31)$$

где Φ — поток, проходящий через кольцо²⁾. Кроме того, поскольку параметр порядка — однозначная величина, его фаза при обходе кольца должна изменяться на $2\pi n$, где n — целое число:

$$\oint \nabla \phi \cdot d\mathbf{l} = \Delta \phi = 2\pi n. \quad (34.32)$$



Фиг. 34.9. Кольцо из сверхпроводящего материала, в котором показан проходящий в глубине сверхпроводника контур, охватывающий отверстие.

¹⁾ В более общем случае, когда параметр сверхпроводящего порядка испытывает существенные изменения в пространстве, для одновременного определения как тока, так и ψ необходимо использовать совместно с (34.28) второе уравнение Гинзбурга — Ландау. Второе уравнение связывает скорость пространственного изменения параметра порядка с векторным потенциалом и имеет сходство (до некоторой степени обманчивое) с одночастичным уравнением Шредингера. Использование полной системы уравнений Гинзбурга — Ландау существенно, например, при описании вихрей в сверхпроводниках 2-го рода, поскольку в сердцевине вихря величина параметра порядка быстро падает до нуля; в результате возникает область, в которой имеется заметный магнитный поток.

²⁾ Поскольку магнитное поле не может проникать в глубь сверхпроводящего материала, поток, проходящий через кольцо, не зависит от выбора контура, пока этот контур находится в глубине материала.

Объединяя эти результаты, мы заключаем, что магнитный поток, проходящий через кольцо, должен быть квантован, т. е.

$$|\Phi| = \frac{nhc}{2e} = n\Phi_0. \quad (34.33)$$

Величина $\Phi_0 = hc/2e = 2,0679 \cdot 10^{-7}$ Гс·см² называется флюксоном или квантом потока. Квантование потока наблюдалось; оно является наиболее убедительным свидетельством справедливости описания сверхпроводника с помощью комплексного параметра порядка ¹⁾.

МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ И НЕЗАТУХАЮЩИЕ ТОКИ

Именно то свойство, благодаря которому сверхпроводники получили свое наименование, труднее всего поддается описанию в рамках микроскопической теории. Можно сказать, что идеальная проводимость обусловлена эффектом Мейснера, так как для того, чтобы в равновесном случае полностью экранировать макроскопическое магнитное поле, в образце должны существовать незатухающие макроскопические токи. Действительно, непосредственный микроскопический вывод существования назатухающих токов имеет некоторое сходство с выводом эффекта Мейснера. Вычисляют с точностью до линейных членов ток, обусловленный электрическим полем, и показывают, что в выражении для проводимости, зависящей от частоты, имеется член вида (34.3), отвечающий электронному газу без диссипации. Для этого достаточно доказать, что ²⁾

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \omega \operatorname{Im} \sigma(\omega) \neq 0. \quad (34.34)$$

Величина не равной нулю константы определяет по аналогии с (34.3) концентрацию сверхпроводящих электронов n_s .

Доказать справедливость условия (34.34) гораздо труднее, чем сделать то же самое для условия (34.25), относящегося к эффекту Мейснера, поскольку в этом случае существенное значение имеет учет эффектов рассеяния. Если бы рассеяния не существовало, то условие (34.34) выполнялось бы для любого металла, но даже в отсутствие рассеяния вычисление диамагнитной восприимчивости нормального металла не приводит к эффекту Мейснера. Тем не менее соответствующий расчет был проделан ³⁾; при этом оказалось, что значение n_s , полученное из выражения для проводимости при низких частотах, согласуется с найденным при рассмотрении эффекта Мейснера. Расчет, к сожалению, носит весьма формальный характер и не дает возможности качественно объяснить тот примечательный факт, что ни один из известных механизмов рассеяния не приводит к уменьшению тока, однажды возбужденного в сверхпроводящем металле. Качественное объяснение этого факта можно, по крайней мере частично, получить с помощью следующих рассуждений ⁴⁾.

¹⁾ См. работы [21, 22]. Теория Гинзбурга — Ландау также предсказывает (и эксперимент это подтверждает), что каждый вихрь в сверхпроводнике 2-го рода несет один квант магнитного потока.

²⁾ Выражение (34.34) по своей структуре несколько напоминает условие существования эффекта Мейснера (34.25): интеграл по всему пространству от ядра K равен в пределе $k = 0$ его пространственному фурье-образу. В обоих случаях необходимо показать, что некоторая функция, описывающая отклик системы на электромагнитное поле, не обращается в нуль в соответствующем пределе — или больших длин волн, или малых частот.

³⁾ См., например, книгу [7].

⁴⁾ Для объяснения; указанного факта предлагались разнообразные «качественные» рассуждения, многие из которых были совсем ошибочными. Существует, например, рассмотрение (основанное на старом доказательстве, предложенном Ландау для объяснения сверхтекучести He⁴), пытающееся связать незатухающие токи с фактом существования щели в спектре одноэлектронных возбуждений. Однако оно просто объясняет, почему одноэлек-

Предположим, что мы возбуждаем ток в металле с помощью электрического поля, затем выключаем поле и изучаем затухание тока. В нормальном металле ток может уменьшаться за счет отдельных электронов, т. е. в процессе рассеяния полный импульс электронной системы уменьшается в результате ряда столкновений отдельных электронов с примесями, фононами, дефектами и т. д. При этом каждое столкновение в среднем способствует возвращению распределения по импульсам к его равновесному виду, что соответствует обращению полного тока в нуль. Когда ток возникает в сверхпроводнике, все куперовские пары движутся совместно, причем единое двухэлектронное состояние, описывающее каждую из пар, есть состояние с отличным от нуля импульсом центра масс ¹⁾. Можно было бы ожидать, что такой ток будет уменьшаться за счет столкновений отдельных пар в полной аналогии со столкновениями отдельных электронов в нормальном металле, при которых импульс центра масс некоторых пар возвращается к нулевому значению. Однако такое предположение упускает из виду взаимозависимость между парами, имеющую весьма тонкий характер ²⁾. Существенным условием стабильности пары является факт существования всех остальных пар, описываемых точно такими же волновыми функциями. Поэтому нельзя изменить волновые функции отдельных пар, не разрушив полностью состояния со спаренными электронами, а это потребовало бы огромных затрат свободной энергии.

Условия, при которых исчезновение сверхпроводящего тока не требует столь больших энергетических затрат, зависят, вообще говоря, от геометрии образца; обычно оказывается необходимым, чтобы спаривание разрушалось в некоторой части образца, имеющей макроскопические размеры ³⁾. Такие процессы возможны, но они соответствуют столь большому проигрышу в свободной энергии, что время существования сверхпроводящего тока оказывается практически неограниченным ⁴⁾.

СВЕРХПРОВОДЯЩЕЕ ТУННЕЛИРОВАНИЕ. ЭФФЕКТЫ ДЖОЗЕФСОНА

Мы описали (стр. 349) туннелирование отдельных электронов из сверхпроводящего в нормальный металл через тонкий диэлектрический барьер и показали, как по результатам измерений туннельного тока можно получить инфор-

тронные возбуждения не могут приводить к ослаблению тока, но оставляет открытой возможность затухания тока за счет рассеяния пар. Приводимые нами рассуждения встречаются в литературе в различных видоизмененных формах; в них используются понятия «жесткости волновой функции», «недиагонального дальнего порядка», «когерентности фазы на больших расстояниях».

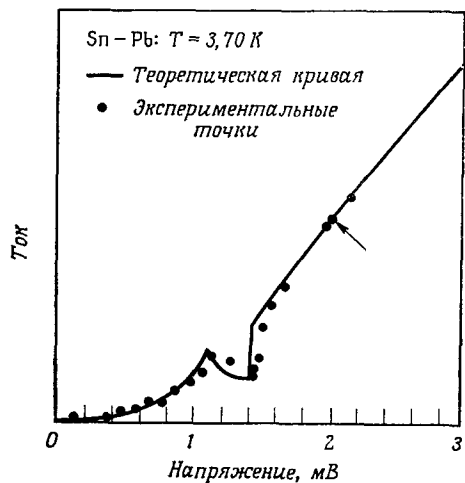
¹⁾ Исходя из представления о спаренных электронах, которые все находятся в одном и том же квантовом состоянии, можно получить очень хорошее описание сверхпроводящего тока. Подтверждением этого может служить отсутствие термоэлектрических эффектов в сверхпроводнике (см. стр. 344). Если бы ток в сверхпроводнике, как и в нормальном металле, представлял собой течение неупорядоченных электронов, то он сопровождался бы тепловым потоком (эффект Пельтье).

²⁾ Напомним (см. стр. 356), что внутри области, занимаемой данной парой, находятся центры миллионов других пар.

³⁾ Хотя бы для того, чтобы «выпустить» магнитные силовые линии тока, запертые внутри образца. — *Прим. ред.*

⁴⁾ Таким образом, состояния со сверхпроводящим током являются в принципе метастабильными. При соответствующей геометрии (т. е. для образцов, размеры которых малы в одном или нескольких пространственных направлениях) флуктуации, вызывающие разрушение сверхпроводящего тока, не должны быть невероятно большими, так что удастся наблюдать затухание «незатухающего тока». Очень интересная микроскопическая картина подобных процессов содержится в статье [23].

мадию о плотности одноэлектронных уровней в сверхпроводнике. Можно также провести измерения туннельного тока, когда оба металла являются сверхпроводниками. Результаты удается хорошо объяснить, если предположить, что в обоих металлах вид плотности одноэлектронных состояний описывается теорией БКШ (фиг. 34.10). В 1962 г. Джозефсон ⁴⁾ предсказал, что кроме этого нормального туннелирования отдельных электронов должна существовать другая составляющая туннельного тока, которая обусловлена спаренными электронами. Если барьер имеет не слишком большую толщину, то пары могут не разрушаясь пересекать область контакта между двумя сверхпроводниками.



Фиг. 34.10. Нормальный туннельный ток между двумя сверхпроводниками (оловом и свинцом). (Из работы [25].)

Сплошная кривая соответствует результатам теории БКШ. Стрелкой отмечена точка, по которой определены параметры теоретической кривой.

Из этого результата непосредственно следует, что сверхпроводящий ток, обусловленный парами, может течь через контакт в отсутствие приложенного электрического поля (стационарный эффект Джозефсона). Поскольку два сверхпроводника довольно слабо связаны между собой (т. е. поскольку спаренным электронам необходимо пересечь щель, заполненную несверхпроводящим материалом), типичные значения токов, текущих через туннельный переход, значительно меньше типичных критических токов в каждом из сверхпроводников.

Джозефсон предсказал ряд других эффектов, предполагив, что сверхпроводящее упорядочение по обе стороны от контакта может быть описано с помощью одного и того же параметра порядка $\psi(\mathbf{r})$. Он показал, что туннельный ток определяется изменением фазы параметра порядка в области контакта. Помимо этого, используя свойство калибровочной инвариантности для нахождения связи между фазой параметра порядка и значением векторного потенциала, он смог показать, что величина туннельного тока очень чувствительна к наличию любого магнитного поля в области перехода. Конкретно говоря, туннельный ток в присутствии магнитного поля должен иметь вид

$$I = I_0 \frac{\sin \pi \Phi / \Phi_0}{\pi \Phi / \Phi_0}, \quad (34.35)$$

где Φ — полный магнитный поток в туннельном контакте, Φ_0 — квант потока, равный $hc/2e$, а величина I_0 зависит от температуры и структуры контакта, но не зависит от магнитного поля. Такие эффекты были впоследствии обнаружены (фиг. 34.11). Это послужило еще одним убедительным подтверждением фундаментальной роли параметра порядка для описания сверхпроводящего состояния. Кроме того, таким путем была доказана реальная осуществимость очень красивого приложения теории, указанного Джозефсоном ²⁾.

С помощью аналогичных соображений Джозефсону удалось также предсказать, что если приложить к подобному контакту постоянное электрическое

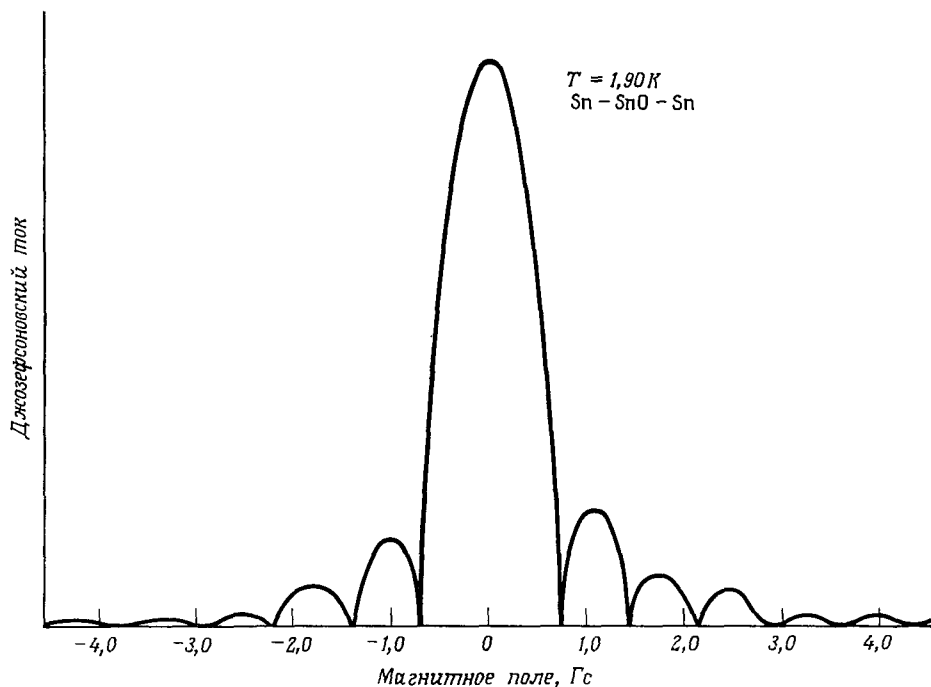
¹⁾ См. статью Джозефсона [24], а также статьи Джозефсона и Мерсеро в книге [2].

²⁾ Величина кванта потока крайне мала, благодаря чему указанный эффект положен в основу чрезвычайно чувствительного метода измерения напряженности магнитного поля

напряжение, то величина сверхпроводящего тока будет осциллировать с частотой

$$\omega_J = \frac{2eV}{\hbar} \quad (34.36)$$

(нестационарный эффект Джозефсона). Этот замечательный результат, показывающий, что постоянное электрическое поле может вызвать переменный ток,



Фиг. 34.11. Джозефсоновский туннельный ток в контакте Sn — SnO — Sn в зависимости от величины магнитного поля. (Из статьи Мерсеро в книге [2].)

не только подтвержден экспериментально, но и положен в основу чрезвычайно точного метода измерения напряжения, а также величины фундаментальной константы e/\hbar [26].

Весьма удачно, что данная книга заканчивается именно этим схематичным и, к величайшему нашему сожалению, очень неполным обзором сверхпроводимости. Плодотворные и весьма оригинальные теории, как микроскопические, так и феноменологические, которые были успешно созданы за последние два десятилетия для объяснения явления сверхпроводимости, показывают, что современная теория твердого тела имеет здоровую основу и обещает успехи в будущем. Несмотря на новизну, а иногда и на предельную сложность концепций, на которой основана теория сверхпроводимости, нельзя забывать, что она покоится на обширном фундаменте, включающем в себя почти все основные области теории твердого тела, которые мы рассматривали в предыдущих главах. Ни в одной из других областей два фундаментальных направления физики твердого тела — динамика электронов и теория колебаний ионной решетки — не переплетаются так сильно и не приводят к столь эффектным следствиям.

ЗАДАЧИ

1. Термодинамика сверхпроводящего состояния

Равновесное состояние сверхпроводника в однородном магнитном поле определяется заданием температуры T и магнитного поля H . (Предполагается, что давление P фиксировано и что сверхпроводник представляет собой длинный цилиндр с осью, параллельной полю, поэтому эффекты размагничивания несущественны.) Термодинамическое равенство удобно записать через термодинамический потенциал Гиббса G ,

$$dG = -S dT - \mathfrak{M} dH, \quad (34.37)$$

где S — энтропия, а \mathfrak{M} — полный магнитный момент ($\mathfrak{M} = MV$, где M — намагниченность). Фазовой границей между сверхпроводящим и нормальным состояниями в $H - T$ -плоскости служит кривая температурной зависимости критического поля, $H_c(T)$ (см. фиг. 34.3).

а) Используя тот факт, что G меняется непрерывно при переходе через фазовую границу, выведите следующую формулу:

$$\frac{dH_c(T)}{dT} = \frac{S_n - S_s}{\mathfrak{M}_s - \mathfrak{M}_n} \quad (34.38)$$

(где индексами s и n отмечены величины, относящиеся соответственно к сверхпроводящей и нормальной фазам).

б) Используя тот факт, что сверхпроводящему состоянию отвечает идеальный диамагнетизм ($B = 0$), в то время как в нормальном состоянии диамагнитная восприимчивость пренебрежимо мала ($M \approx 0$), покажите с помощью формулы (34.38), что скачок энтропии при переходе через фазовую границу равен

$$S_n - S_s = -\frac{V}{4\pi} H_c \frac{dH_c}{dT}, \quad (34.39)$$

и, следовательно, скрытая теплота фазового перехода в присутствии магнитного поля равна

$$Q = -TV \frac{H_c}{4\pi} \frac{dH_c}{dT}. \quad (34.40)$$

в) Покажите, что если переход происходит в отсутствие поля (т. е. в критической точке), то существует скачок теплоемкости, определяемый формулой

$$(c_p)_n - (c_p)_s = -\frac{T}{4\pi} \left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2. \quad (34.41)$$

2. Уравнение Лондонов для сверхпроводящей пластины

Рассмотрим бесконечную сверхпроводящую пластину, ограниченную двумя плоскостями, перпендикулярными оси y и пересекающими ее в точках $y = \pm d$. Пусть однородное магнитное поле величиной H_0 направлено вдоль оси z .

а) Используя в качестве граничного условия непрерывность тангенциальной компоненты \mathbf{B} на поверхности, получите из уравнения Лондонов (34.7) и уравнения Максвелла (34.6), что внутри сверхпроводника

$$\mathbf{B} = B(y) \hat{\mathbf{z}}, \quad B(y) = H_0 \frac{\text{ch}(y/\Lambda)}{\text{ch}(d/\Lambda)}. \quad (34.42)$$

б) Покажите, что плотность тока, обеспечивающего диамагнетизм в равновесном случае, равна

$$\mathbf{j} = j(y) \hat{\mathbf{x}}, \quad j(y) = \frac{c}{4\pi\Lambda} H_0 \frac{\text{sh}(y/\Lambda)}{\text{ch}(d/\Lambda)}.$$

в) Намагниченность в некоторой точке внутри пластины равна $\mathbf{M}(y) = (\mathbf{B}(y) - H_0)/4\pi$. Покажите, что средняя намагниченность (усредненная по толщине пластины) равна

$$\bar{M} = -\frac{H_0}{4\pi} \left(1 - \frac{\Lambda}{d} \text{th} \frac{d}{\Lambda} \right), \quad (34.43)$$

и найдите выражение для восприимчивости в предельных случаях толстой ($d \gg \Lambda$) и тонкой ($d \ll \Lambda$) пластин.

3. Критический ток в цилиндрической проволоке

Ток, равный I (А), течет по цилиндрической сверхпроводящей проволоке радиусом r (см). Покажите, что, если поле, создаваемое током вне проволоки в непосредственной близости от ее поверхности, достигает значения H_c (Гс), то

$$I = 5rH_c. \quad (34.44)$$

4. Задача Бунера

Рассмотрим пару электронов в синглетном состоянии, описываемую симметричной пространственной волновой функцией

$$\phi(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \chi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \quad (34.45)$$

В импульсном представлении уравнение Шредингера имеет вид

$$\left(E - 2\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) \chi(\mathbf{k}) = \int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \chi(\mathbf{k}'). \quad (34.46)$$

Предположим, что два электрона взаимодействуют в присутствии вырожденного электронного газа, существование которого ощущается только благодаря принципу Паули, т. е. электронные уровни с $k < k_F$ являются запрещенными для каждого из двух электронов, и это приводит к условию

$$\chi(\mathbf{k}) = 0, \quad k < k_F. \quad (34.47)$$

Пусть взаимодействие между электронами пары (соответствующее их притяжению) имеет следующий простой вид [см. (34.16)]:

$$V(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) \equiv -V, \quad \mathcal{E}_F \leq \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} \leq \mathcal{E}_F + \hbar\omega \quad \text{при } i=1, 2, \quad (34.48)$$

= 0 в остальных случаях.

Будем искать решения уравнения Шредингера (34.46), отвечающие связанным состояниям и удовлетворяющие условию (34.47). Поскольку мы рассматриваем только одноэлектронные уровни, которые в отсутствие притяжения имеют энергии, превышающие $2\mathcal{E}_F$, связанное состояние имеет энергию E , меньшую $2\mathcal{E}_F$, а энергия связи равна

$$\Delta = 2\mathcal{E}_F - E. \quad (34.49)$$

а) Покажите, что связанное состояние существует, если

$$1 = V \int_{\mathcal{E}_F}^{\mathcal{E}_F + \hbar\omega} \frac{N(\mathcal{E}) d\mathcal{E}}{2\mathcal{E} - E}, \quad (34.50)$$

где $N(\mathcal{E})$ — плотность одноэлектронных уровней, отвечающих данному спину.

б) Покажите, что уравнение (34.50) имеет решение с $E < 2\mathcal{E}_F$ при сколь угодно малом V , если $N(\mathcal{E}_F) \neq 0$. (Отметим решающую роль, которую играет принцип Паули: если бы нижняя граница энергии соответствовала не значению \mathcal{E}_F , а нулю, то, поскольку $N(0) = 0$, не существовало бы решения при сколь угодно малом взаимодействии.)

в) Предполагая, что $N(\mathcal{E})$ практически не отличается от $N(\mathcal{E}_F)$ в области $\mathcal{E}_F < \mathcal{E} < \mathcal{E}_F + \hbar\omega$, покажите, что энергия связи дается выражением

$$\Delta = 2\hbar\omega \frac{e^{-2/N(\mathcal{E}_F)V}}{1 - e^{-2/N(\mathcal{E}_F)V}}, \quad (34.51)$$

или в пределе слабой связи

$$\Delta = 2\hbar\omega e^{-2/N(\mathcal{E}_F)V}. \quad (34.52)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Roberts B. W., Progr. Cryog., 4, 161 (1964).
2. Superconductivity, ed. Parks R. D., Dekker, New York, 1969.
3. Lynton E. A., Superconductivity, Wiley, New York, 1969. (Имеется перевод: Ликтон Э. Сверхпроводимость.—М.: Мир, 1971.)
4. London F., Superfluids, vol. 1, Wiley, New York, 1954.

5. *Shoenberg D.*, Superconductivity, Cambridge, 1962. (Имеется перевод: *Шенберг Д.* Сверхпроводимость.— М.: ИЛ, 1955.)
6. *Schrieffer J. R.*, Superconductivity, W. A. Benjamin, New York, 1964. (Имеется перевод: *Шриффер Дж.* Теория сверхпроводимости.— М.: Наука, 1970.)
7. *Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е.* Методы квантовой теории поля в статистической физике.— М.: Физматгиз, 1962.
8. *Rickayzen G.*, Theory of Superconductivity, Interscience, New York, 1965.
9. *de Gennes P. G.*, Superconductivity in Metals and Alloys, W. A. Benjamin, New York, 1966. (Имеется перевод: *Де Жен П.* Сверхпроводимость металлов и сплавов.— М.: Мир, 1968.)
10. Handbook of Chemistry and Physics, 55th ed., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, 1974—1975.
11. *Watson J. H. P., Graham G. M.*, Can. J. Phys., **41**, 1738 (1963).
12. *Phillips N. E.*, Phys. Rev., **114**, 676 (1959).
13. *London F., London H.*, Proc. Roy. Soc., **A149**, 71 (1935).
14. *London F., London H.*, Physica, **2**, 341 (1935).
15. *London F.*, Superfluids, vol. 2, Wiley, New York, 1954.
16. *Bardeen J., Cooper L. N., Schrieffer J. R.*, Phys. Rev., **108**, 1175 (1957).
17. *Cooper L. N.*, Phys. Rev., **104**, 1189 (1956).
18. Nobel Symposium 24, Collective Properties of Physical Systems, eds. Lundqvist B., Lundqvist S., Academic Press, New York, 1973, pp. 84—120.
19. *Swihart J. C. et al.*, Phys. Rev. Lett., **14**, 106 (1965).
20. *Гинзбург В. Л., Ландау Л. Д.*, ЖЭТФ, 1950, т. 20, с. 1064.
21. *Deaver B. S., Fairbank W. M.*, Phys. Rev. Lett., **7**, 43 (1961).
22. *Doll R., Näbauer M.*, Phys. Rev. Lett., **7**, 51 (1961).
23. *Ambegaokar V., Langer J. S.*, Phys. Rev., **164**, 498 (1967).
24. *Josephson B. D.*, Phys. Lett., **1**, 251 (1962).
25. *Shapiro S. et al.*, IBM J. Res. Develop., **6**, 34 (1962).
26. *Parker W. H. et al.*, Phys. Rev., **177**, 639 (1969).
- 27*. *Коэн М., Глэдстоун Г., Йенсен М., Шриффер Дж.*, Сверхпроводимость полупроводников и переходных металлов.— М.: Мир, 1972.

