Н. Б. БРАНДТ
В. А. КУЛЬБАЧИНСКИЙ

КВАЗИЧАСТИЦЫ В ФИЗИКЕ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Н. Б. БРАНДТ
В. А. КУЛЬБАЧИНСКИЙ

КВАЗИЧАСТИЦЫ В ФИЗИКЕ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Издание второе, исправленное

МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ®
2007

УДК 538.9
ББК 22.36; 22.37
Б 87

Брандт Н. Б., Кульбачинский В. А. **Квазичастицы в физике конденсированного состояния.** — 2-е изд., испр. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. — 632 с. — ISBN 978-5-9221-0813-3.

С единой точки зрения рассматриваются общая концепция квазичастиц в физике конденсированного состояния вещества, позволяющая оценивать возбуждения ансамблей сильновзаимодействующих частиц слабо неидеальным газом элементарных возбуждений, и её различные приложения. Наряду с классическими квазичастицами — фононами, экситонами, плазмонами и т. п. рассматриваются менее известные квазичастицы нового поколения — холоны, спиноны, вортексоны, квазичастицы с дробной статистикой, дробным и переменным зарядом, а также гибридные и составные квазичастицы.

Для студентов, аспирантов, преподавателей физических специальностей, научных сотрудников и специалистов в области конденсированного состояния вещества.

ISBN 978-5-9221-0813-3

© ФИЗМАТЛИТ, 2005, 2007
© Н. Б. Брандт, В. А. Кульбачинский, 2005, 2007

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 13
Список обозначений 15

Глава 1

Конденсированное состояние как ансамбль взаимодействующих частиц

§ 1.1. Элементарные частицы в квантовой механике 19
§ 1.2. Структурные единицы вещества 21
§ 1.3. Роль структурных единиц в формировании свойств конденсированных сред 23
1.3.1. Ядра (23). 1.3.2. Электронная оболочка атомов (26). 1.3.3. Статистика ансамблей структурных единиц (26). 1.3.4. Силы взаимодействия (27).

Глава 2

Структура электронных оболочек атомов

§ 2.1. Движение электрона в поле центральных сил 28
2.1.1. Атом водорода (29). 2.1.2. Волновые функции ψ_{nlm} с $n = 2$ и $n = 3$ (31).
§ 2.2. Структура энергетических уровней в одноэлектронном приближении 33
§ 2.3. Многоэлектронные атомы 35
§ 2.4. Заполнение уровней электронами. Правила Хунда 37
§ 2.5. Возбуждённые состояния атома 38
§ 2.6. Гибридизация атомных орбиталей 39
2.6.1. Построение гибридных орбиталей как линейной комбинации исходных (41). 2.6.2. Построение гибридных орбиталей, соответствующих заданной пространственной конфигурации связей атома (42). 2.6.3. Основные типы атомных гибридных орбиталей (44).
§ 2.7. Многоатомные частицы, молекулярные орбитали 46
2.7.1. Связывающие и разрыхляющие орбитали (46). 2.7.2. σ-орбитали (49). 2.7.3. π-орбитали (49). 2.7.4. δ-орбитали (51).
§ 2.8. Энергия молекулярных орбиталей 51
2.8.1. Методы молекулярных орбиталей и валентных связей (53). 2.8.2. Прочность химической связи (57).
§ 2.9. Несвязывающие орбитали 58
§ 2.10. Комплексные соединения 59

Глава 3
Свойства молекул и силы взаимодействия между частицами

§ 3.1. Дипольные моменты молекул 62
§ 3.2. Магнитные свойства молекул 65
§ 3.3. Нековалентные взаимодействия 67
3.3.1. Ионная (гетерополярная) связь (67). 3.3.2. Взаимодействия Ван дер Ваальса (дипольные взаимодействия) (68). 3.3.3. Водородная связь (73).
§ 3.4. Жидкости 74
§ 3.5. Твёрдые тела 75
3.5.1. Ионные кристаллы (76). 3.5.2. Молекулярные кристаллы (76). 3.5.3. Ковалентные кристаллы (77). 3.5.4. Металлы (78). 3.5.5. Решётки с комбинированными типами связи (78). 3.5.6. Структура вещества в конденсированном состоянии (80).
§ 3.6. Трёхмерные кристаллические решётки Браве 80
3.6.1. Элементарные ячейки трёхмерных решёток Браве (81). 3.6.2. Ячейка Вигнера–Зейтца, обратная решётка (83).