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ГАРМОНИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА

Рассмотрим сначала квантовую теорию отдельного (одномерного) гармонического осциллятора, описываемого гамильтонианом

$$h = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2. \quad (\text{М.1})$$

Структура этого гамильтониана упрощается, если ввести оператор уничтожения

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} q + i \sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}} p, \quad (\text{М.2})$$

а также сопряженный ему оператор рождения

$$a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} q - i \sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}} p. \quad (\text{М.3})$$

Из канонических коммутационных соотношений $[q, p] = i\hbar$ следует, что

$$[a, a^\dagger] = 1. \quad (\text{М.4})$$

Если выразить гамильтониан через операторы a и a^\dagger , а не через q и p , то он приобретает следующий простой вид:

$$h = \hbar \omega (a^\dagger a + 1/2). \quad (\text{М.5})$$

Нетрудно показать ¹⁾, что коммутационные соотношения (М.4) приводят к собственным значениям гамильтониана (М.5), имеющим вид $(n + 1/2) \hbar \omega$, где $n = 0, 1, 2, \dots$. Если $|0\rangle$ — основное состояние гамильтониана h , то n -кратно возбужденное состояние $|n\rangle$ дается выражением

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |0\rangle. \quad (\text{М.6})$$

При этом $|n\rangle$ удовлетворяет следующим соотношениям:

$$a^\dagger a |n\rangle = n |n\rangle, \quad h |n\rangle = (n + 1/2) \hbar \omega |n\rangle. \quad (\text{М.7})$$

Матричные элементы операторов a и a^\dagger для этой полной системы состояний имеют вид

$$\begin{aligned} \langle n' | a | n \rangle &= 0, & n' \neq n - 1, \\ \langle n - 1 | a | n \rangle &= \sqrt{n}, \\ \langle n' | a^\dagger | n \rangle &= \langle n | a | n' \rangle. \end{aligned} \quad (\text{М.8})$$

Все эти результаты непосредственно следуют из соотношений (М.4) и (М.5).

¹⁾ См., например, книгу [1].

Гармонический кристалл описывается аналогичным образом. В этом случае гамильтониан задается формулой (23.2) ¹⁾. Пусть $\omega_s(\mathbf{k})$ и $\varepsilon_s(\mathbf{k})$ представляют собой соответственно частоту и вектор поляризации классической нормальной моды колебаний с поляризацией s и волновым вектором \mathbf{k} (см. стр. 67). По аналогии с (М.2) определим теперь ²⁾ оператор уничтожения фононов

$$a_{\mathbf{k}s} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \varepsilon_s(\mathbf{k}) \left[\sqrt{\frac{M\omega_s(\mathbf{k})}{2\hbar}} \mathbf{u}(\mathbf{R}) + i \sqrt{\frac{1}{2\hbar M\omega_s(\mathbf{k})}} \mathbf{P}(\mathbf{R}) \right] \quad (\text{М.9})$$

и сопряженный ему оператор рождения фононов

$$a_{\mathbf{k}s}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \varepsilon_s(\mathbf{k}) \left[\sqrt{\frac{M\omega_s(\mathbf{k})}{2\hbar}} \mathbf{u}(\mathbf{R}) - i \sqrt{\frac{1}{2\hbar M\omega_s(\mathbf{k})}} \mathbf{P}(\mathbf{R}) \right]. \quad (\text{М.10})$$

Используя канонические коммутационные соотношения

$$\begin{aligned} [u_\mu(\mathbf{R}), P_\nu(\mathbf{R}')] &= i\hbar \delta_{\mu\nu} \delta_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'}, \\ [u_\mu(\mathbf{R}), u_\nu(\mathbf{R}')] &= [P_\mu(\mathbf{R}), P_\nu(\mathbf{R}')] = 0, \end{aligned} \quad (\text{М.11})$$

тождество ³⁾

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = \begin{cases} 0, & \text{если } \mathbf{k} \text{ не является вектором обратной решетки,} \\ N, & \text{если } \mathbf{k} \text{ — вектор обратной решетки,} \end{cases} \quad (\text{М.12})$$

и ортонормированность векторов поляризации [см. формулу (22.61)], можно получить коммутационные соотношения, аналогичные (М.4):

$$\begin{aligned} [a_{\mathbf{k}s}, a_{\mathbf{k}'s'}^\dagger] &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{ss'}, \\ [a_{\mathbf{k}s}, a_{\mathbf{k}'s'}] &= [a_{\mathbf{k}s}^\dagger, a_{\mathbf{k}'s'}^\dagger] = 0. \end{aligned} \quad (\text{М.13})$$

Запишем выражения, обратные (М.9), и выразим, таким образом, исходные координаты и импульсы через $a_{\mathbf{k}s}$ и $a_{\mathbf{k}s}^\dagger$:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(\mathbf{R}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}s} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{k})}} (a_{\mathbf{k}s} + a_{-\mathbf{k}s}^\dagger) \varepsilon_s(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}, \\ \mathbf{P}(\mathbf{R}) &= \frac{-i}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}s} \sqrt{\frac{\hbar M\omega_s(\mathbf{k})}{2}} (a_{\mathbf{k}s} - a_{-\mathbf{k}s}^\dagger) \varepsilon_s(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}. \end{aligned} \quad (\text{М.14})$$

В справедливости равенств (М.14) можно убедиться, подставив в них выражения для операторов рождения и уничтожения (М.9) и (М.10) и воспользовавшись при этом соотношениями полноты, которые выполняются для любой полной системы действительных ортогональных векторов,

$$\sum_{s=1}^3 [\varepsilon_s(\mathbf{k})]_\mu [\varepsilon_s(\mathbf{k})]_\nu = \delta_{\mu\nu}, \quad (\text{М.15})$$

¹⁾ Мы проводим рассмотрение только для монокристаллической решетки Бравэ, но указываем ниже, как можно обобщить полученные результаты на случай решетки с полиатомным базисом.

²⁾ Если $\omega_s(\mathbf{k}) = 0$, это определение теряет смысл. Подобная проблема возникает только для трех из N нормальных мод (для акустических мод с $\mathbf{k} = 0$), и обычно ее можно не принимать во внимание. Это обстоятельство отражает тот факт, что три степени свободы, отвечающие перемещению кристалла как целого, не могут рассматриваться как колебательные степени свободы. Только в тех задачах, где требуется рассматривать перемещение кристалла как целого или нужно знать полный импульс кристалла, необходимо корректно учитывать также и эти степени свободы. Дальнейшее обсуждение затронутой проблемы имеется в приложении Н.

³⁾ См. т. 1, приложение Е.

а также тождеством¹⁾

$$\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = 0, \quad \mathbf{R} \neq 0. \quad (\text{М.16})$$

Мы можем выразить гамильтониан гармонического кристалла через новые осцилляторные переменные, подставив (М.14) в (23.2). Если использовать тождество (М.16) и ортонормированность векторов поляризации, отвечающих данному \mathbf{k} , то можно показать, что кинетическая энергия дается выражением

$$\frac{1}{2M} \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{P}^2(\mathbf{R}) = \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}s} \hbar \omega_s(\mathbf{k}) (a_{\mathbf{k}s} - a_{-\mathbf{k}s}^\dagger) (a_{\mathbf{k}s}^\dagger - a_{-\mathbf{k}s}). \quad (\text{М.17})$$

Потенциальную энергию можно записать аналогичным образом, учитывая тот факт, что векторы поляризации являются собственными векторами динамической матрицы $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ [см. (22.57)]:

$$U = \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}s} \hbar \omega_s(\mathbf{k}) (a_{\mathbf{k}s} + a_{-\mathbf{k}s}^\dagger) (a_{-\mathbf{k}s} + a_{\mathbf{k}s}^\dagger). \quad (\text{М.18})$$

Объединяя выражения (М.17) и (М.18), получаем

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}s} \hbar \omega_s(\mathbf{k}) (a_{\mathbf{k}s} a_{\mathbf{k}s}^\dagger + a_{\mathbf{k}s}^\dagger a_{\mathbf{k}s}) \quad (\text{М.19})$$

или, используя коммутационные соотношения (М.13),

$$H = \sum_{\mathbf{k}s} \hbar \omega_s(\mathbf{k}) \left(a_{\mathbf{k}s}^\dagger a_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2} \right). \quad (\text{М.20})$$

Таким образом, гамильтониан H представляет собой не что иное, как сумму $3N$ независимых осцилляторных гамильтонианов (по одному на каждое значение волнового вектора и поляризации). Когда гамильтониан распадается на сумму коммутирующих между собой частичных гамильтонианов, его собственные состояния представляют собой просто всевозможные произведения собственных состояний таких частичных гамильтонианов, а соответствующие собственные значения являются суммами собственных значений различных частичных гамильтонианов. Поэтому мы можем задать собственное состояние гамильтониана H с помощью набора $3N$ квантовых чисел $n_{\mathbf{k}s}$, по одному на каждый из $3N$ независимых осцилляторных гамильтонианов $\hbar \omega_s(\mathbf{k}) (a_{\mathbf{k}s}^\dagger a_{\mathbf{k}s} + 1/2)$. Энергия подобного состояния есть просто

$$E = \sum_{\mathbf{k}s} \left(n_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\mathbf{k}). \quad (\text{М.21})$$

Для многих приложений (аналогичных рассмотренным в гл. 23) необходимо знать только вид (М.21) собственных значений гамильтониана H . Однако в задачах, касающихся взаимодействия колебаний решетки с внешним излучением или друг с другом (т. е. в задачах, где существенную роль играют ангармонические члены), соотношения (М.14) оказываются чрезвычайно полезными, так как несмотря на то, что физические взаимодействия довольно просто выражаются через \mathbf{u} и \mathbf{P} , именно для операторов a и a^\dagger легко найти матричные элементы, отвечающие стационарным состояниям гармонического кристалла.

Аналогичный метод используется для преобразования гамильтониана в случае решетки с полиатомным базисом. Мы приведем здесь только окончательный результат.

¹⁾ Можно также воспользоваться тем обстоятельством, что в моноатомной решетке Браве $\omega_s(\mathbf{k}) = \omega_s(-\mathbf{k})$ и $\varepsilon_s(\mathbf{k}) = \varepsilon_s(-\mathbf{k})$.

Выражения (М.9) и (М.10) (которые теперь представляют собой определения операторов $a_{\mathbf{k}s}$ и $a_{\mathbf{k}s}^\dagger$, $s = 1, 2, \dots, 3p$, где p — число ионов в базисе) остаются справедливыми, если сделать следующие замены:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(\mathbf{R}) &\rightarrow \mathbf{u}^i(\mathbf{R}), \\ \mathbf{P}(\mathbf{R}) &\rightarrow \mathbf{P}^i(\mathbf{R}), \\ M &\rightarrow M^i, \\ \mathbf{e}_s(\mathbf{k}) &\rightarrow \sqrt{M^i} \mathbf{e}_s^i(\mathbf{k}) \text{ в (М.9),} \\ \mathbf{e}_s(\mathbf{k}) &\rightarrow \sqrt{M^i} \mathbf{e}_s^{i*}(\mathbf{k}) \text{ в (М.10)} \end{aligned} \quad (\text{М.22})$$

и просуммировать по индексу i (который определяет тип базисного иона). Теперь $\mathbf{e}_s^i(\mathbf{k})$ представляют собой векторы поляризации классических нормальных мод, определяемые в соответствии с формулой (22.67) и удовлетворяющие соотношению ортонормированности (22.68), соотношению полноты

$$\sum_{s=1}^{3p} [\mathbf{e}_s^{i*}(\mathbf{k})]_\mu [\mathbf{e}_s^j(\mathbf{k})]_\nu = \frac{1}{M^i} \delta_{ij} \delta_{\mu\nu} \quad (\text{М.23})$$

и условию ¹⁾

$$\mathbf{e}_s^i(-\mathbf{k}) = \mathbf{e}_s^{i*}(\mathbf{k}). \quad (\text{М.24})$$

Формулы обращения (М.14) остаются справедливыми, если сделать замены ²⁾ (М.22), а коммутационные соотношения (М.13) и вид гармонического гамильтониана (М.20) оставить неизменными.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Park D.*, Introduction to the Quantum Theory, McGraw-Hill, New York, 1964.

¹⁾ Совместно с условием $\omega_s(\mathbf{k}) = \omega_s(-\mathbf{k})$ оно практически всегда выполняется. Однако в случае многоатомной решетки векторы поляризации, вообще говоря, не обязательно действительны.

²⁾ При обобщении обоих выражений (М. 14) необходимо использовать первое из двух преобразований векторов поляризации (М. 22).

СОХРАНЕНИЕ КВАЗИИМПУЛЬСА

Каждому типу симметрии гамильтониана соответствует некоторый закон сохранения. Гамильтониан кристалла обладает симметрией, тесно связанной с трансляционной симметрией решетки Бравэ. Эта симметрия приводит к закону сохранения, имеющему весьма общий характер, а именно к закону сохранения *квазиимпульса*. Рассмотрим гамильтониан

$$H = \sum_{\mathbf{R}} \frac{\mathbf{p}^2(\mathbf{R})}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \phi[\mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{R}' - \mathbf{u}(\mathbf{R}')] + \\ + \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \sum_{\mathbf{R}, i} w_i(\mathbf{r}_i - \mathbf{R} - \mathbf{u}(\mathbf{R})). \quad (\text{H.1})$$

Первые два члена представляют собой гамильтониан, описывающий ионные остатки. Отметим, что мы не воспользовались гармоническим приближением ¹⁾, а представили ион-ионное взаимодействие в весьма общем виде как сумму парных потенциалов ²⁾. Следующие два члена — это гамильтониан, описывающий n дополнительных частиц, а последний член отвечает взаимодействию этих частиц с ионами. Чтобы сохранить общность рассмотрения, мы не конкретизируем природу указанных частиц, хотя интерес представляют следующие возможности:

1. Если $n = 0$, то речь идет об отдельно взятом диэлектрическом кристалле.
2. Если $n = 1$, мы можем применить наше рассмотрение для описания рассеяния одной частицы, скажем нейтрона, в диэлектрическом кристалле.
3. Если мы хотим рассмотреть металл сам по себе, то можем считать, что n частиц — это электроны проводимости ($n \approx 10^{23}$); в этом случае все m_i равны массе электрона m , а все $v_{ij}(\mathbf{r})$ представляют собой одинаковые функции от \mathbf{r} .
4. Если нам требуется рассмотреть рассеяние нейтронов в металле, то n частиц — это электроны проводимости и испытывающая рассеяние внешняя частица.

¹⁾ Нам, однако, придется ввести операторы, определенные через фононные операторы a и a^\dagger (см. приложение М). Эти фононные операторы не являются хорошо определенными, если система настолько отличается от гармонического кристалла с решеткой Бравэ $\{\mathbf{R}\}$, что ее состояния лежат в совершенно ином гильбертовом пространстве. Поэтому несмотря на то, что наше рассмотрение формально применимо для любой системы (т. е. для жидкости или для кристалла с решеткой Бравэ, отличной от $\{\mathbf{R}\}$), полученные результаты имеют смысл использовать только для кристалла с решеткой Бравэ $\{\mathbf{R}\}$.

²⁾ Даже предположение о парном характере взаимодействия не является обязательным. Оно сделано только для того, чтобы гамильтониан H имел конкретный вид, не слишком сложный, чтобы не затруднить рассмотрение.

Отметим, что гамильтониан (Н.1) остается инвариантным при однородной трансляции:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i &\rightarrow \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_0, & i &= 1, \dots, n, \\ \mathbf{u}(\mathbf{R}) &\rightarrow \mathbf{u}(\mathbf{R}) + \mathbf{r}_0 & \text{для всех } \mathbf{R}. \end{aligned} \quad (\text{Н.2})$$

Это обычное преобразование симметрии приводит к закону сохранения полного импульса ионов и частиц, но это не та симметрия, которая нас интересует. Сохранение квазиимпульса является следствием того факта, что для вектора трансляции, равного вектору \mathbf{R}_0 решетки Бравэ, можно представить изменение положения ионов с помощью простого изменения обозначения ионных переменных. Иными словами, гамильтониан (Н.1) инвариантен также относительно преобразования

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i &\rightarrow \mathbf{r}_i + \mathbf{R}_0, & i &= 1, \dots, n, \\ \mathbf{u}(\mathbf{R}) &\rightarrow \mathbf{u}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0), & \mathbf{P}(\mathbf{R}) &\rightarrow \mathbf{P}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) \text{ для всех } \mathbf{R}, \end{aligned} \quad (\text{Н.3})$$

в чем можно убедиться с помощью прямой подстановки в (Н.1).

Чтобы подчеркнуть разницу между симметрией (Н.2) (с $\mathbf{r}_0 = \mathbf{R}_0$) и симметрией (Н.3), рассмотрим члены следующих двух типов, которые могли бы нарушить симметрию гамильтониана (Н.1):

1. Мы могли бы добавить член

$$\frac{1}{2} K \sum_{\mathbf{R}} [\mathbf{u}(\mathbf{R})]^2, \quad (\text{Н.4})$$

который привязывает каждый ион к его положению равновесия с помощью гармонической пружины. Этот член нарушает трансляционную симметрию (Н.2) гамильтониана, и в его присутствии импульс не сохраняется. Однако член (Н.4) инвариантен относительно перестановочного преобразования (Н.3), поэтому его добавление не приведет к нарушению закона сохранения квазиимпульса.

2. С другой стороны, предположим, что мы изменяем гамильтониан (Н.1) таким образом, чтобы сохранить трансляционную симметрию, но нарушить перестановочную симметрию. Мы могли бы, например, считать, что все ионы имеют различные массы, и заменить член, отвечающий кинетической энергии ионов, выражением

$$\sum_{\mathbf{R}} \frac{[\mathbf{P}(\mathbf{R})]^2}{2M(\mathbf{R})}. \quad (\text{Н.5})$$

Получившийся гамильтониан остается инвариантным относительно пространственных перемещений (Н.2), так что полный импульс будет сохраняться. Однако этот гамильтониан не остается инвариантным относительно перестановки (Н.3) и квазиимпульс сохраняться не будет.

Если сравнить два упомянутых закона сохранения, то закон сохранения квазиимпульса значительно более важен. Кристалл как целое практически не может испытывать отдачу, а если бы и мог, то мизерное изменение полного импульса кристалла, обусловленное рассеянием одного-единственного нейтрона, не было бы доступно для прямого измерения.

ВЫВОД ЗАКОНА СОХРАНЕНИЯ

Чтобы вывести закон сохранения, обусловленный симметрией (Н.3), мы должны рассмотреть квантовомеханические операторы, осуществляющие соответствующее преобразование. Та часть преобразования, которая действует

на координаты частиц, $\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}_i + \mathbf{R}_0$, осуществляется оператором сдвига $T_{\mathbf{R}_0}$ (гл. 8). Согласно фундаментальному квантовомеханическому результату, это преобразование может быть записано с помощью унитарного преобразования, зависящего от оператора полного импульса частиц ¹⁾:

$$\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}_i + \mathbf{R}_0 = T_{\mathbf{R}_0} \mathbf{r}_i T_{\mathbf{R}_0}^{-1} = e^{(i/\hbar) \mathbf{P} \cdot \mathbf{R}_0} \mathbf{r}_i e^{-(i/\hbar) \mathbf{P} \cdot \mathbf{R}_0}, \quad (\text{H.6})$$

$$\mathbf{P} = \sum_{i=1}^n \mathbf{P}_i.$$

Кроме того, нам потребуется оператор, осуществляющий преобразование ионных переменных (Н.3). Закон сохранения квазиимпульса приобретает простой вид в первую очередь потому, что это преобразование имеет структуру, очень напоминающую (Н.6):

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(\mathbf{R}) &\rightarrow \mathbf{u}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) = \mathcal{Y}_{\mathbf{R}_0} \mathbf{u}(\mathbf{R}) \mathcal{Y}_{\mathbf{R}_0}^{-1} = e^{i\mathcal{K} \cdot \mathbf{R}_0} \mathbf{u}(\mathbf{R}) e^{-i\mathcal{K} \cdot \mathbf{R}_0}, \\ \mathbf{P}(\mathbf{R}) &\rightarrow \mathbf{P}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) = \mathcal{Y}_{\mathbf{R}_0} \mathbf{P}(\mathbf{R}) \mathcal{Y}_{\mathbf{R}_0}^{-1} = e^{i\mathcal{K} \cdot \mathbf{R}_0} \mathbf{P}(\mathbf{R}) e^{-i\mathcal{K} \cdot \mathbf{R}_0}. \end{aligned} \quad (\text{H.7})$$

Оператор \mathcal{K} никоим образом не связан с оператором суммарного импульса ионов $\mathbf{P} = \sum \mathbf{P}(\mathbf{R})$, а определяется ²⁾ как оператор, имеющий те же собственные состояния, что и гармоническая часть ионного гамильтониана. При этом его собственное значение в состоянии с фоновыми числами заполнения $n_{\mathbf{k}s}$ задается формулой

$$\mathcal{K} | \{n_{\mathbf{k}s}\} \rangle = \left(\sum_{\mathbf{k}s} \mathbf{k} n_{\mathbf{k}s} \right) | \{n_{\mathbf{k}s}\} \rangle. \quad (\text{H.8})$$

Чтобы убедиться, что оператор \mathcal{K} , определяемый формулой (Н.8), действительно осуществляет преобразование (Н.7), нужно воспользоваться соотношением (М.14), выражающим операторы $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ и $\mathbf{P}(\mathbf{R})$ через операторы рождения и уничтожения для каждой нормальной моды колебаний:

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}s} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{k})}} (a_{\mathbf{k}s} + a_{-\mathbf{k}s}^\dagger) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} \mathbf{e}_s(\mathbf{k})}. \quad (\text{H.9})$$

[Мы рассматриваем явно только $\mathbf{u}(\mathbf{R})$. Для $\mathbf{P}(\mathbf{R})$ рассмотрение оказывается в сущности таким же.] Поскольку в формулу (Н.9) входят только операторы $a_{\mathbf{k}s}$ и $a_{-\mathbf{k}s}^\dagger$, получаем

$$\begin{aligned} e^{i\mathcal{K} \cdot \mathbf{R}_0} \mathbf{u}(\mathbf{R}) e^{-i\mathcal{K} \cdot \mathbf{R}_0} &= \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}s} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{k})}} (e^{i\mathcal{K} \cdot \mathbf{R}_0} a_{\mathbf{k}s} e^{-i\mathcal{K} \cdot \mathbf{R}_0} + e^{i\mathcal{K} \cdot \mathbf{R}_0} a_{-\mathbf{k}s}^\dagger e^{-i\mathcal{K} \cdot \mathbf{R}_0}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} \mathbf{e}_s(\mathbf{k})}. \end{aligned} \quad (\text{H.10})$$

Следовательно, мы сможем считать доказанным равенство (Н.7), если сумеем убедиться в том, что

$$\begin{aligned} e^{i\mathcal{K} \cdot \mathbf{R}_0} a_{\mathbf{k}s} e^{-i\mathcal{K} \cdot \mathbf{R}_0} &= e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0} a_{\mathbf{k}s}, \\ e^{i\mathcal{K} \cdot \mathbf{R}_0} a_{-\mathbf{k}s}^\dagger e^{-i\mathcal{K} \cdot \mathbf{R}_0} &= e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0} a_{-\mathbf{k}s}^\dagger, \end{aligned} \quad (\text{H.11})$$

¹⁾ См., например, книгу [1].

²⁾ Оператор определяется заданием полной системы собственных состояний и соответствующих им собственных значений, поскольку любое состояние можно представить в виде линейной комбинации собственных состояний. Отметим, что здесь в скрытом виде присутствует допущение о том, что твердое тело действительно является кристаллом с решеткой Бравэ $\{\mathbf{R}\}$. Если бы это было не так, то его состояния нельзя было бы представить в виде линейной комбинации собственных состояний гармонического кристалла с решеткой Бравэ $\{\mathbf{R}\}$.

так как подстановка (Н.11) в (Н.10) вновь приводит (Н.10) к виду (Н.9), где теперь вектор \mathbf{R} уже заменен на вектор $\mathbf{R} - \mathbf{R}_0$.

Оба результата (Н.11) будут доказаны, если мы сумеем убедиться в справедливости одного равенства

$$e^{i\mathcal{H} \cdot \mathbf{R}_0} a_{\mathbf{k}s}^\dagger e^{-i\mathcal{H} \cdot \mathbf{R}_0} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0} a_{\mathbf{k}s}^\dagger, \quad (\text{Н.12})$$

поскольку первое из равенств (Н.11) является эрмитово сопряженным равенству (Н.12), а второе следует из него при замене $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$. Равенство (Н.12) будет доказано, если мы сможем убедиться в том, что операторы в обеих частях равенства одинаково действуют на полную систему состояний, так как они будут аналогичным образом действовать на любую линейную комбинацию состояний из этой системы, а следовательно, и вообще на любое состояние. Снова выберем в качестве полного набора состояний собственные состояния гармонического гамильтониана. Оператор $a_{\mathbf{k}s}^\dagger$, будучи оператором рождения для нормальной колебательной моды $\mathbf{k}s$, действует просто на состояние с определенным набором фононных чисел заполнения, приводя к образованию состояния, совпадающего (с точностью до нормировочной постоянной) с состоянием, в котором число заполнения для нормальной моды $\mathbf{k}s$ оказывается на единицу большим, а все другие числа заполнения остаются прежними. Для начала мы можем записать равенство

$$e^{i\mathcal{H} \cdot \mathbf{R}_0} a_{\mathbf{k}s}^\dagger e^{-i\mathcal{H} \cdot \mathbf{R}_0} | \{n_{\mathbf{k}s}\} \rangle = \exp \left(-i \sum_{\mathbf{k}'s} \mathbf{k}' n_{\mathbf{k}'s} \cdot \mathbf{R}_0 \right) e^{i\mathcal{H} \cdot \mathbf{R}_0} a_{\mathbf{k}s}^\dagger | \{n_{\mathbf{k}s}\} \rangle, \quad (\text{Н.13})$$

которое просто вытекает из определения (Н.8). Поскольку состояние $a_{\mathbf{k}s}^\dagger | \{n_{\mathbf{k}s}\} \rangle$ отличается от $| \{n_{\mathbf{k}s}\} \rangle$ только увеличением на единицу числа заполнения для моды $\mathbf{k}s$, оно также будет собственным состоянием оператора \mathcal{H} с собственным значением $\sum \mathbf{k}' n_{\mathbf{k}'s} + \mathbf{k}$. Таким образом, каждый член в выражении для собственного значения оператора $e^{i\mathcal{H} \cdot \mathbf{R}_0} a_{\mathbf{k}s}^\dagger$ сокращается с соответствующим членом выражения для собственного значения оператора $e^{-i\mathcal{H} \cdot \mathbf{R}_0}$, за исключением единственного дополнительного члена $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0}$, и мы имеем

$$\exp \left(-i \sum_{\mathbf{k}'s} \mathbf{k}' n_{\mathbf{k}'s} \cdot \mathbf{R}_0 \right) e^{i\mathcal{H} \cdot \mathbf{R}_0} a_{\mathbf{k}s}^\dagger | \{n_{\mathbf{k}s}\} \rangle = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0} a_{\mathbf{k}s}^\dagger | \{n_{\mathbf{k}s}\} \rangle. \quad (\text{Н.14})$$

Равенства (Н.14) и (Н.13) доказывают справедливость равенства (Н.12), следовательно, оператор \mathcal{H} осуществляет необходимое преобразование. Оператор $\hbar\mathcal{H}$ называется оператором квазиимпульса.

ПРИМЕНЕНИЯ

Проиллюстрируем на нескольких примерах действие закона сохранения квазиимпульса.

1. Изолированный диэлектрик. Если имеются только ионы, то из инвариантности относительно преобразования (Н.3) следует, что гамильтониан коммутирует с оператором $e^{i\mathcal{H} \cdot \mathbf{R}_0}$, так как

$$e^{i\mathcal{H} \cdot \mathbf{R}_0} H(\{\mathbf{u}(\mathbf{R}), \mathbf{P}(\mathbf{R})\}) e^{-i\mathcal{H} \cdot \mathbf{R}_0} = H(\{\mathbf{u}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0), \mathbf{P}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)\}) \equiv H, \quad (\text{Н.15})$$

или

$$e^{i\mathcal{H} \cdot \mathbf{R}_0} H = H e^{i\mathcal{H} \cdot \mathbf{R}_0}.$$

Это означает, что оператор $\mathcal{J}_{\mathbf{R}_0} = e^{i\mathcal{H} \cdot \mathbf{R}_0}$ является интегралом движения, т. е. если кристалл в момент времени $t = 0$ описывается собственным состоянием

оператора \mathcal{J}_{R_0} , то он остается в этом состоянии во все последующие моменты времени. В частности, предположим, что при $t = 0$ кристалл описывается собственным состоянием гармонического гамильтониана с фононными числами заполнения n_{k_s} . Поскольку полный гамильтониан не является гармоническим, это состояние не будет стационарным. Однако, согласно закону сохранения квазиимпульса, оно должно оставаться собственным состоянием оператора \mathcal{J}_{R_0} для всех векторов трансляции решетки Браве R_0 . Это означает, что во все последующие моменты времени состояние может представлять собой только линейную комбинацию собственных состояний гармонического гамильтониана с фононными числами заполнения n'_{k_s} , причем собственное значение оператора \mathcal{J}_{R_0} должно быть таким же, как и в начальном состоянии:

$$\exp(i \sum k n'_{k_s} \cdot R_0) = \exp(i \sum k n_{k_s} \cdot R_0). \quad (H.16)$$

Поскольку это равенство должно выполняться при *произвольных* векторах трансляции решетки Браве R_0 (операторы \mathcal{J}_{R_0} , отвечающие разным векторам R_0 , коммутируют между собой), получаем

$$\exp\{i [\sum (k n_{k_s} - k n'_{k_s}) \cdot R_0]\} = 1 \quad \text{для всех } R_0; \quad (H.17)$$

откуда следует, что

$$\sum k n_{k_s} = \sum k n'_{k_s} + \text{вектор обратной решетки}. \quad (H.18)$$

Следовательно, в агармоническом кристалле *суммарный волновой вектор фононов сохраняется с точностью до аддитивной постоянной, равной вектору обратной решетки*.

2. Рассеяние нейтронов в диэлектрике. Предположим, что в начале эксперимента кристалл описывается собственным состоянием гармонического гамильтониана с фононными числами заполнения n_{k_s} , а нейтрон находится в состоянии с *действительным* значением импульса p , которое удовлетворяет равенству

$$T_{R_0} \psi(r) = e^{(i/\hbar)p \cdot R_0} \psi(r) \quad (\text{т. е. } \psi(r) = e^{(i/\hbar)p \cdot R_0}), \quad (H.19)$$

где T_{R_0} — оператор трансляции нейтрона. Инвариантность полного нейтронного гамильтониана относительно преобразования (H.3) приводит к тому, что произведение операторов перемещения нейтрона и перестановки ионов коммутирует с H при любом R_0 :

$$[T_{R_0} \mathcal{J}_{R_0}, H] = 0. \quad (H.20)$$

В начальном состоянии Φ имеем

$$T_{R_0} \mathcal{J}_{R_0} \Phi = \exp[i(p/\hbar + \sum k n_{k_s}) \cdot R_0] \Phi, \quad (H.21)$$

поэтому все последующие состояния должны оставаться собственными состояниями с тем же самым собственным значением. Следовательно, их можно представить в виде линейных комбинаций состояний, в которых нейтрон обладает импульсом p' , а фононные числа заполнения в кристалле равны n'_{k_s} . При этом должно выполняться условие

$$p' + \hbar \sum k n'_{k_s} = p + \hbar \sum k n_{k_s} + \hbar \times \text{вектор обратной решетки}. \quad (H.22)$$

Таким образом, *изменение импульса нейтрона должно быть скомпенсировано изменением квазиимпульса ¹⁾ фононов с точностью до аддитивной постоянной, равной вектору обратной решетки, умноженному на \hbar* .

¹⁾ Собственное значение $\hbar \sum k n_{k_s}$ оператора квазиимпульса $\hbar \mathcal{K}$ называется квазиимпульсом (см. стр. 99).

3. Изолированный металл. Если частицы представляют собой электроны проводимости, то при $t=0$ мы можем рассмотреть состояние, в котором электроны описываются определенным набором блоховских уровней. В таком случае каждый блоховский уровень [см. (8.21)] является собственным состоянием оператора перемещения электрона, т. е.

$$T_{R_0}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_0}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (\text{H.23})$$

Если, помимо этого, при $t=0$ кристалл описывается собственным состоянием гармонического гамильтониана, то оператор $T_{R_0}\mathcal{H}_{R_0}$, отвечающий как перемещению электронов, так и перестановке ионов, будет иметь собственное значение

$$\exp[i(\mathbf{k}_e + \sum \mathbf{k}n_{\mathbf{k}s})\cdot\mathbf{R}_0], \quad (\text{H.24})$$

где \mathbf{k}_e — сумма волновых векторов электронов на всех занятых блоховских уровнях (т. е. $\hbar\mathbf{k}_e$ — полный квазиимпульс электронов). Поскольку этот оператор коммутирует с электрон-ионным гамильтонианом, металл остается в начальном состоянии во все последующие моменты времени. Следовательно, изменение полного квазиимпульса электронов должно компенсироваться изменением полного квазиимпульса ионов с точностью до аддитивной постоянной, равной вектору обратной решетки, умноженному на \hbar .

4. Рассеяние нейтрона в металле. Аналогичным образом мы можем получить, что при рассеянии нейтронов в металле изменение импульса нейтрона компенсируется изменением суммарного квазиимпульса электронов и ионов с точностью до аддитивной постоянной, равной вектору обратной решетки, умноженному на \hbar . Однако нейтроны весьма слабо взаимодействуют с электронами, и практически изменяется только квазиимпульс решетки. В этом случае ситуация аналогична рассмотренной в п. 2. Отметим, что рентгеновские лучи сильно взаимодействуют с электронами, поэтому при рассеянии рентгеновских лучей квазиимпульс может быть передан электронной системе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gottfried K., Quantum Mechanics, vol. 1, W. A. Benjamin, Menlo Park, Calif., 1966.

ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ В КРИСТАЛЛЕ

Пусть нейтрон с импульсом \mathbf{p} в результате рассеяния в кристалле приобретает импульс \mathbf{p}' . Предположим, что кристалл имеет степени свободы, обусловленные только движением ионов, а также будем считать, что до рассеяния ионы описываются собственным состоянием гамильтониана кристалла, отвечающим энергии E_i , а после рассеяния — состоянием, отвечающим энергии E_f . Будем описывать начальное и конечное состояния и соответствующие энергии суммарной нейтрон-ионной системы следующим образом.

До рассеяния

$$\left. \begin{aligned} \Psi_i &= \Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \Phi_i, & \Psi_{\mathbf{p}} &= \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar}, \\ \mathcal{E}_i &= E_i + p^2/2M_n. \end{aligned} \right\} \quad (0.1)$$

После рассеяния

$$\left. \begin{aligned} \Psi_f &= \Psi_{\mathbf{p}'}(\mathbf{r}) \Phi_f, & \Psi_{\mathbf{p}'} &= \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p}' \cdot \mathbf{r}/\hbar}, \\ \mathcal{E}_f &= E_f + p'^2/2M_n. \end{aligned} \right\}$$

Удобно ввести переменные ω и \mathbf{q} , описывающие изменение энергии нейтрона и переданный ему импульс

$$\left. \begin{aligned} \hbar\omega &= \frac{p'^2}{2M_n} - \frac{p^2}{2M_n}, \\ \hbar\mathbf{q} &= \mathbf{p}' - \mathbf{p}. \end{aligned} \right\} \quad (0.2)$$

Будем описывать нейтрон-ионное взаимодействие с помощью потенциала

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} v(\mathbf{r} - \mathbf{r}(\mathbf{R})) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{R}} v_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r} - \mathbf{r}(\mathbf{R})]}. \quad (0.3)$$

Поскольку радиус действия потенциала v имеет порядок 10^{-13} см (характерный ядерный размер), масштаб изменения его фурье-компонент составляет примерно 10^{13} см $^{-1}$, и поэтому они по сути дела не зависят от k для волновых векторов порядка 10^8 см $^{-1}$, т. е. в области, наиболее подходящей для экспериментов по определению фононных спектров. Константа v_0 обычно записывается через длину a , которая называется длиной рассеяния и определяется таким образом, что полное сечение рассеяния нейтрона на одном изолированном ионе имеет в борновском приближении величину $4\pi a^2$ ¹⁾. При этом формула (0.3) записы-

¹⁾ Мы предполагаем, что ядра имеют спин, равный нулю, и принадлежат только одному изотопу. Вообще говоря, необходимо рассмотреть возможную зависимость a от ядерного состояния. Это приводит к членам двух типов в выражении для сечения рассеяния. Один член отвечает когерентному рассеянию; он имеет такой же вид, как и полученное нами ниже сечение рассеяния, в котором, однако, длина рассеяния a заменена ее средним значением. Второй, так называемый некогерентный член, слабо зависит от энергии и наряду с многофононными процессами вносит вклад в диффузионный фон.

вается следующим образом:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2 a}{M_n V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r} - \mathbf{r}(\mathbf{R})]} \quad (0.4)$$

Вероятность того, что за единицу времени нейтрон за счет своего взаимодействия с ионами испытывает рассеяние, отвечающее изменению импульса от \mathbf{p} до \mathbf{p}' , почти всегда рассчитывается с помощью «золотого правила», справедливо в низшем порядке зависящей от времени теории возмущений¹⁾:

$$\begin{aligned} P &= \sum_f \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_f - E_i) |(\Psi_i, V \Psi_f)|^2 = \\ &= \sum_f \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \left| \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} (\Phi_i, V(\mathbf{r}) \Phi_f) \right|^2 = \\ &= \frac{(2\pi\hbar)^3}{(M_n V)^2} a^2 \sum_f \delta(E_f - E_i + \hbar\omega) \left| \sum_{\mathbf{R}} (\Phi_i, e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(\mathbf{R})} \Phi_f) \right|^2. \end{aligned} \quad (0.5)$$

Частота переходов P связана с наблюдаемым сечением $d\sigma/d\Omega dE$, поскольку сечение рассеяния, частота переходов и падающий поток нейтронов, $j = (p/M_n) |\psi_p|^2 = (1/V) (p/M_n)$, удовлетворяют равенству²⁾

$$\begin{aligned} j \frac{d\sigma}{d\Omega dE} d\Omega dE &= \frac{p}{M_n V} \frac{d\sigma}{d\Omega dE} d\Omega dE = \frac{PV d\mathbf{p}'}{(2\pi\hbar)^3} = \\ &= \frac{PV p'^2 dp' d\Omega}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{PVM_n p' dE d\Omega}{(2\pi\hbar)^3}. \end{aligned} \quad (0.6)$$

Если задано начальное состояние i (и все конечные состояния f , допускаемые законом сохранения энергии, который учитывается в (0.5) наличием δ -функции), то из формул (0.5) и (0.6) следует

$$\frac{d\sigma}{d\Omega dE} = \frac{p'}{p} \frac{Na^2}{\hbar} S_i(\mathbf{q}, \omega), \quad (0.7)$$

где

$$S_i(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{N} \sum_f \delta\left(\frac{E_f - E_i}{\hbar} + \omega\right) \left| \sum_{\mathbf{R}} (\Phi_i, e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(\mathbf{R})} \Phi_f) \right|^2. \quad (0.8)$$

Для вычисления S_i представим δ -функцию в виде

$$\delta(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \quad (0.9)$$

и отметим, что любой оператор A удовлетворяет равенству

$$e^{i(E_f - E_i)t/\hbar} (\Phi_f, A\Phi_i) = (\Phi_f, A(t)\Phi_i),$$

где

$$A(t) = e^{iHt/\hbar} A e^{-iHt/\hbar}.$$

¹⁾ См., например, книгу Парка [1]. Анализ данных по нейтронному рассеянию в значительной степени основывается на использовании низшего порядка теории возмущений, т. е. борновского приближения. Члены более высокого порядка приводят к так называемым поправкам за счет многократного рассеяния.

²⁾ Мы воспользовались тем фактом, что элемент объема $d\mathbf{p}'$ содержит $V d\mathbf{p}' / (2\pi\hbar)^3$ нейтронных состояний с данным спином. (Доказательство этого утверждения проводится точно так же, как и в случае электронов; см. гл. 2.)

Кроме того, для любой пары операторов A и B имеет место соотношение

$$\sum_f (\Phi_i, A\Phi_f) (\Phi_f, B\Phi_i) = (\Phi_i, AB\Phi_i). \quad (0.10)$$

Отсюда

$$S_i(q, \omega) = \frac{1}{N_i} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')} (\Phi_i, \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}')] \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}, t)] \Phi_i). \quad (0.11)$$

В общем случае кристалл находится в термодинамическом равновесии, поэтому мы должны усреднить сечение рассеяния, отвечающее данному i , по максвелл-больцмановскому распределению равновесных состояний. Это означает, что вместо величины S_i необходимо взять температурное среднее, т. е.

$$S(q, \omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \langle \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}')] \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}, t)] \rangle, \quad (0.12)$$

где

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i e^{-E_i/k_B T} (\Phi_i, A\Phi_i)}{\sum_i e^{-E_i/k_B T}}. \quad (0.13)$$

В результате получаем

$$\frac{d\sigma}{d\Omega dE} = \frac{p'}{p} \frac{Na^2}{\hbar} S(q, \omega). \quad (0.14)$$

Величина $S(q, \omega)$, называемая *динамическим структурным фактором кристалла*, полностью определяется только свойствами самого кристалла и никак не связана со свойствами нейтронов ¹⁾. Кроме того, в полученной нами формуле (0.14) совсем не используется гармоническое приближение. Следовательно, она имеет совершенно общий характер, и ее можно применить (если соответствующим образом изменить обозначения) даже для описания рассеяния нейтронов в жидкостях. Чтобы выделить характерные особенности рассеяния нейтронов в ионной решетке, воспользуемся теперь гармоническим приближением.

В гармоническом кристалле положение каждого иона в момент времени t представляет собой линейную функцию координат и импульсов всех ионов при $t = 0$. Однако можно показать ²⁾, что если A и B — операторы, линейные по $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ и $\mathbf{p}(\mathbf{R})$ в гармоническом кристалле, то

$$\langle e^{AeB} \rangle = e^{1/2 \langle A^2 + 2AB + B^2 \rangle}. \quad (0.15)$$

Этот результат можно непосредственно использовать в выражении (0.12):

$$\begin{aligned} & \langle \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}')] \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}, t)] \rangle = \\ & = \exp \left(-\frac{1}{2} \langle [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}')]^2 \rangle - \frac{1}{2} \langle [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}, t)]^2 \rangle + \langle [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}')] [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}, t)] \rangle \right). \end{aligned} \quad (0.16)$$

¹⁾ $S(q, \omega)$ представляет собой просто фурье-образ корреляционной функции типа плотность — плотность.

²⁾ Весьма компактное доказательство дано в работе [2].

Это выражение еще более упрощается, если учесть, что произведения операторов зависят только от относительных координат и времен:

$$\begin{aligned} \langle [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}')]^2 \rangle &= \langle [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}, t)]^2 \rangle = \langle [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(0)]^2 \rangle \equiv 2W, \\ \langle [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}')] [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}, t)] \rangle &= \langle [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(0)] [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R} - \mathbf{R}', t)] \rangle, \end{aligned} \quad (\text{O.17})$$

и, следовательно,

$$S(\mathbf{q}, \omega) = e^{-2W} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \exp \langle [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(0)] [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}, t)] \rangle. \quad (\text{O.18})$$

Выражение (O.18) является *точным* следствием формулы (O.12) для $S(\mathbf{q}, \omega)$ для гармонического кристалла.

В гл. 24 мы классифицировали рассеяние нейтронов в соответствии с числом фононов m , излученных и (или) поглощенных нейтроном. Если разложить экспоненту, входящую в подынтегральное выражение в формуле для S ,

$$\exp \langle [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(0)] [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}, t)] \rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \langle [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(0)] [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}, t)] \rangle^m, \quad (\text{O.19})$$

то можно показать, что m -й член в этом разложении в точности описывает вклад m -фононных процессов в полное сечение рассеяния. Мы ограничимся здесь рассмотрением членов с $m = 0$ и $m = 1$ и покажем, что они приводят к той же самой структуре, которая была получена нами в гл. 24 при менее строгом рассмотрении бесфононных и однофононных процессов.

1. Бесфононный вклад ($m = 0$). Если заменить единицей крайнюю правую экспоненту в выражении (O.18), то сумма по \mathbf{R} вычисляется с помощью формулы (M.12), а интеграл по времени сводится, как и в (O.9), к δ -функции. Тогда бесфононный вклад в $S(\mathbf{q}, \omega)$ запишется просто в виде

$$S_0(\mathbf{q}, \omega) = e^{-2W} \delta(\omega) N \sum_{\mathbf{K}} \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{K}}. \quad (\text{O.20})$$

Наличие δ -функции отвечает упругому рассеянию. Интегрируя по конечным энергиям, находим

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int dE \frac{d\sigma}{d\Omega dE} = e^{-2W} (Na)^2 \sum_{\mathbf{K}} \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{K}}. \quad (\text{O.21})$$

Точно такое же выражение должно получаться при брэгговском отражении нейтронов, поскольку рассеяние упругое и переданный импульс равен вектору обратной решетки, умноженному на \hbar . Брэгговское рассеяние представляет собой когерентный процесс. Это находит свое отражение в том, что сечение рассеяния пропорционально сечению рассеяния a^2 для отдельного центра, умноженному на N^2 , а не просто на N . Следовательно, *амплитуды* рассеяния (в отличие от сечений) оказываются аддитивными. Влияние тепловых колебаний ионов относительно равновесных положений полностью учитывается множителем e^{-2W} , который называется фактором Дебая — Валлера. Поскольку средний квадрат смещений иона из положений равновесия $\langle [\mathbf{u}(0)]^2 \rangle$ растет с температурой, мы видим, что тепловые колебания ионов, уменьшая интенсивность брэгговских пиков, не устраняют их полностью ¹⁾ (как опасались первые исследователи рассеяния рентгеновских лучей).

¹⁾ Это является указанием на существование дальнего порядка в реальном кристалле.

2. Однофононный вклад ($m = 1$). Для вычисления вклада в $d\sigma/d\Omega dE$, обусловленного членом с $m = 1$ в (О.19), нужно найти величину

$$\langle [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(0)] [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}, t)] \rangle. \quad (\text{O.22})$$

Это легко сделать, используя формулу (М.14) и следующие равенства ¹⁾:

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{k}s}(t) &= a_{\mathbf{k}s} e^{-i\omega_s(\mathbf{k})t}, & a_{\mathbf{k}s}^\dagger(t) &= a_{\mathbf{k}s}^\dagger e^{i\omega_s(\mathbf{k})t}, \\ \langle a_{\mathbf{k}'s'}^\dagger a_{\mathbf{k}s} \rangle &= n_s(\mathbf{k}) \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{ss'}, & \langle a_{\mathbf{k}s}^\dagger a_{\mathbf{k}'s'}^\dagger \rangle &= 0, \\ \langle a_{\mathbf{k}s} a_{\mathbf{k}'s'}^\dagger \rangle &= [1 + n_s(\mathbf{k})] \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{ss'}, & \langle a_{\mathbf{k}s} a_{\mathbf{k}'s'} \rangle &= 0. \end{aligned} \quad (\text{O.23})$$

Отсюда находим

$$\begin{aligned} S_{(1)}(\mathbf{q}, \omega) &= e^{-2W} \sum_s \frac{\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{q})} [\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{q})]^2 ([1 + n_s(\mathbf{q})] \delta[\omega + \omega_s(\mathbf{q})] + \\ &\quad + n_s(\mathbf{q}) \delta[\omega - \omega_s(\mathbf{q})]). \end{aligned} \quad (\text{O.24})$$

Подставляя это выражение в (О.14), получаем однофононное сечение рассеяния

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega dE} &= N e^{-2W} \frac{p'}{p} a^2 \sum_s \frac{1}{2M\omega_s(\mathbf{q})} [\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{q})]^2 ([1 + n_s(\mathbf{q})] \delta[\omega + \omega_s(\mathbf{q})] + \\ &\quad + n_s(\mathbf{q}) \delta[\omega - \omega_s(\mathbf{q})]). \end{aligned} \quad (\text{O.25})$$

Отметим, что это сечение действительно отлично от нуля только в том случае, если удовлетворяются законы сохранения (24.9) или (24.10) для однофононных процессов; следовательно, зависимость $d\sigma/d\Omega dE$ от энергии имеет вид ряда резких дельтаобразных пиков, отвечающих разрешенным конечным значениям энергии нейтронов.

Такая структура позволяет выделить однофононные процессы среди всех остальных членов в многофононном разложении S или в сечении рассеяния, поскольку можно показать, что все члены, кроме однофононных, представляют собой относительно медленно меняющиеся функции конечной энергии нейтронов. Отметим, что интенсивность однофононных пиков модулируется тем же фактором Дебая — Валлера, который уменьшает интенсивность брэгговских пиков. Отметим также наличие множителя $[\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{q})]^2$, который позволяет получить информацию о векторах поляризации фононов. И наконец, множители, зависящие от температуры, $n_s(\mathbf{q})$ и $1 + n_s(\mathbf{q})$ обусловлены соответственно процессами, в которых испускаются или поглощаются фононы. Эти множители, типичные для процессов, отвечающих испусканию или поглощению бозе-эйнштейновских частиц, указывают на то (представляющееся довольно разумным) обстоятельство, что при очень низких температурах процессы с испусканием фононов должны быть доминирующими (когда они допускаются законами сохранения).