Глава 4
Квазичастицы и их характеристики

§ 4.1. Квазичастицы 85
§ 4.2. Основные характеристики квазичастиц 87

Глава 5
Тепловые возбуждения решётки

§ 5.1. Основное состояние кристалла. Нулевые колебания 89
§ 5.2. Методы описания тепловых колебаний кристаллической решётки. Фононы 91
5.2.1. Стоячие волны (91). 5.2.2. Бегущие волны (92). 5.2.3. Закон дисперсии акустических фононов (93). 5.2.4. Изменение закона дисперсии акустических фононов при учёте взаимодействия вторых соседей (96).
§ 5.3. Акустические фононы в трёхмерных кристаллических решётках 99
5.3.1. Энергетический спектр акустических фононов (101). 5.3.2. Спектральная плотность акустических фононов (104).
§ 5.4. Особенности ван Хова 114
5.4.1. Трёхмерная система (114). 5.4.2. Двумерная система (117). 5.4.3. Одномерная система (118).
§ 5.5. Статистика акустических фононов 118
5.5.1. Среднее число фононов (119). 5.5.2. Средняя энергия (120). 5.5.3. Температура Дебая (120).

§ 5.6. Оптические фононы 123
5.6.1. Закон дисперсии оптических фононов для линейной цепочки чередующихся атомов двух сортов с одной степенью свободы (124). 5.6.2. Закон дисперсии оптических фононов для линейной цепочки двух чередующихся сортов атомов с тремя степенями свободы (128). 5.6.3. Оптические фононы в трёхмерных кристаллах (130). 5.6.4. Статистика оптических фононов (131). 5.6.5. Спектральная плотность оптических фононов (132).

§ 5.7. Локальные и квазилокальные фононы 133

§ 5.8. Взаимодействие фононов 137
5.8.1. Ангармонизм колебаний атомов (137). 5.8.2. Механизм фонон-фононного рассеяния (139). 5.8.3. Нормальное рассеяние и процессы переброса (140). 5.8.4. Трёхфононные процессы (142). 5.8.5. Температурная зависимость частоты фонон-фононного рассеяния (145).

§ 5.9. Теплоёмкость решётки 147
5.9.1. Энергия тепловых колебаний решётки (147). 5.9.2. Теория теплоёмкости Дебая (148). 5.9.3. Теплоёмкость двумерной решётки (149).

§ 5.10. Теплопроводность решётки 150
5.10.1. Вклад нормальных процессов рассеяния в теплопроводность (151). 5.10.2. Рассеяние фононов на точечных дефектах (153). 5.10.3. Рассеяние фононов на границах кристалла (153).

§ 5.11. Поверхностные фононы 154

§ 5.12. Фононы и ротоны в жидком гелии 158
5.12.1. Жидкий гелий ^{4}He (158). 5.12.2. Фононы и ротоны (159). 5.12.3. Статистика фононов и ротонов (162). 5.12.4. О природе сверхтекучести (164).

§ 5.13. Рипплоны 167

§ 5.14. Жидкий гелий ^{3}He 170
5.14.1. Теплоёмкость жидкого ^{3}He (172). 5.14.2. Сверхтекучесть гелия ^{3}He (172).

Глава 6

Элементарные возбуждения в электронной ферми-жидкости

§ 6.1. Основное состояние ферми-жидкости 175
6.1.1. Невзаимодействующие электроны в потенциальном ящике (175). 6.1.2. Энергия и импульс Ферми (176). 6.1.3. Два способа введения элементарных возбуждений (178). 6.1.4. Модель ферми-жидкости (182).