РАССМОТРЕНИЕ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Если не принимать во внимание множитель $(p'/p) a^2$, характерный для динамики нейтронов, то выражение для сечения неупругого рассеяния рентгеновских лучей имеет в точности такой же вид, как и (О.14). Однако обычно разрешение оказывается недостаточным для того, чтобы выделить малые (по сравнению с энергией рентгеновских лучей) изменения энергии, происходящие

¹⁾ Здесь так же, как и в формуле (23.10), $n_s(\mathbf{q})$ — бозе-эйнштейновская функция распределения для фононов s -й моды с волновым вектором \mathbf{q} и энергией $\hbar\omega_s(\mathbf{q})$.

при однофононных процессах; фактически поэтому приходится интегрировать сечение рассеяния по всем конечным энергиям:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim \int d\omega S(\mathbf{q}, \omega) \sim e^{-2W} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \exp \{ i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(0) [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R})] \}. \quad (O.26)$$

Этот результат легко связать с проведенным нами в гл. 6 рассмотрением рассеяния рентгеновских лучей, которое основывалось на статической модели кристаллической решетки. В гл. 6 мы показали, что рассеяние рентгеновских лучей в монокристаллической решетке Браве определяется множителем

$$\left| \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \right|^2. \quad (O.27)$$

Формула (O.26) является обобщением этого результата на случай, когда ионы могут смещаться из своих положений равновесия, в результате чего \mathbf{R} заменяется на $\mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R})$ и необходимо рассматривать температурные средние по ионным конфигурациям.

Если разложить (O.26) в ряд по числу фононов, то интегралы по частотам в отдельных членах этого ряда будут такими же, как в многофононном разложении для нейтронов. Бесфононные члены в данном случае описывают брэгговские пики, интенсивность которых уменьшена за счет фактора Дебая — Валлера (в нашем рассмотрении в гл. 6 мы не касались вопроса об интенсивности брэгговских пиков). Однофононный член приводит к сечению рассеяния, пропорциональному величине

$$\int d\omega S_{(1)}(\mathbf{q}, \omega) = e^{-2W} \sum_s \frac{\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{q})} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_s(\mathbf{q}))^2 \coth \frac{1}{2} \beta \hbar \omega_s(\mathbf{q}). \quad (O.28)$$

где \mathbf{q} — изменение волнового вектора для рентгеновских лучей. Поскольку изменение энергии фотона исчезающе мало, \mathbf{q} полностью определяется энергией падающих рентгеновских лучей и направлением наблюдения. Вклады в (O.28), обусловленные различными ветвями фононного спектра, можно разделить, проделав эксперимент при различных значениях \mathbf{q} , отличающихся на векторы обратной решетки. Однако основная проблема заключается в том, чтобы отличить вклад в (O.28) однофононных процессов в полное сечение рассеяния от вкладов, связанных с многофононными членами, поскольку характерная структура однофононных членов обусловлена только особенностями их энергетической зависимости, которые теряются при интегрировании по ω . На практике не остается ничего лучшего, как попытаться оценить многофононный вклад с помощью общего соотношения (O.26). Другой способ заключается в том, что измерения производятся при столь низких температурах и столь малых передачах импульса q , что разложение (O.19) становится быстро сходящимся. Если бы кристаллы были строго классическими, это всегда можно было бы осуществить, поскольку отклонения ионов от равновесных положений постепенно, обращались бы в нуль при $T \rightarrow 0$. Однако, к сожалению, нулевые колебания ионов имеют место и при $T = 0$; следовательно, быстрота сходимости многофононного ряда ограничивается самой природой кристалла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Park D., Introduction to the Quantum Theory. McGraw-Hill, New York, 1964.
2. Mermin N. D., J. Math. Phys., 7, 1038 (1966).

АНГАРМОНИЧЕСКИЕ ЧЛЕНЫ И n -ФОНОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Ангармонический член n -го порядка по смещениям ионов u , согласно (М.14), можно выразить через операторы рождения и уничтожения a и a^\dagger для нормальной моды колебаний. Такой член записывается через линейные комбинации произведений, включающих в себя m операторов уничтожения $a_{k_1 s_1}, \dots, \dots, a_{k_m s_m}$ и $n-m$ операторов рождения $a_{k_{m+1} s_{m+1}}, \dots, a_{k_n s_n}$ ($0 \leq m \leq n$). Каждое такое произведение, действуя на состояние, характеризуемое определенным набором фононных чисел заполнения, приводит к появлению состояния, в котором все n_{k_s} остаются прежними, с тем только исключением, что при $ks = k_1 s_1, \dots, k_m s_m$ они уменьшаются на единицу, а при $ks = k_{m+1} s_{m+1}, \dots, \dots, k_n s_n$ увеличиваются на единицу. Таким образом, ангармонический член n -го порядка имеет неисчезающие матричные элементы только между состояниями, в которых ровно n чисел заполнения оказываются различными ¹⁾.

¹⁾ У подавляющего большинства слагаемых в разложении любого ангармонического члена все $k_i s_i$ будут различными, если только мы не имеем дело с кристаллом микроскопически малых размеров. Члены, в которых числа заполнения для данной нормальной моды изменяются на два и более, вносят в случае большого кристалла пренебрежимо малый вклад.

ВЫЧИСЛЕНИЕ g -ФАКТОРА ЛАНДЕ

Умножим скалярно обе части равенства (31.34) на вектор $\langle JLSJ'_z | \mathbf{J} | JLSJ_z \rangle$ и возьмем сумму по J'_z при фиксированном J . Поскольку матричные элементы оператора \mathbf{J} между состояниями с отличающимися значениями J обращаются в нуль, мы можем просуммировать по всем состояниям, отвечающим фиксированным L и S , которые образуют $(2L + 1)(2S + 1)$ -мерное пространство. Отметив это, можно использовать соотношение полноты

$$\sum_{JJ_z} |JLSJ'_z\rangle \langle JLSJ'_z| = 1, \quad (\text{P.1})$$

чтобы заменить суммы произведений матричных элементов на матричные элементы оператора произведения

$$\langle JLSJ_z | (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) \cdot \mathbf{J} | JLSJ_z \rangle = g(JLS) \langle JLSJ_z | \mathbf{J}^2 | JLSJ_z \rangle. \quad (\text{P.2})$$

Теперь заметим просто, что операторные равенства

$$\mathbf{S}^2 = (\mathbf{J} - \mathbf{L})^2 = \mathbf{J}^2 + \mathbf{L}^2 - 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{J},$$

$$\mathbf{L}^2 = (\mathbf{J} - \mathbf{S})^2 = \mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2 - 2\mathbf{S} \cdot \mathbf{J},$$

$$\langle JLSJ_z | \left\{ \begin{array}{c} \mathbf{J}^2 \\ \mathbf{L}^2 \\ \mathbf{S}^2 \end{array} \right\} | JLSJ_z \rangle = \left\{ \begin{array}{c} J(J+1) \\ L(L+1) \\ S(S+1) \end{array} \right\} \quad (\text{P.3})$$

позволяют вычислить матричные элементы в (P.2). При этом получаем равенство

$$\begin{aligned} g(JLS) J(J+1) &= \langle JLSJ_z | (\mathbf{L} \cdot \mathbf{J}) | JLSJ_z \rangle + g_0 \langle JLSJ_z | (\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}) | JLSJ_z \rangle = \\ &= \frac{1}{2} [J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)] + \\ &+ \frac{g_0}{2} [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)], \end{aligned} \quad (\text{P.4})$$

которое эквивалентно приведенной в тексте формуле (31.37).

ВАЖНЕЙШИЕ ТАБЛИЦЫ

Ниже приведен список наиболее важных таблиц, содержащих экспериментальные данные ¹⁾ и теоретические результаты. Чтобы помочь читателю в отыскании нужной ему таблицы, мы разделили их на несколько больших групп. Теоретические результаты содержатся лишь в таблицах, перечисленных в разделе с соответствующим названием; данные для магнитных и сверхпроводящих металлов находятся не в разделе «Металлы», а в разделах «Магнетизм» и «Сверхпроводимость». Точные значения фундаментальных постоянных приведены на форзаце в конце книги и в т. 1 на стр. 371.

Теоретические результаты

Некубические кристаллографические точечные группы т. 1, стр. 130
Кубические кристаллографические точечные группы т. 1, стр. 129
Сравнение свойств зонмерфельдовских и блоховских электронов т. 1, стр. 217
Сравнение общего описания столкновений с их описанием в приближении времени релаксации т. 1, стр. 318
Решеточные суммы обратных n -х степеней для кубических решеток Браве т. 2, стр. 31
Постоянные Маделунга для некоторых кубических кристаллических структур т. 2, стр. 36
Числа независимых упругих постоянных для семи кристаллических систем т. 2, стр. 74
Значения дебаевской удельной теплоемкости т. 2, стр. 88
Сравнение фононов и фотонов т. 2, стр. 94
Сравнение газа молекул и газа фононов т. 2, стр. 134
Характерные длины в $p - n$ -переходе т. 2, стр. 226
Основные состояния ионов с частично заполненными d - или f -оболочками т. 2, стр. 267
Сравнение критической температуры, найденной в приближении молекулярного поля, с точным значением для нескольких моделей Изинга т. 2, стр. 331
Главные численные формулы теории свободных электронов т. 1, стр. 371

Кристаллическая структура

Элементы с гранецентрированной кубической структурой т. 1, стр. 82
Элементы с объемноцентрированной кубической структурой т. 1, стр. 82
Элементы с тригональной (ромбоэдрической) структурой т. 1, стр. 135
Элементы с тетрагональной структурой т. 1, стр. 135

¹⁾ Данные в таблицах должны лишь помочь читателю составить представление о порядках величин и соотношениях между величинами. Поэтому обычно мы ограничиваемся указанием численных значений с точностью до одной-двух значащих цифр и не стремимся привести наиболее точные значения. Читатели, для которых точность данных имеет принципиальное значение, должны обращаться непосредственно к цитированным источникам.

Элементы с гексагональной плотноупакованной структурой т. 1, стр. 89
 Элементы со структурой алмаза т. 1, стр. 88
 Некоторые химические соединения со структурой хлорида натрия т. 1, стр. 92
 Некоторые химические соединения со структурой хлорида цезия т. 1, стр. 92
 Некоторые химические соединения со структурой цинковой обманки т. 1, стр. 93

Металлы

Плотность свободных электронов и отношение r_s/a_0 т. 1, стр. 20
 Удельное электросопротивление т. 1, стр. 24
 Типичные времена релаксации т. 1, стр. 25
 Теплопроводность т. 1, стр. 36
 Энергия, температура, волновые векторы и скорости Ферми т. 1, стр. 51
 Модули всестороннего сжатия т. 1, стр. 53
 Низкотемпературная удельная теплоемкость т. 1, стр. 62
 Работа выхода т. 1, стр. 364
 Упругие постоянные т. 2, стр. 75
 Температура Дебая т. 2, стр. 88
 Коэффициент линейного расширения т. 2, стр. 123

Диэлектрики и полупроводники

Ионные радиусы для щелочно-галогидных соединений т. 2, стр. 17
 Ионные радиусы для соединений типа $A_{II}B_{VI}$ т. 2, стр. 18
 Постоянные решетки для некоторых соединений типа $A_{III}B_V$ т. 2, стр. 19
 Сравнение радиусов металлических ионов с расстояниями между ближайшими соседями в металле т. 2, стр. 23
 Когезионная энергия щелочно-галогидных кристаллов т. 2, стр. 36
 Модуль всестороннего сжатия щелочно-галогидных кристаллов т. 2, стр. 38
 Температура Дебая некоторых щелочно-галогидных кристаллов т. 2, стр. 87
 Параметр Грюнайзена и коэффициент линейного расширения некоторых щелочно-галогидных кристаллов т. 2, стр. 122
 Атомная поляризуемость атомов инертных газов и ионов щелочных металлов и галогенов т. 2, стр. 168
 Статическая и оптическая диэлектрическая проницаемость и частоты поперечных оптических фононов для щелочно-галогидных кристаллов т. 2, стр. 176
 Параметры потенциала Леннарда-Джонса для инертных газов т. 2, стр. 29
 Постоянная решетки, когезионная энергия и модуль всестороннего сжатия твердых инертных газов т. 2, стр. 32
 Параметр де Бура для инертных газов т. 2, стр. 42
 Упругие постоянные т. 2, стр. 75
 Температура Дебая т. 2, стр. 87, 88
 Статическая диэлектрическая проницаемость ковалентных и ковалентно-ионных кристаллов т. 2, стр. 177
 Сегнетоэлектрические кристаллы т. 2, стр. 180
 Ширина запрещенной зоны полупроводников т. 2, стр. 188
 Примесные уровни в кремнии и германии т. 2, стр. 203

Магнетизм

Молярная восприимчивость атомов инертных газов и ионов в щелочно-галогидных соединениях т. 2, стр. 264

Значения эффективного числа магнетонов Бора для редкоземельных ионов т. 2, стр. 273

Значения эффективного числа магнетонов Бора для ионов группы железа т. 2, стр. 274

Восприимчивость Паули щелочных металлов т. 2, стр. 279

Локальные моменты атомов в малолегированных сплавах т. 2, стр. 301

Критическая температура и намагниченность насыщения ферромагнетиков т. 2, стр. 311

Критическая температура и намагниченность насыщения ферримангнетиков т. 2, стр. 311

Критическая температура антиферромагнетиков т. 2, стр. 311

Сверхпроводимость

Сверхпроводящие элементы т. 2, стр. 341

Критическая температура и критическое поле для сверхпроводящих элементов т. 2, стр. 343

Ширина энергетической щели для некоторых сверхпроводящих элементов т. 2, стр. 359

Скачок теплоемкости для ряда сверхпроводящих элементов т. 2, стр. 361

- Адиабатическое приближение
аналитическое обоснование II 155 (с)
в металлах II 139
- Адиабатическое размагничивание II 275—277
- Акустические моды II 64—66
и оптические моды II 64, 65
и полиатомные базисы II 66.
См. также Колебания решетки; Фононы
- Акцепторные примеси II 199. *См. также*
p — *n*-переход; Полупроводники; Примеси в полупроводниках
- Аморфные твердые тела I 74
аномальные тепловые свойства II 133 (с)
дифракция рентгеновских лучей I 104 (с)
- Ангармонические члены II 50, 115—137
и второй звук II 133—135
и мягкие моды II 181
и параметр Грюнайзена II 136
и процессы переброса II 129—132
и рассеяние фононов II 124—126
и резонансная линия, соответствующая остаточным лучам II 176
и сохранение квазиимпульса II 126
и тепловое расширение II 117—120, 122, 123
и теплоемкость при высоких температурах II, 57, 82, 83
и теплопроводность II 123—133
и термодинамические свойства II 117—120
и упругие постоянные II 116
и *n*-фононные процессы II 387
и ширина однофононных максимумов II 104—106
- кубические члены и законы сохранения II 117, 136, 137
— — и нестабильность, обусловленная ими, II, 117, 136
— — и переходы, происходящие благодаря им, II 125, 126
- Анион II 12
- Аномальный скин-эффект I 278
- Антипод центра окраски II 242
- Антисвязывающие состояния II 293 (с)
- Антистоксова компонента II 209
- Антиферромагнетизм II 286, 309—311
восприимчивость II, 315, 332 (с)
в модели Гейзенберга II 317, 318
в модели Хаббарда II 300
одномерная цепочка (решение Бете) II 318
свободных электронов II 299 (с)
теория молекулярного поля II 332 (с), 338
энергия основного состояния II 317, 337
- Аппроксиманты Паде II 326 (с)
- Атомные плоскости I 99—103
индексы Миллера I 101—103
семейства I 100
соглашение об обозначениях I 102, 103
соответствие с векторами обратной решетки I 99—101
- Атомный гамильтониан I 182, 185 (с)
- Атомный форм-фактор I 116
- Базис II 87
- Базоцентрированная ромбическая решетка Браве II 125
- Бесщелевая сверхпроводимость II 341 (с)
- Благородные металлы I 287—292
дырочные орбиты в них I 291
зонная структура и поверхность Ферми I 53
коэффициент Холла I 30
магнетосопротивление I 71, 292
модуль всестороннего сжатия
оптические свойства I 297, 298
постоянная решетки I 82
теплоемкость I 62
- Ближайший сосед I 83
- Блоховская стенка II 334—336
- Блоховские функции *s*- и *p*-типа в приближении почти свободных электронов I 165, 166
- Блоховские электроны
в одномерном случае I 152—156
волновой вектор I 143—147
в постоянном электрическом поле I 227
динамика I 216—244
дырки I 228—232
и свободные электроны I 216
на поверхностях I 366—370
орбиты в магнитном поле I 232—237
— — — квантование I 271—273
— — — период I 236
отсутствие столкновений со статической решеткой I 218, II 47
плотность уровней I 149—152

¹ Римскими цифрами обозначен номер тома, арабскими — номер страницы, буква (с) рядом с номером страницы означает, что соответствующий термин приведен в сноске. — *Прим. перев.*

- скорость I 147, 379, 380
 теорема об эффективной массе I 379, 380
s-типа и *p*-типа I 165
 эффективная масса (динамическая) I 231, 232
См. также Запрещенная зона; Зонная структура; Метод сильной связи; Плотность уровней; Поверхность Ферми; Полуклассическая модель; Приближение почти свободных электронов; Эффективная масса
 Бозе-газ, идеальный II 81
 Бозе — Эйнштейна конденсация I 51 (с)
 Борна — Кармана граничное условие. *См.* Граничные условия
 Боровский радиус I 79
 для примесного уровня в полупроводнике II 201
 точное численное значение I 371
 Бриллюэновское рассеяние II 49, 108—111
 классическая картина II 108—111
 стоковы и антистоковы компоненты II 109
 Брэгговские максимумы (пики) I 105
 и магнитные пики II 312, 313
 и фактор Дебая — Валлера II 385, 386
 при бесфононном рассеянии II 100
 Брэгговские плоскости I 107, 108
 и почти свободные электроны I 162—166
 Брэгговское отражение I 108, 109
 — — порядок I 106

 Вакансии II 233, 234. *См. также* Дефекты в кристаллах
 Валентные зоны I 155
 в металлах I 197
 волновые функции I 197—199
 — — сравнение с волновыми функциями ионного остова I 198
 в полупроводниках II 185
 Валентные электроны I 18
 и фундаментальные трудности в модели свободных электронов I 72
 разрешение трудностей I 226
 Вандерваальсовские силы *см.* Флуктуационно-дипольные силы
 Вариационный принцип для уравнения Больцмана I 327, 328
 — — для уравнения Шредингера с периодическим потенциалом I 383, 384
 Взаимодействие *см.* Дальнейшее взаимодействие; Дипольное магнитное взаимодействие; Ион-ионное взаимодействие; Магнитное взаимодействие; Электрон-ионное взаимодействие; Электрон-фононное взаимодействие; Электрон-электронное взаимодействие
 Вектор Бюргерса II 250—252
 Векторный потенциал в полуклассических уравнениях движения I 385
 — — и магнетизм электронов II 261

 Верхнее критическое поле II 346
 Вигнеровский кристалл II 299
 Винтовая дислокация II 249, 250. *См. также* Дислокации
 Винтовая ось I 121 (с), 134
 Вихревые линии в сверхпроводниках II 347, 348
 и квант магнитного потока II 348 (с)
 и теория Гинзбурга — Ландау II 363 (с)
 Волновой вектор Ферми I 49, 51
 выраженный через r_s I 49
 и электронная плотность в приближении свободных электронов I 49
 соотношение с дебаевским волновым вектором II 86 (с)
 Волновые векторы, их плотность I 48, 143
 Волновые пакеты фононные II 124
 — — электронные I 219, 220
 Волновые функции электронов в атоме и межатомное расстояние I 181, II 6
 Волны спиновой плотности II 299
 Восприимчивость магнитная II 260
 антиферромагнетиков II 315
 атомная II 261—265, 268—270
 атомов инертных газов II 264
 в приближении молекулярного поля (закон Кюри — Вейсса) II 332
 высокотемпературная (в модели Гейзенберга) II 323—326
 — и вычисление критической температуры II 326
 диамагнитная Ландау II 280, 282
 диамагнитная Лармора II 263—265
 Ланжевена II 264 (с)
 ионов в щелочно-галогидных соединениях II 264
 ионов с частично заполненными оболочками II 268—270
 молярная II 264
 особенность при T_c II 315
 парамагнитная Паули *см.* Парамагнетизм
 Время между столкновениями *см.* Время релаксации
 Время рекомбинации II 223
 Время релаксации I 24
 выраженное через удельное сопротивление I 23
 для изотропного упругого рассеяния электронов на примесях I 326
 для фононов II 126—131
 — — в процессах переброса и нормальных процессах II 135
 для электрон-фононного рассеяния II 151
 для электрон-электронного рассеяния I 346—348
 зависящее от координат I 250 (с)
 — — — в полупроводниках II 221, 223
 и вероятность столкновения I 316
 и распределение Пуассона I 40, 41
 Вронскиан I 154
 Второй звук II 133—135
 Выпрямляющее действие p — n -перехода II 217—220, 225—230
 Вырожденные полупроводники II 195; *см. также* Полупроводники

Газ классический

распространение звука в нем II 134, 135
сравнение с газом фононов II 128 (с), 131 (с), 134

— — электронами в невырожденных полупроводниках II 207, 208

Газ электронов *см.* Приближение свободных электронов; Электронный газ

Гальваномагнитные эффекты *см.* Магнетосопротивление; Эффект Холла

Гармонический осциллятор (квантовый) II 371

Гармоническое приближение II 52, 53, 115
динамический структурный фактор в этом приближении II 383—385

его недостаточность II 115, 116

и бесконечная теплопроводность II 124
и зависимость частот нормальных колебаний от объема II 118, 119

используемое для описания колебаний решетки II 50—78

и теория теплоемкости II 79—96

квантовая теория II 371—374

отличие от предположения о малой амплитуде колебаний II 115

форма в случае парного потенциала II 53
энергетические уровни N -ионного кристалла II 80.

См. также Ангармонические члены; Колебания решетки; Фононы

Гексагональная кристаллическая система I 126, 127

Гексагональная плотноупакованная структура I 86—91

и гранецентрированная кубическая решетка Бравэ I 90

и плотная упаковка сфер I 90

и почти свободные электроны I 173—175, 299, 300

отношение c/a I 89, 90

спин-орбитальное взаимодействие в ней I 175, 299

структурный фактор I 117, 118

элементы с этой структурой I 89.

См. также Простая гексагональная решетка Бравэ

Гелий твердый

давление кристаллизации (при $T = 0$) II 28 (с)

и гармоническое приближение II 53

и предположение о малой амплитуде колебаний II 115, 117

и рассеяние нейтронов (в He^3) II 97

и теория квантовых кристаллов II 51 (с)

Геликоны I 41, 42

Генерация носителя тока II 223. *См. также* Полупроводники

Геометрический структурный фактор *см.* Структурный фактор

Гибридикация I 185

Гистерезис (магнитный) II 335

Глубина проникновения II 353. *См. также* Сверхпроводимость; Уравнение Лондонов

«Голые» ионы II 142

Гранецентрированная кубическая решетка Бравэ I 81, 82

зоны Бриллюэна выше первой I 169

p -зоны в методе сильной связи I 193

s -зоны в методе сильной связи I 186—188
и гексагональная плотноупакованная структура I 90, 91

и плотная упаковка сфер I 91

координационное число I 83

основные векторы I 81

основные векторы обратной решетки I 97, 98

первая зона Бриллюэна I 99

— — обозначения точек высокой симметрии I 188

поверхность Ферми в приближении свободных электронов I 171, 172

решетка, обратная к ней I 97

решеточные суммы II 30, 31

связь с центрированной тетрагональной решеткой I 124

упаковочный множитель I 94

уровни свободных электронов в ней I 167

условная ячейка I 85

элементы с этой решеткой I 82

ячейка Вигнера — Зейтца I 86

Гранецентрированная ромбическая решетка I 125

Граница зерен II 253

Граница кручения II 255

Граничные условия I 46

Борна — Кармана (периодические) для блоховских электронов I 142

— — в методе сильной связи I 183 (с)

— — для линейной цепочки II 59

— — для свободных электронов I 46

— — для спиновых волн II 319 (с)

для газа свободных электронов I 46
на поверхности I 368

Группа *см.* Пространственные группы; Точечные группы

Дальнодействующее взаимодействие

и колебания решетки II 68 (с), 76

— — в ионных кристаллах II 170—173

— — в металлах II 139

и работа выхода I 354

и решеточные суммы II 34—37.

См. также Кулоновский потенциал

Двойникование II 250 (с), 254

Двойной слой на поверхности I 357, 358

Двоичкопреломляющие кристаллы I 390

Двухвалентные металлы I 298—300

Двухжидкостная модель II 351

Дебаевская температура (Θ_D)

для некоторых элементов II 88

зависимость от температуры II 87, 88

щелочно-галогидных кристаллов II 87

Дебаевская частота ω_D II 86

— — сравнение с энергией Ферми II 155

Дебаевский волновой вектор (k_D) II 85, 86

— — соотношение с фермиевским волновым вектором II 86 (с)

- Де-Бройля длина волны I 47
 — — — численная связь с энергией электронов I 365
- Дельта-символ Кронекера I 96
- Дефекты в кристаллах II 233—253
 границы зерен, II 255
 двумерные II 233, 254, 255
 дефекты упаковки II 254
 дислокации II 247—255
 и проводимость ионных кристаллов II 238, 239
 и процесс намагничивания II 335
 и центры окраски II 239—243
 как рассеивающие центры I 218, 314
 магнитные примеси II 302—304
 отжиг II 238
 смешанные, Френкеля и Шоттки II 256
 термодинамика линейных и двумерных дефектов II 237, 238
 термодинамика точечных дефектов (Френкеля, Шоттки или смешанных) II 234—238, 256
 точечные, линейные и двумерные II 233
 Френкеля II 237
 Шоттки II 234
См. также Дислокации; Центры окраски
- Деформационное упрочнение II 253
- Деформационный двойник II 254
- Джоулево тепло I 41, 254 (с)
- Диамagnetизм
 атомный (ларморовский) II 263—268
 — в ионных кристаллах II 264
 — в твердых инертных газах II 264
 — сравнение с магнетизмом электронов проводимости в металлах II 284
 — — с парамагнетизмом, описываемым законом Кюри II 284.
- в легированных полупроводниках II 282
- идеальный (эффект Мейснера) II 342, 345, 353
- Ландау II 280
См. также Восприимчивость; Эффект де Гааза — ван Альфена
- Динамика решеток *см.* Колебания решеток
- Динамическая матрица II 67
 для кристалла с г. п. к. решеткой II 77—78
 симметрия II 66, 67
- Динамический структурный фактор II 383
 — — — в гармоническом приближении II 383—385
- Дипольное магнитное взаимодействие II 288
 и обменное (кулоновское) взаимодействие I 287, 288, 295
 и образование доменов II 333—336
 размагничивающий фактор II 337
- Дипольный момент (электрический) *см.* Пироэлектрические кристаллы; Поляризуемость; Сегнетоэлектричество
- Дислокации II 233, 247—255
 вектор Бюргерса II 250—252
 винтовые II 249, 250
 в общем случае II 250—252
 и границы зерен II 255
 и двойникование II 254
 и дефекты упаковки II 254, 255
- и деформационное упрочнение II 253
 и прочность кристаллов II 252, 253
 и рост кристаллов II 253, 254
 и скопление II 249, 250
 краевые II 249
 наблюдение II 254
 плотность II 249
 упругая энергия II 258.
См. также Дефекты в кристаллах.
- Дисперсионная кривая II 61
 для линейной цепочки с базисом II 63—65
 для монокотомной линейной цепочки со взаимодействием между ближайшими соседями II 60—62
 — — — со взаимодействием между m ближайшими соседями II 76
 для трехмерной монокотомной решетки Браве II 69
 для трехмерной решетки с базисом II 71.
См. также Колебания решетки; Фононы
- Дисперсионные соотношения (Крамерса — Кронига) I 392
- Дифракция рентгеновских лучей I 105—109, II 385, 386
 атомный форм-фактор I 116
 брэгговские максимумы I 105
 брэгговское отражение I 109
 влияние колебаний решетки II 49, 386
 диффузный фон I 104 (с)
 и фоновый спектр II 108
 как рассеяние частиц II 100, 386
 компоновский фон II 108
 метод вращающегося кристалла I 110, 111
 метод Лауэ I 110, 111
 механизм почти упругого рассеяния I 106 (с)
 порошковый метод (метод Дебая — Шеррера) I 111
 построение Эвальда I 109
 структурный фактор I 113—116
 условие Брэгга I 105
 фактор Дебая — Валлера II 114, 386
 формулировка Брэгга I 105, 106
 формулировка Лауэ I 106—108
 эквивалентность формулировок Брэгга и Лауэ I 108, 109
- Дифракция электронов I 364—366
- Диффузионная область (в $p - n$ -переходе) II 225—229
- Диффузионные длины II 224, 225
- Диффузионный ток II 221
- Диэлектрики, отличие от металлов I 72, 226, 227, II 184
 — — от полупроводников II 185
- Диэлектрическая проницаемость
 и коэффициент отражения I 392
 ионных кристаллов II 172—174
 и оптические моды I 172, 173
 и показатель преломления II 157
 и проводимость I 390—392
 квантовомеханическая форма I 393
 ковалентных кристаллов II 177
 металла I 33, II 141—144
 полупроводников II 200, 201
 при высоких частотах II 170

- Диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектриков II 181
 соотношение Клаузиуса — Моссотти II 166
 соотношение Лиддана — Сакса — Теллера II 171, 172
 щелочно-галогидных кристаллов II 176
 электронного газа I 338—343
 — — по Друде I 33
 — — по Линдхарду I 342, 343
 — — по Томасу — Ферми I 341.
См. также Поляризуемость
- Длина когерентности в сверхпроводниках II 352 (с)
 — — и размер куперовской пары II 356
 Длина рассеяния II 381
 Длина свободного пробега в металлах I 24
 — — — выраженная через удельное сопротивление I 65. *См. также* Время релаксации
- Домены I 333—336
 блоховская доменная стенка II 334, 335
 дипольная энергия II 333—335
 энергия анизотропии II 335, 336
- Доновные примеси II 199. *См. также* $p - n$ переход; Примеси в полупроводниках; Полупроводники
- Доплеровский сдвиг частоты рассеянных волн II 112
- Дрейфовая скорость во взаимно перпендикулярных электрическом и магнитном полях I 236
- Дрейфовый ток II 221
 — член I 319
- Дырки I 228—232
 и проводимость полупроводников II 185
 и статическая проводимость I 252
 и термо-э. д. с. I 259
 и эффект Холла I 239—240
 эффективная масса I 232.
См. также Полуклассическая модель; Полупроводники
- Дырочная поверхность I 171
 — — в алюминии I 302
 — — в свинце I 304
- Дырочные орбиты I 233
 — — в благородных металлах I 291
- Единица Дебая (для дипольного момента) II 183
- Жидкий He^3 и триплетное спаривание II 356**
- Задача многих тел I 331
- Закон Блоха $T^{3/2}$ II 322
 — — T^6 II 152
- Закон Видемана — Франца I 35, 36
 в классической теории I 38
 в полуклассической модели I 256, 257
 в теории свободных электронов I 66
- неприменимость в случае неупругого рассеяния I 323
 случайный успех I 38, 66
См. также Теплопроводность металлов; Число Лоренца
- Закон Грюнайзена *см.* Закон Блоха T^6
- Закон Дебая II 85. *См. также* Теплоемкость (решеточная)
- Закон действующих масс II 197
- Закон Дюлонга и Пти II 54—58
 и катастрофа Рэлея — Джинса II 94
 квантовые поправки при высоких температурах II 82, 95
 нарушение II 57, 58.
См. также Теплоемкость решеточная
- Закон излучения Планка II 95
- Закон Кюри II 270—272, 284, 325
 для свободных ионов и твердых тел II 272—275
 и эффективное число магнетонов Бора II 272, 273
 поправки к нему II 323—326.
См. также Восприимчивость
- Закон Кюри — Вейсса II 326 (с), 332
- Закон Ома I 22, 23
- Закон равномерного распределения энергии I 24
- Закон Стефана — Больцмана II 95
- Закон Фика II 221 (с)
- Закон Фурье I 36
- Законы сохранения и приближение времени релаксации I 326, 327
- Замораживание орбитального момента II 273
- Запрещенная зона I 148
 в диэлектриках II 184
 в одномерном случае I 155
 в полупроводниках II 185
 — — измерение II 188—190
 — — температурная зависимость II 189, 190
 на брэгговских плоскостях I 167, 168
- Заряд Зигетти II 173
- Заряд электрона, соглашение о знаке I 18 (с)
- Затухание ультразвука в сверхпроводниках II 350, 351
 — — и поверхность Ферми II 275—277
- Зеркальная плоскость I 131
- Зеркальное отражение I 105 (с)
- Зеркально-поворотная ось I 129
- Звук
 в классическом газе II 133—135
 в металлах II 138—141
 — — затухание и поверхность Ферми I 275—277
 — — и сверхпроводимость II 350—351
 второй I 133—135
 и механика сплошной среды II 140 (с)
 как длинноволновый предел колебаний решетки II 69
 соотношение Боме — Ставера для скорости звука в металлах II 141.
См. также Теория упругости
- Зона *см.* Зона Бриллюэна; Зона Джонса; Схема повторяющихся зон; Схема приведенных зон; Схема расширенных зон

- Зона Бриллюэна первая I 98, 99
 для гранецентрированной и объемноцен-
 трированной решеток I 99
 и схема приведенных зон I 149
- Зона Джонса I 175
- Зона проводимости в металлах I 226
 — — в полупроводниках II 184
- Зонная структура I 147
 вычисление I 195—214
 метод ортогонализированных плоских волн
 (ОПВ) I 209—211
 — присоединенных плоских волн (ППВ)
 I 204—207
 — псевдопотенциала I 211—213. *См.*
также Приближение почти свобод-
 ных электронов
 — сильной связи I 186—188, 193, 194
 — — — в некоторых металлах I 283—
 312
 — — — — полупроводниках II
 190—193
 — — — в одномерном случае I 152—
 155
 — функций Грина (ККР) I 207—209
 — ячеек I 199—204
 и различие между диэлектриками и ме-
 таллами I 226
 и ферромагнетизм II 299 (с)
 щелочно-галлоидных кристаллов II 14
- Зоны
 заполненные I 224—227
 сравнение с атомными уровнями I 186, 187
 частично заполненные I 226
- Зоны Бриллюэна выше первой I 169—172,
 177—179
 для гранецентрированной и объемноцен-
 трированной кубических решеток I
 169, 170
 как элементарные ячейки I 169
 квадратной решетки I 169—178
- d-зоны I 185, 288, 289
 p-зоны I 185, 193, 194
 s-зоны I 185, 186—188
- Интеграл Чамберса I 248 (с)
 Интегралы перекрытия I 184 (с)
 — — и ширина зоны I 188, 189
- Инфракрасное поглощение в сверхпроводни-
 ках II 350
 — — и резонансная линия, отвечающая
 остаточным лучам II 176
- Ион-ионное взаимодействие «голое» и «оде-
 тое» II 139
- Ионная плазменная частота в металлах II
 139
- Ионная проводимость II 238—239
 Ионная связь II 11, 20
- Ионные кристаллы II 9—11
 A_1V_{VII} (щелочно-галлоидные) II 12—15
 $A_{II}V_{VI}$ II 17—19
 $A_{II}V$ (промежуточные между ионными
 и ковалентными) II 19, 20
 когезионная энергия II 33—39
 коэффициент отражения II 175
 модель деформируемых ионов II 54, 169,
 172
 оптические моды II 170—176
 оптические свойства II 173—176
 остаточные лучи II 176
 постоянная Маделунга II 35, 36
 проводимость II 238, 239
 сравнение с ковалентными кристаллами II
 20
 устойчивость кристаллической структуры
 II 43.
См. также Ионные радиусы; Центры ок-
 раски; Щелочно-галлоидные соединения
- Ионные остовы II 5 (с). *См. также* Отталки-
 вание между сердцевинами атомов
 или ионов; Электроны атомного остова
- Ионные радиусы II 15
 в соединениях типа $A_{II}V_{VI}$ II 15—19
 для щелочно-галлоидных соединений II 15—
 17
 сравнение с половиной расстояния между
 ближайшими атомами в металлах II 23
- Ионный микроскоп I 366, 367
- Излучение черного тела II 94, 95
 «Изображение заряда» и работа выхода I
 359 (с)
- Изотопический эффект II 353 (с)
- Импульс Ферми I 49
- Инверсионная ось I 129
- Инверсия относительно точки I 120, 131
- Индексы Миллера I 101, 102
 — — в кубических кристаллах I 101
- Инертные газы твердые II 21, 22, 28—33
 диамагнитная восприимчивость II 264
 кулевые колебания ионов II 31, 32
 параметр де Бура II 42, 43
 параметры Леннард-Джонса II 29
 поляризуемость II 168
 теплоемкость II 56.
См. также Гелий твердый; Молекулярные
 кристаллы
- «Карманы» электронные и/или дырочные I
 172
- Катастрофа Рэля — Джинса II 94
- Катион II 12
- Квадрупольное взаимодействие в кристаллах
 с низкой симметрией I 355 (с)
- Квазиимпульс
 и векторный потенциал I 385
 и импульс I 146, 222, II 99, 100, 375, 376
 и межзонные переходы I 294
 и оптические свойства полупроводников
 II 189, 190
 и процессы переброса II 130
 классическая точка зрения на закон сохра-
 нения II 111—113
 общая теория II 375—380
 оператор II 378

- Квазимульс
 сохранение при рассеянии нейтронов II 99, 100, 379, 380
 — — фонон-фононном рассеянии II 126, 378, 379
 — — электрон-фононном рассеянии II 150, 380
 электронов I 146
См. также Процессы переброса
- Квазихимический потенциал II 232
- Квазичастицы (квазиэлектроны) I 348, 349
- Квант магнитного потока II 348 (с), 364
- Квантование орбит I 271—273
- Квантовые кристаллы II 47 (с), 51 (с)
- Квантовые эффекты в твердых инертных газах *см.* Нулевые колебания
- Кинетическая теория газов в применении к металлам I 18—42
 — — — — к фононам II' 127, 128, 133—135
- Классический предел I 64—65
- Ковалентная связь II 11, 21, 177
 в металлах II 22
 поляризуемость II 177
- Ковалентные кристаллы II 7—9, 21
 диэлектрическая проницаемость II 177
 поляризуемость II 177
 распределение электронного заряда II 8
 с полупроводниковыми свойствами II 188, 189
 сравнение с ионными кристаллами II 20
- Ковалентные радиусы II 19 (с)
- Когезионная энергия II 26—44
 в ионных кристаллах II 33—39
 в твердых инертных газах II 32
- Когезия
 в ковалентных кристаллах II 39, 40
 в металлах, описываемых моделью свободных электронов II 40—44
 в твердых инертных газах II 28—33
- Колебания решетки
 адиабатическое приближение II 53—54
 акустическая ветвь II 64—65, 70, 71
 взаимодействие излучения с ними II 97—114
 в ионных кристаллах II 157, 170, 173
 в металлах II 138—156
 — — подробно записанный закон дисперсии II 155
 — — соотношения Боме — Ставера II 141
 в одномерной монокристаллической решетке Браве II 58—62, 76
 в одномерной решетке с базисом II 62—66, 76, 77
 волновые пакеты, II 124
 в случае трехмерной монокристаллической решетки Браве I 66—70
 в случае трехмерной решетки с базисом II 70, 71, 77, 78
 гармоническое приближение II 50—53
 дальнедействующее взаимодействие II 62 (с), 68 (с), 76
 дебаевская модель спектра II 85—89, 92—94
 динамическая матрица II 68
- зависимость частот от объема II 118—121
 и ангармонические эффекты II 50, 115—137
 и дифракция рентгеновских лучей I 104 (с), 385—386
 и диэлектрическая проницаемость металлов, II 141—144
 и операторы рождения и уничтожения нормальных мод II 372
 и рассеяние электронов I 218, 315, II 149—152
 и теория упругости I 71—76
 и тепловое расширение II 118—122
 и теплоемкость II 54—58, 81—91
 и теплопроводность II 123—133
 и термо-э. д. с. I 259
 и сверхпроводимость II 354
 и электросопротивление I 315, II 48, 149—154
- квазимульс II 111—113, 375—380
 квантовая теория II 79, 80, 371—374
 классическая теория II 50—78
 краткий обзор основных физических следствий II 46—49
 определение спектра с помощью рассеяния нейтронов II 97—107, 385
 — — — — — рентгеновских лучей 385, 386
 — — — — — света II 108—113
 оптическая ветвь II 64, 65, 70, 71
 особенности ван Хофа II 92, 93
 особенности Кона II 141
 плотность нормальных мод II 92—94
 плотность тепловой энергии II 81
 поляризация II 68—70, 77, 372, 374
 эйнштейновская модель спектра II 89—91, 93
- См. также* Ангармонические члены; Гармоническое приближение; Модель Дебая; Модель Эйнштейна; Поляризация; Фононы
- Компенсированные металлы I 240
 коэффициент Холла I 241, 243, 244
 магнетосопротивление I 240, 243
- Компоненты деформации II 74
- Комптоновское рассеяние II 108
- Контактная разность потенциалов I 359—361, 369
 — — — метод измерения, предложенный Кельвином I 361.
См. также Работа выхода
- Контактное (фермиевское, сверхтонкое) взаимодействие II 281 (с)
- Концентрация носителей в полупроводниках II 194—199, 203—209
 в неравновесном $p-n$ -переходе II 218, 227
 в собственном полупроводнике II 198, 199
 в равновесном $p-n$ -переходе II 217
 в собственном полупроводнике II 192, 193
 генерация при тепловом возбуждении II 222
 координатная зависимость II 229
 неосновных II 215 (с), 219, 226 (с)
- Координационное число I 83
- Корреляционная длина II 329 (с)

- Корреляционная энергия I 336. *См. также*
 Электрон-электронное взаимодействие
 Косвенный обмен II 296—297
 — — и редкоземельные металлы II 301 (с)
 Коэрцитивная сила II 335—336
 Коэффициент деполяризации II 164 (с)
 Коэффициент диффузии II 224
 Коэффициент отражения и действительная
 диэлектрическая проницаемость II 175
 — — и комплексная диэлектрическая про-
 ницаемость I 392
 Коэффициент Пельтье I 259
 Коэффициент прохождения (при прохожде-
 нии через барьер) I 153
 Коэффициент Холла I 28
 в двухзонной модели I 243
 в сильных полях, полученный в полуклас-
 сической модели I 239
 знак I 28, 29
 квантовые осцилляции в сильном поле I
 265
 формула Друде I 29
 Краевая дислокация II 249. *См. также* Дис-
 локации
 Крамеровское вырождение II 275
 Кристаллическая структура
 алмаза I 86—88
 белого олова I 135
 вурцита II 18
 гексагональная плотноупакованная I 88—
 90
 определение с помощью рассеяния нейтро-
 нов II 100
 — — — рентгеновских лучей I 104
 перовскита II 181
 хлорида натрия I 91, 92
 хлорида цезия I 92
 цинковой обманки I 88, 93
 Кристаллические системы I 121—128
 гексагональная I 126, 127
 иерархия I 128
 как точечные группы решетки Бравэ I 121,
 123, 127, 128
 количество I 121, 122, 127
 кубическая I 123
 моноклинная I 125, 126
 ромбическая I 124, 125
 тетрагональная I 123, 124
 тригональная I 126
 триклинная I 126
 Кристаллографические точечные группы I
 121, 127—132
 количество I 130
 кубические I 129
 международные обозначения I 127—132
 некубические I 130
 обозначения Шенфлиса I 129—132
 операции симметрии I 128—131
 соотношение с кристаллическими система-
 ми I 127, 128.
См. также Кристаллические системы
 Кристаллы, прочность II 252, 253
 — рост II 252—254
 Критическая температура магнитного пере-
 хода II 309, 316
 в теории молекулярного поля и точные
 значения II 331
 в ферромагнетике и величина дипольного
 взаимодействия II 288 (с)
 для антиферромагнетиков II 311
 для ферримагнетиков II 311
 для ферромагнетиков II 311.
См. также Антиферромагнетизм; Магнит-
 ное упорядочение; Ферримагнетизм;
 Ферромагнетизм
 Критическая температура сверхпроводящего
 перехода II 342
 в магнитном поле II 342, 346
 предсказания теории БКШ II 359.
См. также Сверхпроводимость
 Критическая температура сегнетоэлектриче-
 ского перехода II 179—181.
См. также Сегнетоэлектричество
 Критическая точка II 316 (с), 326—329
 гипотеза скейлинга II 327—329
 — — вид корреляционной функции II
 329 (с)
 — — уравнение состояния II 328
 критические показатели степени II 314—
 316
 — — — в теории молекулярного поля II
 338
 — — — для двумерной модели Изинга II
 327
 теория молекулярного поля II 329—333,
 338
 Критический ток II 344
 в цилиндрической проволоке II 369
 эффект Силоби II 344
 Критическое поле (H_c) II 343, 344, 346—348,
 349
 верхнее (H_{c2}) II 346—348
 в сверхпроводниках 1-го рода II 346
 в сверхпроводниках 2-го рода II 346—348
 нижнее (H_{c1}) II 346, 347
 связь со скачком теплоемкости II 368
 связь со скрытой тепловой переходом II 368
См. также Сверхпроводимость; Эффект
 Мейснера
 Кубическая кристаллическая система I 123
 обозначения точечных групп I 132
 связь с тригональной системой I 126.
См. также Гранецентрированная кубиче-
 ская решетка Бравэ; Объемноцентри-
 рованная кубическая решетка Бравэ;
 Простая кубическая решетка Бравэ
 Кулоновский потенциал
 и ионная плазма II 139
 и когезионная энергия ионных кристаллов
 II 33—37
 и ограничения на концентрацию дефектов
 II 237
 и оптические моды в ионных кристаллах
 II 170
 и поверхностные эффекты I 353
 и решеточные суммы II 34, 35
 как «клей» для твердых тел II 10
 постоянные Маделунга II 35, 36
 фурье-образ I 333, 351, 352
 экранированный I 341.

- Кулоновский потенциал
См. также Дальнейшее взаимодействие; Экранирование
- Куперовские пары II 354—356
 грубый расчет II 369
 и бозоны II 355 (с)
 размер II 355 (с), 356
- Лазеры и определение фононного спектра II 108
- Ларморовский диамагнетизм II 263—265
- Легирование полупроводников II 210
- Лед II 24
- Линейная цепочка
 двухатомная II 76, 77
 и постоянная Грюнайзена II 136
 монокристаллическая II 58—62
 с базисом II 62—66
 со взаимодействием между m ближайшими соседями II 76
- Линейная комбинация атомных орбиталей (ЛКАО) *см.* Метод сильной связи
- Линейные дефекты II 233. *См. также* Дефекты в кристаллах; Дислокации
- Локализованные моменты II 300—304
 и минимум электросопротивления II 302—304
 критерий локализации II 301 (с)
- Лондоновская глубина проникновения II 353
- Магнетоакустический эффект II 275—277
- Магнетон Бора II 261
 эффективное число магнетонов Бора II 272—274
- Магнетосопротивление I 28
 благородных металлов I 71, 292
 в двухзонной модели I 243, 244
 в компенсированных металлах I 240, 243, 244
 и открытые орбиты I 240—242
 насыщение I 240
 полуклассическая теория I 237—242
 поперечное I 28 (с)
 проблемы, связанные с теорией свободных электронов I 71
 продольное I 28 (с)
 теория Друде I 27—31
- Магнитная анизотропия
 и направления «легкого» и «трудного» намагничивания I 335 (с)
 и образование доменов II 335
 и спиновые волны II 322 (с), 338
 и спиновый гамма-излучения II 295
 энергия I 335
- Магнитная восприимчивость *см.* Восприимчивость
- Магнитное взаимодействие II 286—307
 в газе свободных электронов II 297—299
 в двухэлектронной системе II 289—296, 304—306
- дипольное *см.* Дипольное магнитное взаимодействие
 и адиабатическое размагничивание II 276, 277
 и зонная теория II 299 (с)
 и локальные моменты II 300—304
 и минимум электросопротивления II 302—304
 и модель Хаббарда II 300
 и правило Хунда II 265
 и принцип Паули II 289
 и спин-орбитальная связь II 288
 электростатическая природа II 287—290.
См. также Дипольное магнитное взаимодействие; Магнитное упорядочение; Модель Гейзенберга; Спиновый гамма-излучения
- Магнитное охлаждение II 276, 277
- Магнитное упорядочение II 287, 308—339
 в модели Гейзенберга II 316—326
 в модели Изинга II 327
 и рассеяние нейтронов II 312, 313, 338
 и теория молекулярного поля II 329—333
 и ядерный магнитный резонанс II 314
 критическая температура II 308
 отсутствие в одно- и двумерной изотропной модели Гейзенберга II 322
 поведение вблизи критической точки II 326—329
 типы II 287, 309—311.
См. также Антиферромагнетизм; Восприимчивость; Критическая точка; Магнитное взаимодействие; Модель Гейзенберга; Теория молекулярного поля; Ферромагнетизм; Ферромагнетизм
- Магнитные пики при рассеянии нейтронов II 312, 313
- Магнитные примеси в нормальных металлах II 300—304
 — — в сверхпроводниках II 341 (с)
- Магнитные свойства сверхпроводников *см.* Критическое поле; Сверхпроводимость; Эффект Мейснера
- Магнитные сплавы (разбавленные) II 300—302
- Магнитный момент
 ионов группы железа II 274
 классическое определение II 283
 локализованный II 300—302
 редкоземельных ионов II 273
 электронов II 261, 262
 эффективное число магнетонов Бора II 272
 эффективный II 270
 ядерный II 281
См. также Восприимчивость
- Магнитный пробой *см.* Пробой магнитный
- Магнитоstriction I 265
- Магноны *см.* Спиновые волны
- Макроскопические уравнения Максвелла в электростатическом случае II 158
- Макроскопическое электрическое поле II 158
 — — — однородно поляризованной сферой II 164, 182
- Малоугловая граница зерен II 255
- Мартенситное превращение I 94 283
- Масса эффективная *см.* Эффективная масса

- Междоузельные атомы II 233, 236. *См. также* Дефекты в кристаллах
- Международные обозначения кристаллографических точечных групп I 131, 132
- Межзонные переходы I 221
- и диэлектрическая проницаемость I 393
- и рекомбинация в полупроводниках II 223
- и электропроводность I 254
- непрямые I 294 (с)
- порог II 294
- прямые I 294 (с)
- условие отсутствия в полуклассической модели I 222, 223, 387—389
- Металлическая связь II 11, 20
- Металлы, отличие от диэлектриков I 72, 226, 227, II 184
- Металлы с «почти свободными электронами» («простые») I 157, 306, 307
- Метод Борна — Оппенгеймера *см.* Адиабатическое приближение
- Метод вращающегося кристалла I 110, 111
- — — построение Эвальда I 112
- Метод Дебая — Шеррера (порошковый метод) I 111—113
- — — построение Эвальда I 112
- Метод дифракции медленных электронов I 364—366
- Метод Кельвина I 361, 362
- Метод Корринги — Кона — Ростокера (ККР) (метод гриновских функций) I 207—209
- — — сравнение с методом присоединенных плоских волн (ППВ) I 208
- Метод Лауэ I 110
- — построение Эвальда I 111
- Метод ортогонализированных плоских волн I (ОПВ) 209—211
- в применении к некоторым металлам I 283—306
- и приближение почти свободных электронов I 211
- и псевдопотенциал I 211
- Метод присоединенных плоских волн (ППВ) I 204—207
- Метод псевдопотенциала I 211—213
- сопоставление с методом ортогонализированных плоских волн I 211, 212
- с приближением почти свободных электронов I 211—213
- Метод сильной связи I 180—194
- аналогия с теорией колебаний решетки II 65 (с)
- в решетках с базисом I 190
- зоны *p*-типа I 193, 194
- зоны *s*-типа I 186—188
- и переход Мотта I 191
- и переходные металлы I 306
- и приближение почти свободных электронов I 184 (с)
- несостоятельность I 191, 309
- учет спин-орбитальной связи I 190, 191
- Метод Томаса — Ферми I 339—342
- волновой вектор I 341—342
- диэлектрическая проницаемость I 341
- и метод Линдхарда I 339, 342, 343
- нелинейный I 341
- См. также* Диэлектрическая проницаемость; Экранирование
- Метод ячеек I 199—204
- — трудности I 202
- Методы гриновских функций (в квантовой теории поля) I 331
- и сверхпроводимость II 342
- и теория ферми-жидкости I 349
- и фононы в металлах II 145 (с)
- и экранированное обменное взаимодействие I 344
- Механический эквивалент теплоты II 56 (с)
- Минимум электросопротивления II 302—304
- Многогранник Вороного I 85 (с)
- Многофононный фон II 104
- Многофононные процессы и ангармонические члены II 387
- Модель Андерсона II 302
- Модель Гейзенберга II 294—296
- анизотропная II 337, 338
- высокотемпературная восприимчивость II 323—326
- гамилтониан II 296
- основное состояние антиферромагнетика II 317, 318, 337
- — ферромагнетика II 316, 317
- отсутствие упорядочения в изотропных одномерном и двумерном случаях II 322
- синювые волны в антиферромагнетике II 322
- — в ферромагнетике II 318—323
- См. также* Магнитное взаимодействие; Спинový гамилтониан
- Модель Дебая фононного спектра II 85—89, 92—94
- интерполяционная формула для теплоемкости II 86—89
- параметр Грюнайзена II 120
- плотность уровней II 92—94
- сравнение с моделью Эйнштейна II 89—91
- См. также* Теплоемкость решеточная
- Модель деформируемых ионов (в ионных кристаллах) II 54 (с), 169, 173
- Модель Друде I 17—42
- недостатки, обусловленные классической статистикой I 34, 40, 44, 70
- основные предположения I 18—22
- Модель Изинга II 327
- — и фазовый переход порядок — беспорядок I 310 (с)
- Модель Кропига — Пенни I 155
- Модель Хаббарда II 300
- — для молекулы водорода II 305, 306
- Модель Эйнштейна для фононного спектра II 89—91
- плотность уровней II 93
- формула для теплоемкости II 90
- Модуль всестороннего сжатия I 52, 53
- для некоторых металлов I 53
- для свободных электронов I 53
- для твердых инертных газов II 32, 33
- щелочно-галогенных соединений II 38
- Молекула водорода II 289—296
- — в модели Хаббарда II 305, 306

- Молекулярные кристаллы II 9
 межмолекулярное взаимодействие II 21, 22, 28—30
 химическая связь в них II 28—33.
См. также Инертные газы твердые
- Моноатомная решетка Бравэ I 87
- Моноклинная кристаллическая система I 125, 126
- МТ-потенциал I 203
- Мультиплет II 267
- Мультиплетность II 267
- Мультипольное разложение I 354
- Мягкие моды II 83 (с)
 — — в сегнетоэлектриках II 181
- Мягкое рентгеновское излучение и измерение ширины зоны I 335
 — — — и приближение независимых электронов I 345 (с)
- Наклонная граница II 255
- Намагниченность (плотность магнитного момента) II 259—260
- Намагниченность насыщения II 318
 в парамагнетике II 271
 в ферромагнетике II 318
- Направления кристаллографические, правила их обозначения I 102, 103
- Напряжение Холла I 27
- Невырожденные полупроводники II 195. *См. также* Полупроводники
- Незатухающие токи II 344
 возможность разрушения II 365 (с)
 теория II 364, 365
См. также Сверхпроводимость
- Нейтроны холодные (тепловые) II 106
 взаимодействие с электронами II 98 (с)
 соотношение между энергией и импульсом II 97, 98
 — — — — сравнение с фотонами II 98
- Нелокальные эффекты *см.* Предположение о локальности
- Неоднородные полупроводники *см.* Полупроводники
- Неосновные носители II 215 (с), 219
 координатная зависимость концентрации II 229
 токи II 228, 229
См. также p — n -переход; Полупроводники
- Непрямые оптические переходы II 190
- Несимметричные пространственные группы I 134
- Несобственные операции I 132
- Несобственные полупроводники II 186
 — — концентрация носителей II 198, 199
- Неупорядоченные силы I 207 (с), 310, 311
- Неупругое рассеяние и закон Видемана — Франца I 322, 323
- Нижнее критическое поле II 346
- Номер зоны I 145 (с), 146
 — — для почти свободных электронов I 153
- Нормальная ферми-система I 349
- Нормальные моды гармонического кристалла II 58
См. также Гармоническое приближение; Колебания решетки; Фононы
- Нормальные процессы II 129
 и процессы переброса II 119
 и термодинамическое равновесие II 130
- Пулевые колебания ионов II 45, 47
 вклад в плотность тепловой энергии II 82
 и неадекватность классической теории колебаний решетки II 51 (с)
 и параметр де Бура II 42, 43
 проявление в наиболее легких из твердых инертных газов II 31, 32
- Обедненный слой (область пространственного заряда) II 211
См. также p — n -переход
- Обмен между делокализованными электронами II 296
- Обменная энергия I 333—337
 — — и когезия в металлах II 41
- Обменное взаимодействие II 294
 константы II 296
 прямое, косвенное, между делокализованными электронами и сверхобмен II 296
- Обменный член в уравнении Хартри — Фока I 333
 в приближении, использующем одноэлектронный потенциал I 336
 его экранирование I 343, 344, II 144
 — — и магнетизм электронов проводимости II 299
- Обозначения Шенфлиса для кристаллографических точечных групп I 129—131
- Обратная решетка I 95—103
 для гранецентрированной кубической решетки Бравэ I 97
 для объемноцентрированной кубической решетки Бравэ I 98
 для простой кубической решетки Бравэ I 97, 103
 для решеток с базисом I 96 (с)
 для ромбоэдрической (тригональной) решетки Бравэ I 103
 доказательство того, что она является решеткой Бравэ I 95
 и индексы Миллера I 101, 102
 и решетка, обратная к ней I 97
 объем примитивной ячейки I 98, 103
 построение основных векторов I 96
См. также Атомные плоскости; Зоны Бриллюэна; Решетки Бравэ
- Объемноцентрированная кубическая решетка Бравэ I 79—81
 зоны Бриллюэна выше первой I 169, 170
 как простая кубическая решетка со структурным фактором I 114
 координационное число I 83
 основные векторы I 81
 первая зона Бриллюэна I 99
 решетка, обратная к ней I 98

- решеточные суммы по обратным степеням II 31
- связь с центрированной тетрагональной решеткой Бравэ I 124
- упаковочный множитель I 94
- условная ячейка I 85
- химические элементы I 82
- ячейка Вигнера — Зейтца I 86
- Объемноцентрированная ромбическая решетка Бравэ I 125
- «Одетые» ионы II 142
- и диэлектрическая проницаемость металлов II 142—144
- ион-ионное взаимодействие II 139
- Одноэлектронный потенциал I 139, 195, 329, 330
- влияние поверхности на него I 354—357
- учет обмена с помощью одноэлектронного потенциала I 336
- См. также* Уравнения Хартри; Уравнения Хартри — Фока
- Олово, белое и серое I 304 (с), II 188
- Оператор трансляции I 140
- — выраженный через оператор импульса II 377
- Операторы рождения и уничтожения в случае осциллятора II 371
- — — — фононов II 372
- Операции группы симметрии для решетки Бравэ I 120, 121
- Определение фононного спектра из оптических данных II 108—111
- Оптические моды II 64, 70, 71
- в ионных кристаллах II 170—176
- в моделях Дебая и Эйнштейна II 89
- и акустические моды II 65
- и рамановское рассеяние II 109
- См. также* Колебания решетки; Фононы
- Оптические свойства I 293, 390—393
- алюминия I 302—303
- благородных металлов II 295—297
- бриллюэновское рассеяние II 109
- ионных кристаллов II 173—176
- и приближение независимых электронов I 345 (с)
- металлов I 31—34, 293—296
- полупроводников II 189, 190
- рамановское рассеяние II 109
- щелочных металлов I 294—296
- Орбитальный момент, замораживание II 273
- Орбиты блоховских электронов в магнитном поле I 232—237
- дырочные I 233
- квантование I 271—273
- открытые I 235
- в благородных металлах I 291, 292
- и магнетосопротивление I 240—242
- период I 234—236
- соотношение между ними в k - и r -пространстве I 234
- См. также* Полуклассическая модель; Экстремальные орбиты
- Основные векторы решетки I 77
- — — алгоритм построения I 94
- Основные носители тока II 219
- Особенности ван Хова I 152, 156
- в фононной плотности уровней II 92, 93
- в электронной плотности уровней I 156
- — — в модели почти свободных электронов I 176, 177
- Особенности Кона II 141
- Остаточное сопротивление II 302
- Остаточные лучи II 176
- Осцилляции Рудермана — Киттеля I 343
- Осцилляции Фриделя I 343
- Ось (поворота) I 128, 129
- Ось c в гексагональных системах I 88
- в тетрагональных системах I 124
- Отжиг II 238
- Отношение c/a для гексагональной плотноупакованной кристаллической структуры I 89
- для решетки, обратной к гексагональной I 98
- «идеальное» I 90
- Отражение брэгговское I 109
- зеркальное I 105 (с), 106 (с)
- относительно плоскости I 120 (с), 129
- порядок I 106
- Отталкивание между сердцевинами атомов или ионов II 11, 27
- в ионных кристаллах II 33
- в случае потенциала Леннарда-Джонса II 28, 29
- и поляризуемость ионных кристаллов II 168
- и фононы в металлах II 154
- потенциал Борна — Майера II 39
- Парамагнетизм II 268—275
- Ван Флека II 269
- в легированных полупроводниках II 282
- закона Кюри II 270—275
- Паули II 277—280
- влияние электрон-фононного взаимодействия II 280 (с)
- — электрон-электронного взаимодействия II 285
- восприимчивость II 279
- температурные поправки II 285
- сравнение с диамагнетизмом в металлах и ларморовским диамагнетизмом II 284
- См. также* Восприимчивость; Закон Кюри; Правила Хунда
- Параметр Грюнайзена II 120—122, 136
- в модели Дебая II 121
- для щелочно-галлоидных кристаллов II 122
- См. также* Тепловое расширение
- Параметр де Бюра II 42, 43
- Параметр порядка (в теории сверхпроводимости) II 362
- аналогия с теорией ферромагнетизма II 362 (с)
- См. также* Теория Гинзбурга — Ландау
- Перекрывание зон I 152, 227

- Переход диэлектрик — металл (переход Мотта) I 191
 — — в модели Хаббарда II 300
 Переход порядок — беспорядок I 310 (с)
p — *n*-переход II 210—232
 вольт-амперная характеристика II 220
 выпрямляющее действие II 217—220, 225—230
 дрейфовый ток II 221
 диффузионная область II 225—228
 — — поля в ней II 232
 диффузионный ток II 221
 изгиб зон II 214
 изготовление II 210, 211
 концентрация неосновных носителей II 217, 229
 — носителей равновесная II 212—217
 — — неравновесная II 227
 обедненный слой (область пространственного заряда) II 210—217, 225—231
 — — в равновесном случае II 212—217
 — — размеры в неравновесном случае II 218
 — — — в равновесном случае II 216, 217
 — — токи в нем II 225—227, 232
 обратное смещающее напряжение II 225
 однородная область II 226—229
 падение потенциала в неравновесном случае II 218
 — — в равновесном случае II 213—217
 плотность заряда в неравновесном случае II 218
 — — в равновесном случае II 217
 ток генерации II 219, 225, 230
 ток насыщения II 220, 225
 ток неосновных носителей II 228, 220
 ток рекомбинации II 219
 — — связь с током генерации II 219
См. также Полупроводники
 Переходные металлы
 магнитный момент ионов II 276
 теплоемкость I 721
 Переэкранировка II 145
 Периодические граничные условия *см.* Граничные условия
 Периодические функции, разложение по плоским волнам I 376—378
 — — теорема Грина I 386
 Периодический потенциал I 139, 140, 195, 196, 329, 330. *См. также* Уравнения Хартри; Уравнения Хартри — Фока
 Пироэлектрические кристаллы II 162 (с), 177—179
 — — симметрия II 179
 Плавление II 47
 Плавный переход II 212
 Плазменная частота I 33
 ионная II 139
 и оптические свойства металлов I 33—35, 293
 численные формулы I 372
 Плазменное колебание (плазмон) I 34
 поверхностное I 42
 способы наблюдения I 35
 Пластическая деформация II 248
 Плоские волны I 47
 решеточная сумма I 380, 381
 сумма по первой зоне Бриллюэна I 380
 Плоскость скольжения I 121 (с), 134
 Плотная упаковка сфер I 88—91
 и гексагональная плотноупакованная структура I 89—90
 и гранцентрированная кубическая структура I 92
 и другие структуры I 90, 91
 упаковочный множитель I 94
 Плотность заряда в щелочно-галогидных кристаллах II 13
 — — вблизи поверхности кристалла I 358
 Плотность нормальных мод *см.* Плотность уровней (фононных)
 Плотность поляризации II 158
 Плотность потока тепла I 255
 Плотность уровней (в *k*-пространстве) I 48, 143
 Плотность уровней (фононных) II 92—94
 в модели Дебая II 93
 — — Эйнштейна II 93
 Плотность уровней (электронных)
 в двумерном случае I 67
 в двухзонной модели для почти свободных электронов I 176
 в переходных металлах I 307, 308
 в полупроводниках II 196, 198, 202, 208
 в редкоземельных металлах I 308, 309
 для блоховских электронов I 149—152, 155
 для свободных электронов I 57, 58
 и парамагнетизм Паули II 277, 278
 и спин электрона I 149 (с)
 и теплоемкость I 60
 особенности ван Хова I 152, 156
 особенности в сильном магнитном поле II 273, 274
 поправка за счет фононов II 146
 Плотность электрического тока I 22
 Поверхностные плазмоны I 42
 Поверхностные поправки к одноэлектронному потенциалу для бесконечного объема I 353
 Поверхностные уровни I 366—370
 и теорема Блоха I 368
 теория почти свободных электронов I 369, 370
 Поверхность Ферми I 148, 149
 алюминия I 301
 бериллия I 300
 благородных металлов I 289—292
 вблизи брэгговских плоскостей I 168
 в приближении свободных электронов *см.* Сфера Ферми
 в схеме повторяющихся зон I 149
 — — приведенных зон I 149
 — — расширенных зон I 166
 значение I 264
 определение I 264—281
 построение в приближении почти свободных электронов I 168—172, 174, 178, 179
 Поверхность свинца I 304
 щелочных металлов I 285

- экстремальные площади сечений I 267
 Повороты и упругая энергия II 73
 Подвижность II 185 (с), 221, 222
 Подрешетки магнитные II 309. *См. также*
 Антиферромагнетизм
 Показатель преломления II 157
 — — соотношения Крамерса — Кронига I 392
См. также Диэлектрическая проницаемость
 Поле Холла I 28
 Поливалентные металлы I 298—310
 зонная структура переходных металлов I 306—308
 — — простых металлов I 298—306
 — — редкоземельных металлов I 308—310
 Поликристаллическое состояние I 76 (с)
 — — и дифракция рентгеновских лучей I 111
 Полуклассическая модель I 216—244
 в случае постоянного магнитного поля I 232, 233
 — — — электрического поля I 227, 228, 244
 высокочастотная электропроводность I 252—254
 гамма-тонна I 385
 и движение во взаимно перпендикулярных электрическом и магнитном полях I 236, 237
 и дырки I 228—232
 и заполненные зоны I 224—227
 и квантование орбит I 270—273
 и магнетосопротивление I 237—244
 и модель свободных электронов I 216, 217
 и неоднородные полупроводники II 212
 — — — возможная непримесность II 212
 и примесные уровни в полупроводниках II 201, 202
 и теплопроводность I 254—257
 и термоэлектрические эффекты I 257—260
 и типы носителей I 221, 222
 и экситоны II 245, 247
 и эффект Холла I 237—241
 пределы применимости I 222, 223, 253, 387—389, 393
 статическая электропроводность I 151, 152
 — — в постоянном магнитном поле I 260, 262, 263
 теорема Лиувилля I 225, 385
 теория явлений переноса I 245—263
 уравнения движения I 221
 фазовое пространство I 225
См. также Блоховские электроны; Орбиты
 Полуметаллы I 304, 305
 и полупроводники I 304 (с)
 теплоемкость I 307 (с)
 эффективная масса носителей тока I 206 (с)
 Полупроводники II 184—232
 валентные зоны II 185
 время рекомбинации II 223 (с)
 вырожденные II 195
 генерация носителей II 222
 диамагнетизм (в легированных полупроводниках) II 282
 дифференциальная термо-э. д. с. II 186
 диффузионная длина II 224
 закон действующих масс II 197
 запрещенная зона (энергетическая щель) II 184—186
 — — измерение ширины II 189, 190
 — — температурная зависимость II 189
 зонная структура II 190—193
 — — антимонида индия II 192, 193
 — — германия II 192, 193
 — — кремния II 191, 192
 зоны проводимости II 184
 и диэлектрики II 185
 и полуметаллы I 304 (с)
 концентрация носителей II 194—199, 205—207, 209
 коэффициент диффузии II 221
 легирование II 210, 211
 невырожденные II 195
 — явления переноса II 207
 неособственные II 186
 — концентрация носителей II 198, 199
 носители тока неособственные II 215 (с), 219
 — — основные II 219
 оптические свойства II 189, 190
 парамагнетизм (в легированных полупроводниках) II 282
p — *n*-переход II 211
 плотность уровней II 184, 196, 208
 — — при наличии примесей II 202
 подвижность носителей тока II 185 (с), 221, 222
 полуклассическая модель II 212
 полярные II 189
 примеси *см.* Примеси в полупроводниках
 проводимость II 185—187
 рекомбинация носителей II 222
 собственные II 186
 — концентрация носителей II 197, 198
 сопротивление II 185—188
n-типа II 199
p-типа II 199
 уровень Ферми II 195 (с)
 фотопроводимость II 186
 химический потенциал II 195, 197—199
 — — и энергия Ферми I 149 (с), II 195 (с)
 циклотронный резонанс II 193, 194, 208
 электрохимический потенциал II 213, 214
 Поляризация колебаний решетки II 67
 в решетке с базисом II 372—374
 и рассеяние нейтронов II 104 (с), 385
 и симметрия решетки II 77
 продольная и поперечная II 70
 Поляризуемость II 166—176
 атома водорода II 182
 атомная II 166—168
 атомов инертных газов II 168
 и диэлектрическая проницаемость (соотношение Клаузиуса — Москотти) II 166
 ионов галогенов II 168
 ионов щелочных металлов II 168
 ковалентных кристаллов II 177—179
 модель деформируемых ионов II 169, 173
 связи II 177

- смещения II 166, 168—170
См. также Диэлектрическая проницаемость
- Поляризуемость
- Поляритон II 174
- Полярные кристаллы II 179 (с)
- Полярные полупроводники II 189
- Поляроны II 243, 244
- Порошковый метод (метод Дебая — Шеррера) I 111—113
 — — построение Эвальда для него I 112
- Постоянная Больцмана I 38
 — — точное численное значение I 371
- Постоянная Маделунга II 35, 36
- Постоянная решетки I 85
 гексагональной плотноупакованной структуры I 89
 о. ц. к. и г. п. к. монокристаллической решетки Браве I 82
 ромбических кристаллов I 135
 ромбоэдрических (тригональных) кристаллов I 135
 структуры алмаза I 88
 хлорида натрия I 92
 хлорида цезия I 92
 цинковой обманки I 93
 тетрагональных кристаллов I 135
- Построение Эвальда I 109
 в методе вращающегося кристалла I 112
 в методе Лауэ I 111
 в порошковой методике I 112
- Потенциал Борна — Майера II 39
- Потенциал «6—12» Леннарда-Джонса II 28—30
 — — — параметры для инертных газов II 29
- Потенциал решетки *см.* Периодический потенциал
- Потенциал Юкавы I 341
- Правила Хунда II 265—268
 в применении к ионам переходных металлов II 274
 — — к редкоземельным ионам II 273
 формула II 283
- Правило Кюлера I 263
- Правило Матиссена I 323, 324
- Предел Казимира II 133 (с)
- Предположение о локальности I 32, 278, 390
- Приближение времени релаксации (τ -приближение) I 21, 246, 247
 для общей неравновесной функции распределения I 247—251
 и законы сохранения I 327
 и локальное сохранение заряда I 261
 и правило Матиссена I 323, 324
 критика I 313—328
 применимость для изотропного упругого рассеяния на примесях и закон Видемана — Франца I 322, 323
 сравнение с более общей формулировкой I 318
См. также Столкновения; Уравнение Больцмана
- Приближение Гайтлера — Лондона II 293, 304, 305
 в модели Хаббарда для молекулы водорода II 305, 306
 пределы применимости II 293
 формула для величины обменного расщепления в молекуле водорода II 294
- Приближение жестких ионов II 168
 — — — недостатки II 169, 173
- Приближение малой амплитуды колебаний II 50, 115
- Приближение независимых электронов I 21, 73, 139, 195
 недостаточность в магнитных задачах II 287, 288, 290—294
 — в редкоземельных металлах I 309
 — в сверхпроводниках II 340
 — в электронном газе низкой плотности II 299
 — для частично заполненных зон в рамках метода сильной связи I 191
 и приближение свободных электронов I 21, 73
 обоснование I 344
 учет электрон-электронного взаимодействия I 329—337.
См. также Теория ферми-жидкости; Уравнения Хартри — Фока; Электрон-электронное взаимодействие
- Приближение почти свободных электронов I 157—179
 аналогия в теории колебаний решетки I 77 (с)
 в одномерном случае I 161
 геометрический структурный фактор I 173—178
 значения энергии вблизи одной брэгговской плоскости I 162—165, 175—178
 — — вдали от брэгговских плоскостей I 160
 зоны p -типа и s -типа I 161
 иллюстрация на примере некоторых металлов, I 283—306
 и порог межзонных оптических переходов в алюминии II 302—304
 — — — — в щелочных металлах I 294, 295
 и спин-орбитальное взаимодействие I 175
 номер зоны I 158
 соотношение с методом псевдопотенциала I 211—213
 сравнение с обычной теорией возмущений I 159 (с)
 теория поверхностных уровней I 366—369
 уровни в гранецентрированной кубической решетке I 167
 уровни в схемах расширенных, приведенных и повторяющихся зон I 164, 165
- Приближение самосогласованного поля (приближение Хартри) *см.* Периодический потенциал
- Приближение свободных электронов I 21, 72, 73
 в двумерном случае I 67
 вигнеровский кристалл II 299

- волна спиновой плотности II 299
 диамагнетизм II 280, 281
 диэлектрическая проницаемость I 33, 338—343
 и взаимодействие между электронами I 329—352
 и когезия в металлах II 40—44
 и приближение независимых электронов I 24, 73
 и щелочные металлы I 284—287
 и экранирование I 337—344
 квантование уровней в магнитном поле I 270, 271, 281
 корреляционная энергия I 336
 модель Друде I 17—42
 модель Зоммерфельда I 43—69
 модуль всестороннего сжатия I 52, 53
 недостатки I 70—72
 обменная энергия I 334
 парамагнетизм I 277—280
 — в невырожденном случае I 284
 основное состояние, свойства I 45—53
 основные формулы I 371, 372
 плотность электронов проводимости I 19, 20, 72
 — — — выраженная через k_F I 49
 плотность энергии основного состояния в отсутствие взаимодействия I 334
 — — — при наличии взаимодействия I 52
 — — тепловой I 60
 предел высокой плотности I 334
 приближение Хартри — Фока I 333—337
 теория ферми-жидкости I 344—350
 теплоемкость I 60—63
 термодинамические свойства I 53—63
 уравнение состояния I 52, 68
 уровни в г. ц. к. решетке I 167
 химический потенциал I 60
 Приближение Слэтера для обменного члена I 336
 Приближение Хунда — Мулликена II 293 (с)
 Примеси
 и бесщелевая сверхпроводимость II 341 (с)
 и проводимость I 218, 314
 и эффект Кондо II 302—304
 магнитные II 300—304
 упругое рассеяние на них I 320—322
См. также Дефекты в кристаллах
 Примеси в полупроводниках
 боровский радиус II 201
 доноры и акцепторы II 199
 и концентрация носителей тока II 195, 196, 198, 199, 205—207, 209
 и удельное сопротивление II 187
 легирование II 210, 211
 населенность уровней при термодинамическом равновесии II 203—206
 проводимость за счет примесной зоны II 207
 энергия связи II 203
См. также Полупроводники
 Примитивная ячейка I 83, 84
 объем I 83
 — в обратной решетке I 98, 103
 Принцип детального равновесия I 321
 Принцип Паули I 45, 332 (с)
 и инертность заполненных зон I 225 (с)
 и классическая динамика электрона I 65
 и куперовские пары II 369
 и магнитное взаимодействие II 289, 290
 и непроницаемость ионов II 11
 и основное состояние в приближении свободных электронов I 48
 и рассеяние на примесях I 321, 322
 и частота рассеяния электрона I 313
 и электрон-электронное рассеяние I 345—348
 Принцип соответствия I 272
 Пробой Зивера *см.* Пробой электрический
 Пробой магнитный I 223
 в гексагональных двухвалентных металлах I 300
 и спин-орбитальное взаимодействие I 223
 и функции Ванье I 193
 условия его отсутствия в полуклассической модели I 222, 223, 387—389
 Пробой электрический I 223
 в неоднородных полупроводниках II 212
 и функции Ванье I 193
 условия его отсутствия в полуклассической модели I 222, 223, 387—389
 Промежуточное состояние в сверхпроводниках II 346 (с)
 Простая гексагональная решетка Бравэ I 88
 решетка, обратная к ней I 98
 связь с ромбической решеткой I 127 (с)
 — с ромбоэдрической (тригональной) решеткой I 133 (с)
См. также Гексагональная плотноупакованная структура
 Простая кубическая решетка Бравэ I 78
 координационное число I 83
 примеры химических элементов I 82
 решетка, обратная к ней I 97
 решеточная сумма I 301
 упаковочный множитель I 94
 Простая моноклинная решетка Бравэ I 125, 126
 Простая тетрагональная решетка Бравэ I 123, 124
 Пространственные группы I 120
 количество I 127, 133
 симметричные и несимметричные I 134
 соотношение с точечными группами и решетками Бравэ I 133, 134
 эквивалентность I 122 (с)
 Пространственные размеры атомных волновых функций I 182
 «Простые» металлы (металлы с почти свободными электронами) I 157, 306, 307
 Процесс намагничивания II 335, 336
 Процессы переброса II 129, 130
 вымерзание II 129
 и выбор элементарной ячейки II 130
 и нормальные процессы II 129
 и сохранение квазиимпульса II 129
 и теплопроводность II 131—133
 и увлечение фононов II 153, 154
 и электросопротивление II 152—154

Прочность кристаллов идеальных II 248

— — реальных II 252, 253

См. также Дислокации

Прямая решетка I 95

Прямой обмен II 296, 297

Прямой оптический переход II 190

Пьезоэлектричество II 179 (с)

Работа выхода I 354—359

для неэквивалентных поверхностей I 359

и контактная разность потенциалов I 359—361

и термоэлектронная эмиссия I 362—364

Радиус ионный *см.* Ионные радиусы

Радиус ковалентный II 19 (с)

Разложение Зоммерфельда I 59, 67

— — вывод I 374, 375

Размагничивающий фактор II 337

Размерные эффекты I 280, 281

Рамановское (комбинационное) рассеяние II 49, 109—113

классический подход II 111—113

стоксовы и антистоксовы компоненты II 109

Распределение Бозе — Эйнштейна II 81 (с)

Распределение Больцмана *см.* Распределение Максвелла — Больцмана

Распределение Максвелла — Больцмана I 41, 43, 44

и невырожденные полупроводники II 207, 208

сравнение с распределением Ферми — Дирака I 43—44

Распределение Пуассона I 40, 41

Распределение Ферми — Дирака I 43, 44, 53—55

в пространстве скоростей I 43, 63, 64

вывод I 43, 44, 53—55

классический предел I 68

при термоэлектронной эмиссии I 362, 363

сравнение с распределением Максвелла — Больцмана I 43, 44

Рассеяние

вперед (на малые углы) и температурная зависимость удельного электросопротивления II 152

и незатухающие токи II 364, 365

на магнитных примесях II 302—304

неупругое и неприменимость закона Видемана — Франца I 322, 323

упругое изотропное на примесях I 320—322

электронов, механизмы I 314, 315

электрон-фононное II 149—154

электрон-электронное I 21, 22, 345—348

См. также Ангармонические члены; Бриллюэновское рассеяние; Время релаксации; Дифракция рентгеновских лучей; Приближенные времена релаксации; Рамановское рассеяние; Рассеяние нейтронов; Столкновения

Рассеяние нейтронов II 49, 98—107, 381—385

бесфононное II 100, 384

двухфононное II 103, 104

длина рассеяния II 381

законы сохранения в однофононных процессах II 106, 107

и время жизни фононов II 103, 104

и квазимпульс II 99, 100, 379, 380

и магнитное упорядочение II 98 (с), 312—314

и определение структуры кристаллов II 100

и поляризация фононов II 104 (с), 385

и спиновые волны II 322, 323

и фактор Дебая — Валлера II 114, 385

когерентное II 97 (с), 381 (с)

магнитные пики II 312, 313

общая теория II 381—385

однофононное II 103, 104

рассматриваемое как волновой процесс II 111—113

Рассеяние света *см.* Бриллюэновское рассеяние; Рамановское (комбинационное) рассеяние

Расширенная зона I 175

Расщепление в кристаллическом поле II 273

Расщепление между триплетным и синглетным состояниями II 290—294

Редкоземельные ионы, эффективное число магнетонов Бора II 273

Редкоземельные металлы, зонная структура I 308—310

— — косвенный обмен II 301

РеноORMALИЗАЦИОННАЯ группа II 316 (с)

Рентгеновские лучи, энергия I 104

— — — сравнение с энергией фононов II 108

Решетка I 74, 87 (с)

Решетки Бравэ I 76—87

группа их симметрии I 119, 121, 123

и конечные кристаллы I 78

количество I 127, 128

нетрансляционная симметрия I 119—137

операции симметрии I 212, 128—131

— — — разренные углы поворота I 129, 137

определения I 77, 78, 82 (с)

происхождение названия I 122

симметрия относительно инверсии I 136

средних положений в динамической системе II 52

типы I 122—127.

См. также Кристаллические системы; Типы решеток Бравэ

Решетка обратная *см.* Обратная решетка

Решетка прямая I 95

Решетка с базисом I 86, 87

— — — обратная к ней I 96 (с)

Решеточная теплоемкость *см.* Теплоемкость решеточная

Решеточная теплопроводность *см.* Теплопроводность диэлектриков

Решеточные суммы II 31

— — для кулоновского потенциала II 34—37

Ридберг I 50, 371

Род фазового перехода II 180. *См. также* Критическая температура; Критическая точка

- Ромбическая кристаллическая система I 124, 125, 135
- Ромбоэдрическая (тригональная) решетка Бравэ I 126, 135
- решетка, обратная к ней I 103
- связь с кубическими решетками Бравэ I 126 (с), 136
- Рост кристаллов II 253—254
- Сверхобмен II 296, 297
- Сверхпроводимость II 340—369
- бесщелевая II 341 (с)
- вихревые линии II 347—348
- длина когерентности II 352
- «жесткие» сверхпроводники II 348
- идеальный диамагнетизм II 341
- изотопический эффект II 359 (с)
- и затухание ультразвука II 350, 351
- и идеальная проводимость II 345, 352
- и инфракрасное поглощение II 350
- и поглощение высокочастотного излучения II 349, 350
- и триплетное спаривание II 356 (с)
- квантование потока II 348 (с), 363, 364
- концентрация сверхпроводящих электронов II 351
- критическая температура II 342, 343
- критический ток II 344
- — в цилиндрической проволоке II 369
- намагниченность II 347
- основное состояние II 355
- параметр порядка II 362
- первого и второго рода II 346—348
- промежуточное состояние II 346 (с)
- разрушение во внешнем поле II 344. *См. также* Критическое поле
- сверхпроводящие элементы II 341
- сильная связь II 358, 360
- скрытая теплота перехода в магнитном поле II 368
- смешанное состояние II 346
- теплоемкость низкотемпературная электронная II 368
- связь с величиной критического поля II 360
- скачок II 360—361
- теплопроводность II 344, 345
- термодинамика II 368
- термоэлектрические свойства I 257, II 344, 345, 365 (с)
- фазовая диаграмма II 346
- эффект Мейснера II 345, 346, 353, 361, 362
- эффекты Джозефсона II 365—367
- См. также* Критическое поле; Куперовские пары; Незатухающие токи; Теория Бардина — Купера — Шриффера; Теория Гинзбурга — Ландау; Туннелирование; Уравнение Лондонов; Энергетическая щель
- Сверхтонкое (контактное, фермиевское) взаимодействие II 281 (с)
- Свободная энергия (Гельмгольца) I 53, II 117
- — магнитная II 260
- Свободный заряд и связанный заряд II 158 (с), I 391
- Связывающие состояния II 293 (с)
- Связь Рассела — Саундерса II 265
- Связь химическая II 10, 11, 21
- Сдвиг Найта II 282
- Сдвиг (трансляция) решетки Бравэ I 82
- Сдвиговая деформация II 240
- Сдвиговое напряжение II 249
- Сегнетоэлектричество II 179, 180
- Сжимаемость адиабатическая и изотермическая II 119. *См. также* Модуль всестороннего сжатия
- Сила Лоренца I 27
- Силовые постоянные II 54
- Сильная связь электронов *см.* Метод сильной связи
- Симметрия относительно инверсии и фурье-компоненты периодического потенциала I 144
- Симморфные пространственные группы I 134
- Синглетные состояния II 289
- Скейлинг II 327—329. *См. также* Критическая точка
- Скин-слой, глубина I 278, 282
- Скольжение II 249
- Скорость блоховских электронов I 147, 380
- — — согласно методу сильной связи I 189
- Слэтеровский детерминант I 332
- Смешанное состояние в сверхпроводниках II 346—348
- — — сравнение с промежуточным состоянием II 346
- s* — *d*-смешивание (гибридизация) I 185
- Смещающее напряжение в *p* — *n*-переходе II 219
- Собственные полупроводники II 186. *См. также* Полупроводники
- Скорость Ферми I 50, 51
- Соотношение Боме — Ставера II 141
- Соотношение Клаузиуса — Моссотти II 166
- Соотношение Лиддана — Сакса — Теллера II 171
- в сегнетоэлектриках II 181
- и мягкие моды II 181
- обобщенное II 183
- Соотношение Лоренца II 165
- Соотношение Моллю II 257, 258
- Соотношение Эйнштейна II 222
- в вырожденном случае II 231
- вывод на основе кинетической теории II 231
- Соотношения Крамерса — Кронига I 392
- Соотношения Онсагера I 263
- Состояние и уровень I 45 (с)
- Сохранение импульса, сравнение с сохранением квазиимпульса II 375, 376. *См. также* Квазиимпульс
- Спаривание *см.* Куперовские пары; Теория Бардина — Купера — Шриффера
- Спиновая корреляционная функция II 320
- вид вблизи критической точки II 329 (с)
- при высоких температурах II 324, 325

- Спиновая энтропия II 275—277
- Спиновые волны
в анизотропной модели Гейзенберга II 322 (с), 337, 338
в антиферромагнетиках II 322
в ферромагнетиках 318—323
— — и спонтанная намагниченность при низких температурах II 321, 322
наблюдение их II 322, 323
суперпозиция II 320, 321
- Спиновые матрицы Паули, алгебраические свойства II 283
- Спиновый гамильтониан II 294—296
изотропия II 295
и энергия дипольного взаимодействия II 295
- См. также* Магнитное взаимодействие; Модель Гейзенберга
- Спин-орбитальная связь *см.* Спин-орбитальное взаимодействие
- Спин-орбитальное взаимодействие
в двухвалентных гексагональных металлах I 299, 300
в металлах с гексагональной плотноупакованной структурой I 175, 299, 300
в методе сильной связи I 190, 191
в расчетах для почти свободных электронов I 175
и магнитная анизотропия II 295, 335
и магнитное взаимодействие II 288
и магнитный пробой I 223
- Спин электрона I 48
— — и плотность уровней I 149 (с)
- Сплавы I 310, 311
— разбавленные магнитные I 301, 302
- Спонтанная намагниченность II 286, 309
вид при низких температурах в рамках модели Гейзенберга II 321, 322
— — — в теории молекулярного поля II 330, 331 особенность в критической точке II 315 *См. также* Ферромагнетизм, Ферромагнетизм
- Статическая модель решетки I 74, II 45—49
- Стекла, их теплоемкость и теплопроводность I 133 (с)
- «Стержни» I 365
- Стехиометрические сплавы I 310
- Стоксова компонента II 109
- Столкновения
блоховских электронов I 218
вероятность I 316—318
влияние неравновесной функции распределения I 316—318
в модели Друде I 21—22
и термодинамическое равновесие I 22, 246
между фононами II 127. *См. также* Ангармонические члены; Второй звук
механизмы I 219, 314, 315
с магнитными примесями II 302—304
с немагнитными примесями (упругое) I 320—322
электрон-фононные II 149, 154
- См. также* Время релаксации; Приближение времени релаксации; Рассеяние
- Столкновительный член I 319
- Структура алмаза I 87, 88
и преобразование инверсии I 136
структурный фактор I 115
угол между связями I 94
упаковочный множитель I 94
- Структура белого олова I 135
— вурцита II 18
— графита I 305
— перовскита II 181
- Структура типа пчелиных сот I 78
и гексагональная плотноупакованная структура I 90
как решетка с базисом I 87
- Структура хлорида натрия I 91, 92
структурный фактор I 118
у щелочно-галлоидных кристаллов II 12
- Структура хлорида цезия I 91, 93
— — — у щелочногаллоидных соединений II 12
- Структура цинковой обманки I 88, 93
ионных кристаллов типа $A_{II}B_{VI}$ II 18, 19
кристаллов соединений типа $A_{III}B_V$ II 19, 20
связь со структурой вурцита II 19
структурный фактор I 118
- Структурный фактор I 113—116
в двухвалентных металлах I 299
гексагональной плотноупакованной структуры I 117, 118
динамический II 283
объемноцентрированной решетки Бравэ, рассматриваемой как простая кубическая решетка с базисом I 114
структуры типа алмаза I 115
- Сфера Ферми I 49
в г. ц. к. моновалентном металле I 283, 288, 311
в г. ц. к. трехвалентном металле I 301, 302, 311
в г. ц. к. четырехвалентном металле I 172
в о. ц. к. моновалентном металле I 283
в щелочных металлах I 284—287
- Сфера Эвальда I 109
- Схема повторяющихся зон I 149, 166
— приведенных зон I 149, 166
— расширенных зон I 165, 166
- Температура Дебая *см.* Дебаевская температура
- Температура Кюри *см.* Критическая температура магнитного перехода; Критическая температура сегнетоэлектрического перехода
- Температура Нееля II 314
- Температура Ферми I 51, 52
- Температура Эйнштейна II 91
- Тензор деформации II 72
- Тензор проводимости I 243
в гексагональных системах I 260
в кубических системах I 251

- Теорема Блоха I 140
доказательства первое и второе I 140, 143
и поверхностные уровни I 366—370
- Теорема Бора — ван Левен I 267, II 261 (с)
- Теорема Вигнера — Эккарта II 269, 284
- Теорема Грина (для периодических функций) I 386
- Теорема Лиувилля I 225, 385
— — и вывод уравнения Больцмана I 319 (с)
- Теорема Флоке I 140 (с)
- Теорема Яна — Теллера II 275
- Теория Бардина — Купера — Шриффера (БКШ) II 353—362
возбужденные состояния II 357
и куперовские пары II 354—357
и незатухающие токи II 364
и эффект Мейснера II 361, 362
критическая температура II 358
критическое поле II 359, 360
основное состояние II 355
скачок теплоемкости II 360, 361
теплоемкость (электронная) при низких температурах II 360
энергетическая щель II 357
эффективное взаимодействие II 357.
См. также Куперовские пары; Сверхпроводимость
- Теория возмущений и приближение почти свободных электронов I 159 (с), 161 (с)
— — и электронные уровни в магнитном поле II 262
- Теория Гинзбурга — Ландау II 362, 363
вихри II 363 (с)
и уравнение Лондонов II 363
квантование потока II 363, 364
ток II 362
- Теория Дебая — Хюккеля I 341 (с)
— — — для обедненного слоя II 231
- Теория жидкостей, сравнение с теорией твердых тел I 74
- Теория Кондо II 302—304
- Теория локального поля II 163—166
- Теория металлов Зоммерфельда I 45—69.
См. также Приближение свободных электронов
- Теория металлов Лоренца I 66, II 208 (с)
- Теория молекулярного поля II 329—333
вблизи критической точки II 338
восприимчивость II 332, 338
закон Кюри — Вейсса
критика ее II 329
низкотемпературная спонтанная намагниченность II 332
определение спонтанной намагниченности II 330, 331
применимость в случае сверхпроводящего перехода II 359 (с), 360 (с)
сравнение критической температуры, полученной в ее рамках, с точным значением II 331
- Теория упругости II 71—75
связь с теорией колебаний решетки II 71—75
- упругие постоянные 73—75
— — и ангармонические члены II 116
— — число независимых постоянных для семи кристаллических систем II 74.
См. также Модуль всестороннего сжатия
- Теория ферми-жидкости I 344—350
квазичастицы I 348—350
краткий обзор I 350
f-функция I 349, 350
электрон-электронное рассеяние I 345—348
- Тепловое расширение II 117—123
и зависимость частот нормальных колебаний от объема II 118, 119
и запрещенная зона в полупроводниках II 189
и параметр Грюнайзена II 120—123
коэффициент теплового расширения II 119, 122, 123
металлов II 122, 123
температурная зависимость II 121, 122
См. также Параметр Грюнайзена
- Теплоемкость магнитная
особенность в критической точке II 315, 316
сравнение с решеточной теплоемкостью II 285
- Теплоемкость решеточная II 46, 47, 54—58, 81—91
вид при высоких температурах II 82, 83, 95
— при низких температурах II 79, 83—85
в случае *d* измерений II 95, 96
для нелинейного (при малых *k*) закона дисперсии II 96
модель Дебая II 85—89
модель Эйнштейна II 89—91
— — сравнение с моделью Дебая II 89—91
недостаточность классической теории II 57, 58
общий вид в гармоническом приближении II 81
при постоянном объеме и при постоянном давлении II 56 (с), 119
сравнение с магнитной теплоемкостью II 285
сравнение с электронной теплоемкостью II 91, 155
- Теплоемкость электронная
в сверхпроводниках II 348, 349
— — низкотемпературная II 360, 361
— — при сверхпроводящем переходе II 360, 361
— — связь с критическим полем II 368
и плотность уровней I 61
кубический член I 68, 72, II 155
линейный член I 60—63, 72
— — фоновая поправка II 147 (с)
несостоятельность классической теории I 39
при постоянном объеме и при постоянном давлении I 62 (с)
сравнение с решеточной II 91, 155

- Теплоемкость электронная** }
теория в приближении свободных электронов I 56, 59—63
- Теплопроводность диэлектриков** II 123—133
бесконечная в гармоническом приближении II 124
бесконечная в отсутствие процессов переброса II 131
и колебания решетки II 48
и процессы переброса II 129—133
предел Казимира II 133 (с)
при высоких температурах II 128, 129
при низких температурах II 129—133
сравнение с теплопроводностью металлов I 35, II 124 (с)
- Теплопроводность металлов** I 36, 45—40
в модели Зоммерфельда I 66
в полуклассической модели I 254—257
в сверхпроводниках II 344, 345
сравнение с теплопроводностью диэлектриков I 35, II 124
формула Друде I 38
См. также Закон Видемана — Франца
- Термодинамический потенциал Гиббса** I 373
— — — для сверхпроводника II 368
- Термодинамическое (тепловое) равновесие и столкновения** I 22, 246
— — — локальное I 22, 246
- Термомагнитные эффекты** I 259 (с), 261
- Термоэлектрические эффекты** I 39—41, 66, 257—260, 262
— — в сверхпроводниках I 257, II 344, 345, 365 (с)
- Термоэлектрическое поле** I 39
- Термоэлектродвижущая сила (термо-э.д.с.)**
дифференциальная I 40, 257—259
в полуклассической модели I 257—259
в сверхпроводниках I 257, II 344, 345, 365 (с)
в теории свободных электронов I 66
и колебания решетки I 259
и эффект Пельтье I 259, 260
и эффект Томсона I 262
недостаточность классической теории I 40
- Термоэлектронная эмиссия** I 362—364
- Тетрагональная кристаллическая система** I 123, 124, 135
- Типы носителей** I 221, 222
- Типы решеток Браве**
базоцентрированная ромбическая I 125
гранецентрированная кубическая I 81, 82
гранецентрированная ромбическая I 125
объемноцентрированная кубическая I 79—81
объемноцентрированная ромбическая I 125
простая гексагональная I 83, 126
простая кубическая I 78
простая моноклиная I 125
простая ромбическая I 125
простая тетрагональная I 123, 124
ромбоэдрическая (тригональная) I 126
триклинная I 126
центрированная моноклиная I 126
центрированная тетрагональная I 124
- Ток генерации** II 219
— — формулы II 225—230.
См. также $p - n$ -переход
- Ток насыщения в $p - n$ -переходе** II 219—225
— — при термоэлектронной эмиссии I 363
- Ток рекомбинации** II 219
— — связь с током генерации II 219.
См. также $p - n$ -переход
- Точечные группы** *см.* Кристаллографические точечные группы
- Точечные дефекты** II 234. *См. также* Дефекты в кристаллах
- Трехвалентные металлы** I 300—304
- Тригональная кристаллическая система** I 126, 135
связь с гексагональной системой I 133 (с)
— с кубической системой I 126
- Тригональная решетка Браве** *см.* Ромбоэдрическая решетка Браве
- Триклинная кристаллическая система** I 126
- Триклинная решетка Браве** I 126
- Триpletное спаривание в жидком He³** II 356 (с)
- Триpletные состояния** II 289
- Трубка Ландау** I 273, 274
- Туннелирование**
из нормального металла в сверхпроводник II 349
— — — и энергетическая щель II 349
между сверхпроводниками нормальное II 366
эффекты Джозефсона II 365—368
электрона в решетке I 190
- Увлечение фононов** II 153, 154
- Угловой момент, способ обозначения** II 262
- Угол Холла** I 31
— — в веществах с открытыми орбитами I 241
- Упаковочный множитель** I 94
- Упругое рассеяние и закон Видемана — Франца** II 322, 323
- Уравнение Больцмана** I 318—328
вариационный принцип I 327, 328
и законы сохранения I 327
обоснование приближения времени релаксации для изотропного упругого рассеяния на примесях I 324—326
решение в приближении времени релаксации I 319, 320
См. также Приближение времени релаксации
- Уравнение Лондонов** II 351—353
для пластины II 368
и теория Гинзбурга — Ландау II 363
- Уравнение Ричардсона — Дашмена** I 363
- Уравнение состояния диэлектриков** II 117—122
— — — и зависимость частоты нормальных колебаний от объема II 117—121
- Уравнения Максвелла в свободном пространстве** I 32
— — макроскопические в электростатическом случае II 157—162

Уравнения Хартри I 330
— — вывод из вариационного принципа II 331—351.

См. также Периодический потенциал

Уравнения Хартри — Фока I 343, 344
для свободных электронов I 333—337
и волны зарядовой плотности II 299
и восприимчивость Паули II 285
и «глубина зоны» в приближении свободных электронов I 335
и магнетизм свободных электронов I 334, 335

и теплоемкость I 336

и эффективная масса I 352

одноэлектронные уровни I 349, 350

приближение, использующее одноэлектронный потенциал I 336

Уровень Ферми в полупроводниках II 195 (с).

См. также Химический потенциал

Уровни Ландау для свободных электронов II 270, 271

Условие дифракции рентгеновских лучей

формулировка Брэгга I 105, 106

— Лауэ I 106—108

— — и обратная решетка I 107

— — эквивалентность формулировке Брэгга I 108, 109

Условная элементарная ячейка I 84, 85

— — — для гранецентрированной и объемноцентрированной решеток Браве I 87

«Усы» II 254

Фазовое пространство I 225

Фазовый сдвиг I 154

Фактор Дебая — Валлера II 114, 384

g-фактор Ланде II 270, 388

— электронный I 275, II 262

Ферми-газ *см.* Приближение свободных электронов

Фермиевское (контактное, сверхтонкое) взаимодействие II 281

Ферромагнетизм II 310, 311

восприимчивость II 326 (с)

критическая температура (температура

Кюри) II 311, 314

отличие от ферромагнетизма II 310, 311, 326 (с)

теория молекулярного поля II 338

Ферромагнетизм II 286, 309—311

восприимчивость II 315, 325, 326, 332, 333

в газе свободных электронов II 297—299

в зонных теориях II 299 (с)

в модели Гейзенберга II 316—323

гистерезис II 335

домены II 333—336

и дипольное взаимодействие II 288, 333—337

коэрцитивная сила II 335, 336

критическая температура (температура

Кюри) II 286 (с), 311, 314

критические показатели степени II 316 (с)

направления легкого и трудного намагничивания II 335 (с)

отличие от ферромагнетизма II 310, 311, 326 (с)

процесс намагничивания II 335, 336

спиновые волны II 318—323

спонтанная намагниченность при низких температурах II 320—322

теория молекулярного поля II 329—332

энергия анизотропии I 335, 336

См. также Магнитное взаимодействие;

Магнитное упорядочение; Спонтанная намагниченность

Флуктуационно-дипольные (вандерваальсовские) силы II 21, 22

в ионных кристаллах II 33

и потенциал Леннарда-Джонса II 28, 29

происхождение II 24, 25

Флюксов II 364

Фононы

акустические II 64, 66, 70

взаимодействие с электронами II 145—154

в ионных кристаллах II 157, 170—173

в металлах II 138—156

волновые пакеты II 124

второй звук II 133—135

времена жизни II 104

дебаевская модель спектра II 85—89, 92, 93

и восприимчивость Паули II 280 (с)

и диэлектрическая проницаемость металлов II 141—144

и запрещенная зона в полупроводниках II 189

и концентрация вакансий II 235, 236, 256

и межзонные переходы I 294

и оптические свойства полупроводников II 189, 190

и плотность тепловой энергии II 81

и рассеяние нейтронов II 104 (с)

и сверхпроводимость II 353, 354

и тепловое расширение II 117—122

и теплоемкость II 81—91

и теплопроводность II 123—133

и ширина линий центров окраски II 242

и электросопротивление II 149—154

и эффективная масса электрона II 145—147, 155, 156

как квантованные нормальные моды II 80

квазиимпульс II 99, 100, 375—380

квантовомеханическое описание II 371—374

краткий обзор основных физических эффектов II 46—49

нормальные процессы II 129

операторы рождения и уничтожения

— — — для решетки Браве II 372

— — — для решетки с базисом II 373

определение спектра с помощью рассеяния нейтронов II 98—104, 383, 384

— — — рентгеновских лучей II 385, 386

— — — света II 108—111

оптические II 64, 65, 70—80

особенности ван Хофа II 92, 93

особенности Кона II 14

плотность уровней II 92—94

Фононы

- поляризация II 68—71
- процессы бесфононные II 100, 384
- 1-фононные II 101, 102
- 2-фононные II 103, 104
- n -фононные II 387
- процессы переброса II 129—133
- рождения, уничтожение и рассеяние II 125, 126
- смещения и импульсы ионов, выраженные через операторы рождения и уничтожения II 372, 373
- сравнение с классическим газом II 128 (с), 131 (с), 134, 135
- сравнение с фотонами II 80, 94, 95
- среднее число в термодинамическом равновесии II 81
- столкновения II 126
- числа заполнения II 99 (с)
- эйнштейновская модель спектра II 89—91, 93
- энергия, сравнение с энергией рентгеновских лучей II 108
- См. также* Ангармонические члены; Гармоническое приближение; Колебания решетки; Модель Дебая; Поляризация; Процессы переброса; Электрон-фононное взаимодействие
- Формула Лоренца — Лоренца II 166 (с)
- Форм-фактор атомный I 116, 117
- Фотоны
 - соотношение между энергией и импульсом II 97, 98
 - сравнение нейтронами II 98
 - с фононами II 80, 94, 95
- Фотопроводимость II 186
- Фотоэлектрический эффект
 - и измерение работы выхода I 362
 - и поверхности твердых тел I 354
 - и приближение независимых электронов I 345 (с)
- Функции Ванны I 192, 193
 - область применения I 193
 - соотношения ортогональности I 194
- Функция Бриллюэна II 271
- Функция Ланжевена II 183
- Функция распределения
 - Бозе — Эйнштейна II 82
 - Максвелла — Больцмана I 43 — 45
 - неравновесная электронов I 245
 - — вычисление в приближении времени релаксации I 247 — 251
 - — линеаризация I 250
 - равновесная электронов I 43 — 46
 - скорость изменения за счет столкновений I 317, 318
 - — — в приближении времени релаксации I 317, 318
- Ферми — Дирака I 43, 45, 54 — 56
- фононов II 81
- См. также* Приближение времени релаксации; Распределение Ферми — Дирака; Уравнение Больцмана
- Функция Ферми I 56. *См. также* Распределение Ферми — Дирака

 f -функция I 349**Фурье-образ**

- кулоновского взаимодействия I 333, 351, 352
- формулы обращения I 376—378
- экранированного кулоновского взаимодействия I 341, 351, 352

Химический потенциал

- в собственных полупроводниках II 197, 198
- и энергия Ферми I 56, 60, II 195 (с)
- квазихимический потенциал II 232
- локальный I 246 (с)
- в переменном электрическом поле I 261
- температурная зависимость в металлах II 232
- термодинамическое рассмотрение I 373
- электронного газа при нулевой температуре I 56
- электрохимический потенциал I 258 (с), II 213—215

Химический сдвиг II 281**Центрированная моноклиновая решетка Бравэ I 125****Центрированная тетрагональная решетка Бравэ I 123, 124****Центры окраски II 239—243**

- F -центр II 241
- простая модель II 257, 258
- F_A -центр II 243
- H -центр II 241
- M -центр II 241
- R -центр II 241
- V_K -центр II 242
- ширина линии оптического поглощения II 242

Циклотронная масса I 236, 243

- в металлах I 278
- в полупроводниках II 193
- См. также* Эффективная масса
- Циклотронная частота I 31
- в полупроводниках II 193
- численные формулы I 31, 372

Циклотронный резонанс

- в металлах I 278—280
- в полупроводниках I 278 (с), II 193, 194

Четырехвалентные металлы I 304**Число Авогадро I 19, 63****Число Лоренца I 35, 36****— — теоретическое значение I 66*****См. также* Закон Видемана — Франца****Ширина зоны**

- в методе сильной связи I 187
- в одномерном случае I 155

- для свободных электронов в приближении
Хартри — Фока I 335
сравнение d - и s -зон I 306
- Щелочно-галлоидные соединения II 12—17
дебавская температура II 86
дефекты II 237, 238
диамагнитная восприимчивость II 264
диэлектрическая проницаемость II 176
зонная структура II 14
ионные радиусы II 15—17
когезионная энергия II 33, 34, 36
модуль всестороннего сжатия II 38
оптические моды II 170—174
параметры Грюнайzena I 122
поляризуемость II 168
постоянные решетки I 92, 93
проводимость II 238
распределение плотности заряда II 13
расстояние между ближайшими соседями II 38
центры окраски II 239—242
частоты оптических фононов II 176
- Щелочноземельные металлы I 299
- Щелочные металлы
атомные конфигурации I 283
зонная структура и поверхность Ферми I 284—287
когезия II 40—44
концентрация электронов проводимости в модели свободных электронов I 20
коэффициенты Холла I 30, 287
модуль всестороннего сжатия I 53
оптические свойства I 33, 293—295
парамагнетизм Паули II 280
параметры, отвечающие модели свободных электронов I 51
плотность и размер иона I 42—44
постоянные решетки I 82
потенциалы ионизации II 73
прозрачность в ультрафиолетовой области I 33
сопротивление I 24
теплоемкость I 62
теплопроводность I 36
- Экранирование I 337—344, II 142—145
в p — n -переходе II 231
в приближении Хартри — Фока I 343, 344, II 145—147
ион-ионного взаимодействия II 139
и ферромагнетизм электронного газа II 299
Линдхарда I 342, 343
переэкранировка II 146
— и сверхпроводимость II 353, 354
Томаса — Ферми I 340—342
экранированный кулоновский потенциал I 341
— — — осцилляции I 343
- Экситоны II 244—247
Ванье — Мотта II 247
Френкеля II 244
- Экстремальные орбиты
в циклотронном резонансе I 279
в эффекте де Гааза — ван Альфена I 267—270, 273
и магнетоакустический эффект I 277
и плотность уровней I 273
и эффект Гантмахера I 280, 281
- Электрическая индукция II 158, 165
- Электрический пробой см. Пробой электрический
- Электрическое поле локальное II 163—166
- Электрон блоховский см. Блоховские электроны
- Электрон-ионное взаимодействие (статическое)
в модели Друде I 19, 20
и отрицательные энергии Ферми I 356 (с)
См. также Периодический потенциал
- Электронная плотность I 19
в ионных кристаллах II 13
в ковалентных кристаллах II 8
в металлах I 20
и классификация твердых тел II 5—11
- Электрон-нейтронное взаимодействие (магнитное) II 98 (с)
- Электронное сродство II 13 (с)
- Электронные уровни атомов, размывшиеся в зоны I 187
- Электронный газ I 17—22, 315 (с). См. также Приближение свободных электронов
- Электронный g -фактор II 261, 262
- Электрон-фононное взаимодействие II 145—154
и магнитная восприимчивость II 280 (с)
и одноэлектронная энергия II 145, 146
и сверхпроводимость II 353, 354
и электросопротивление II 149—154
и эффективная масса электрона II 146, 147
константа связи II 148, 149
- Электрон-электронное взаимодействие I 329
352
в модели Друде I 19—21
в приближении Хартри I 330
в приближении Хартри — Фока I 332—337
и время жизни электрона I 346, 347
и магнитная структура II 286—307
и метод сильной связи I 191
и модель Хаббарда II 300
и парамагнетизм Паули II 284, 285
и периодический потенциал I 138, 195, 330, 331
и принцип Паули I 346—348
и рассеяние I 20, 21, 315, 345—348
и сверхпроводимость II 353—355
и теория ферми-жидкости I 344—351
и энергия основного состояния газа свободных электронов I 334
через фононы II 144, 145
См. также Приближение независимых электронов; Теория ферми-жидкости; Уравнения Хартри — Фока, Экранирование

- Электронны атомного (ионного) остова I 18, 115
волновые функции I 197, 198
сравнение с валентными электронами I 197, 198
- Электронны валентные *см.* Валентные электроны
- Электронны проводимости I 18. *См. также* Блоховские электроны; Приближение независимых электронов; Приближение свободных электронов
- Электропроводность высокочастотная в модели Друде I 30, 71
в полуклассической модели I 253
и диэлектрическая проницаемость I 390—393
- Электропроводность высокочастотная и межзонные переходы I 254
квантовомеханический расчет I 253
нелокальная теория I 32
- Электропроводность статическая анизотропия I 71, 251
в неупорядоченных сплавах I 310
в однородном магнитном поле I 260—262
в полуклассической модели I 253
в полупроводниках II 185, 190
и дырки I 252
закон Блоха T^5 II 192
идеальная, отличие от сверхпроводимости II 345, 352
идеальных кристаллов I 218
ионных кристаллов II 238, 239
и запрещенная зона в собственных полупроводниках II 190
и колебания решетки II 47, 48, 119—154
и площадь поверхности Ферми I 261
и примеси в полупроводниках II 186, 187
температурная зависимость I 71, II 48, 152, 185
- Электросопротивление I 22, 23. *См. также* Электропроводность
- Электростатическое поле однородно поляризованной сферы II 182, 183
— — решетки диполей II 1
- Электростатическое приближение II 171 (с), 172 (с), 175 (с)
- Электрохимический потенциал I 258
— — в полупроводниках II 213, 214
- Элементарная ячейка *см.* Примитивная ячейка; Условная элементарная ячейка
- Энергетическая зона I 147. *См. также* Запрещенная зона; Плотность уровней; Ширина зоны
- Энергетическая щель (в нормальных материалах) *см.* Запрещенная зона
- Энергетическая щель (в сверхпроводящих материалах) II 341
и затухание звука II 350, 351
измеренные значения II 359
и магнитные примеси II 341 (с)
и поглощение электромагнитной энергии II 349, 350
и туннелирование II 349
- соотношение с T_c в теории БКШ II 358, 359
- Энергия анизотропии II 335, 336
- Энергия ионизации атомов щелочных металлов и водорода II 23
— — меди, сравнение с калием I 290 (с)
- Энергия основного состояния газа свободных электронов I 334
- Энергия связи *см.* Когезионная энергия
- Энергия Ферми
блоховских электронов I 148
в полупроводниках I 149 (с)
в приближении свободных электронов I 49, 51
и химический потенциал I 56, 60, 195 (с)
отрицательные значения I 356
сравнение с дебаевской частотой II 155
См. также Химический потенциал
- Энтропия
газа свободных электронов I 67
и незатухающие токи в сверхпроводниках II 345
льда II 24
поток I 254
производство II 254
спиновой системы II 276, 277
- Эффект де Гааза — ван Альфена I 265—275
в благородных металлах I 290, 291
в переходных металлах I 308
в щелочных металлах I 284, 285
измерение I 265, 266
и неоднородность магнитного поля I 282
и плотность уровней I 273, 274
и рассеяние I 274, 275
квантование площади орбиты I 271—273
минимальный размер образца I 271 (с)
тепловое уширение I 274
- Эффект Гантмахера I 280, 281
- Эффект Зеебека I 39, 40, 257 (с)
— — отсутствие в сверхпроводниках I 251
- Эффект Мейснера II 345, 346
и теория БКШ II 361, 362
и уравнение Лондонов II 353
См. также Критическое поле; Сверхпроводимость
- Эффект Нернста I 259 (с)
- Эффект Пельтье I 259
— — отсутствие в сверхпроводниках II 345, 365 (с)
- Эффект Риги — Ледюка I 259 (с)
- Эффект Силсби II 344
- Эффект Томсона I 41, 259, 262
- Эффект Холла I 27, 28
в алюминии I 30, 302
в двухзонной модели I 243
в компенсированных материалах I 244
в модели Друде I 27—31
в полупроводниках II 186
в сильных полях в рамках полуклассической модели I 237—241
и знак заряда носителей тока I 28, 29, 239
и концентрация носителей тока I 29, 239, 240
и трудности модели свободных электронов I 70

Эффект Шубникова — де Гааза I 265
Эффект Эттингсгаузена I 259 (с)
Эффективная масса
 в полуметаллах I 306 (с)
 — приближении Хартри — Фока I 352
дырок I 231
и статическая электропроводность I 252
найденная по теплоемкости I 243
тензор I 232, 380, II 191 (с)
теорема I 380
фононный вклад II 145—147, 155, 156
циклотронная (в металлах) I 236, 243
 — измерение I 278
Эффективное число магнетонов Бора II 272—274

Эффекты Джозефсона II 365—367
Эффекты пространственного заряда в термоэлектронной эмиссии I 363, 364
Ядерный магнитный резонанс II 281, 282
 и антиферромагнетизм II 313, 314
 и парамагнетизм Паули II 281, 282
Ячеечная волновая функция, сравнение с атомной I 200, 201
Ячейка см. Условная элементарная ячейка;
Примитивная ячейка
Ячейка Вигнера — Зейтца I 85, 86
 алгоритм построения I 86
 в обратном пространстве см. Зона Бриллюэна первая
 для г. ц. к. и о. ц. к. решеток Браве I 86, 94

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 19. Классификация твердых тел	5
7	Классификация диэлектриков
11	Ионные кристаллы
12	Щелочно-галогидные соединения (ионные кристаллы химических соединений типа AVu)
19	Кристаллы соединений типа $A_{III}B_V$ (промежуточные между ионными и ковалентными)
21	Ковалентные кристаллы
21	Молекулярные кристаллы
22	Металлы
23	Кристаллы с водородной связью
24	Задачи
25	Литература
Глава 20. Когезионная энергия	26
28	Молекулярные кристаллы. Инертные газы
33	Ионные кристаллы
39	Когезия в ковалентных кристаллах и металлах
42	Задачи
44	Литература
Глава 21. Недостатки модели статической решетки	45
46	Равновесные свойства
47	Кинетические свойства
48	Взаимодействие с излучением
Глава 22. Классическая теория гармонического кристалла	50
52	Гармоническое приближение
53	Адиабатическое приближение
54	Удельная теплоемкость классического кристалла. Закон Дюлонга и Пти
58	Нормальные моды одномерной монокристаллической решетки Бравэ
62	Нормальные моды одномерной решетки с базисом
66	Нормальные моды монокристаллической трехмерной решетки Бравэ
70	Нормальные моды трехмерной решетки с базисом
71	Связь с теорией упругости
76	Задачи
78	Литература
Глава 23. Квантовая теория гармонического кристалла	79
80	Нормальные моды и фононы
81	Общее выражение для теплоемкости решетки

82	Теплоемкость при высоких температурах
83	Теплоемкость при низких температурах
85	Теплоемкость при промежуточных температурах. Модели Дебая и Эйнштейна
91	Сравнение решеточной и электронной удельных теплоемкостей
92	Плотность нормальных мод (плотность фононных уровней)
94	Аналогия с теорией излучения черного тела
95	Задачи
96	Литература

Глава 24. Экспериментальные методы определения фононного спектра

97	
98	Рассеяние нейтронов кристаллом
107	Рассеяние электромагнитного излучения кристаллом
111	Волновая картина взаимодействия излучения с колебаниями решетки
113	Задачи
114	Литература

Глава 25. Ангармонические эффекты в кристаллах

115	
116	Общие черты ангармонических теорий
117	Уравнение состояния и тепловое расширение кристалла
120	Тепловое расширение. Параметр Грюнайзена
122	Тепловое расширение металлов
123	Теплопроводность решетки. Общий подход
127	Теплопроводность решетки. Элементарная кинетическая теория
133	Второй звук
136	Задачи
137	Литература

Глава 26. Фононы в металлах

138	
138	Элементарная теория закона дисперсии фононов
141	Особенности Кона
141	Диэлектрическая проницаемость металла
144	Эффективное электрон-электронное взаимодействие
145	Фононный вклад в закон дисперсии электронов
147	Электрон-фононное взаимодействие
149	Зависящее от температуры электросопротивление металлов
152	Модификация закона T^5 при учете процессов переброса
153	Увлечение фононов
154	Задачи
156	Литература

Глава 27. Диэлектрические свойства изоляторов

157	Электростатика диэлектриков
163	Теория локального поля
166	Теория поляризуемости

	177	Ковалентные диэлектрики
	177	Пироэлектричество
	179	Сегнетоэлектрики
	182	Задачи
	183	Литература
Глава 28. Однородные полупроводники	184	
	188	Примеры полупроводников
	190	Типичные примеры зонной структуры полупроводников
	193	Циклотронный резонанс
	194	Число носителей тока при термодинамическом равновесии
	199	Примесные уровни
	203	Населенность примесных уровней при термодинамическом равновесии
	205	Равновесная концентрация носителей в примесном полупроводнике
	207	Проводимость за счет примесной зоны
	207	Теория явлений переноса в невырожденных полупроводниках
	208	Задачи
	209	Литература
Глава 29. Неоднородные полупроводники	210	
	212	Полуклассическая модель
	212	Равновесный $p-n$ -переход
	217	Элементарное рассмотрение выпрямляющего действия $p-n$ -перехода
	220	Основные физические черты неравновесного случая
	225	Более детальная теория неравновесного $p-n$ -перехода
	230	Задачи
	232	Литература
Глава 30. Дефекты в кристаллах	233	
	234	Точечные дефекты. Основные термодинамические характеристики
	237	Дефекты и термодинамическое равновесие
	238	Точечные дефекты и электропроводность ионных кристаллов
	239	Центры окраски
	243	Поляроны
	244	Экситоны
	247	Линейные дефекты (дислокации)
	252	Прочность кристаллов
	253	Деформационное упрочнение
	253	Дислокации и рост кристаллов
	254	Усы
	254	Наблюдение дислокаций и других дефектов
	254	Дефекты упаковки как пример двумерных дефектов
	255	Малоугловые границы зерен
	256	Задачи
	258	Литература
Глава 31. Диамагнетизм и парамагнетизм	259	
	259	Намагниченность и восприимчивость
	261	Расчет атомных восприимчивостей, Общая формулировка

263	Восприимчивость диэлектриков с полностью заполненными атомными оболочками. Ларморовский диамагнетизм
265	Основное состояние ионов с частично заполненными оболочками. Правила Хунда
268	Восприимчивость диэлектриков, содержащих ионы с частично заполненной оболочкой. Парамагнетизм
275	Термодинамические свойства парамагнитных диэлектриков. Адиабатическое размагничивание
277	Восприимчивость металлов. Парамагнетизм Паули
280	Диамагнетизм электронов проводимости
281	Измерение парамагнитной восприимчивости Паули методом ядерного магнитного резонанса
282	Диамагнетизм электронов в легированных полупроводниках
283	Задачи
285	Литература

Глава 32. Взаимодействие электронов и магнитная структура

286	
288	Оценка энергии магнитного дипольного взаимодействия
289	Магнитные свойства двухэлектронной системы. Синглетные и триплетные состояния
290	Вычисление расщепления между синглетным и триплетным состояниями. Несостоятельность приближения независимых электронов
294	Спиновый гамильтониан и модель Гейзенберга
296	Прямой обмен, сверхобмен, косвенный обмен и обмен между делокализованными электронами
297	Магнитное взаимодействие в газе свободных электронов
300	Модель Хаббарда
300	Локализованные моменты в сплавах
302	Минимум электросопротивления и теория Кондо
304	Задачи
306	Литература

Глава 33. Магнитное упорядочение

308	
309	Типы магнитных структур
312	Наблюдение магнитных структур
314	Термодинамические свойства вблизи точки возникновения магнитного порядка
316	Свойства при нулевой температуре. Основное состояние гейзенберговского ферромагнетика
317	Свойства при нулевой температуре. Основное состояние гейзенберговского антиферромагнетика
318	Поведение гейзенберговского ферромагнетика при низких температурах. Спиновые волны
323	Высокотемпературная восприимчивость
326	Рассмотрение поведения системы вблизи критической точки

	329	Теория молекулярного поля
	333	Следствия дипольного взаимодействия в ферромагнетиках. Домены
	337	Следствия дипольного взаимодействия. Раа-магничивающие факторы
	337	Задачи
	338	Литература
Глава 34. Сверхпроводимость	340	
	342	Критическая температура
	344	Незатухающие токи
	344	Термоэлектрические свойства
	345	Магнитные свойства. Идеальный диамагнетизм
	346	Магнитные свойства. Критическое поле
	348	Теплоемкость
	349	Другие проявления существования энергетической щели
	351	Уравнение Лондонов
	353	Микроскопическая теория. Качественные черты
	357	Количественные результаты элементарной микроскопической теории
	361	Микроскопическая теория и эффект Мейснера
	362	Теория Гинзбурга — Ландау
	363	Квантование потока
	364	Микроскопическая теория и незатухающие токи
	365	Сверхпроводящее туннелирование. Эффекты Джозефсона
	368	Задачи
	369	Литература
Приложения	371	
М. Квантовая теория гармонического кристалла	371	
	374	Литература
Н. Сохранение квазимпульса	375	
	376	Вывод закона сохранения
	378	Применения
	380	Литература
О. Теория рассеяния нейтронов в кристалле	381	
	385	Рассмотрение рассеяния рентгеновских лучей
	386	Литература
П. Ангармонические члены и n-фононные процессы	387	
Р. Вычисление g-фактора Ланде	388	
Важнейшие таблицы	389	
Предметный указатель	392	