§ 6.2. Квазичастицы на дырочной поверхности Ферми 184

§ 6.3. Время жизни квазичастиц 185

§ 6.4. Электрон в поле периодического потенциала кристаллической решётки 187
6.4.1. Адиабатическое приближение (188). 6.4.2. Теорема Блоха (188).

§ 6.5. Квазиимпульс фермиевского электрона 190

§ 6.6. Зоны Бриллюэна 191
6.6.1. Зоны Бриллюэна двумерных решёток (193). 6.6.2. Первая зона Бриллюэна ГЦК-решётки (196). 6.6.3. Первая зона Бриллюэна ОЦК-решётки (198). 6.6.4. Первая зона Бриллюэна ГПУ-решётки (199). 6.6.5. Зоны Бриллюэна для простой кубической решётки (201). 6.6.6. Первая зона Бриллюэна — ячейка Вигнера–Зейтца обратной решётки (201).

§ 6.7. Поверхность Ферми 203
6.7.1. Модель почти свободных электронов (203). 6.7.2. Электронная волна в цепочке атомов (204). 6.7.3. Заполнение зоны Бриллюэна электронами на примере плоской квадратной решётки (206).

§ 6.8. Построение изоэнергетических поверхностей 209
6.8.1. Поверхности Ферми щелочных металлов (209). 6.8.2. Поверхности Ферми благородных металлов (211). 6.8.3. Метод Харрисона построения поверхностей Ферми (213). 6.8.4. Построение поверхности Ферми в схеме расширенных зон Бриллюэна (215). 6.8.5. Построение поверхности Ферми в схеме повторяющихся зон Бриллюэна (219).

§ 6.9. Общая схема построения поверхностей Ферми. Классификация топологии поверхностей Ферми 221
6.9.1. Поверхность Ферми для простой кубической решётки (221). 6.9.2. Поверхность Ферми одновалентного металла с тетрагональной решёткой (224). 6.9.3. Поверхность Ферми алюминия (226). 6.9.4. Поверхность Ферми свинца (229).

§ 6.10. Динамика квазичастиц в кристаллической решётке 231

§ 6.11. Эффективная масса фермиевских электронов 236

§ 6.12. Рассеяние квазичастиц в кристаллах. Общее представление о рассеянии электронов 239
6.12.1. Рассеяние электронов на фононах (242). 6.12.2. Рассеяние с процессами переброса (244).

§ 6.13. Электропроводность 245
6.13.1. Феноменологическое описание электропроводности (245). 6.13.2. Электропроводность в модели фермиевских электронов (246). 6.13.3. Формула Лифшица (249). 6.13.4. Электропроводность в модели «частиц» и «античастиц» (250). 6.13.5. Температурная зависимость электропроводности (253).

§ 6.14. Спектральная плотность состояний элементарных возбуждений 254
6.14.1. Электронные системы с квадратичным законом дисперсии (254). 6.14.2. Системы с произвольным законом дисперсии (258). 6.14.3. Особенности ван Хова в плотности состоя-

ний (259). 6.14.4. Перенормировка плотности состояний в результате электрон-фононного взаимодействия (262).

§ 6.15. Электронная теплоёмкость 264

§ 6.16. Электронная теплопроводность 265

§ 6.17. Фермиевские электроны в постоянном магнитном поле 268
6.17.1. Траектория квазичастицы в реальном пространстве (270). 6.17.2. Циклотронная масса фермиевских электронов (275). 6.17.3. Модель почти свободных электронов (277). 6.17.4. Циклотронная масса при произвольном законе дисперсии (278). 6.17.5. Общие замечания о перенормировке массы электрона в металле (282).

§ 6.18. Энергетический спектр квазичастиц в квантующем магнитном поле 283
6.18.1. Идеальный газ электронов в квантующем магнитном поле (284). 6.18.2. Энергетический спектр идеального газа электронов в кристаллической решётке в квантующем магнитном поле (287). 6.18.3. Спиновое расщепление (290). 6.18.4. Распределение электронов в **p**-пространстве в присутствии квантующего магнитного поля (292). 6.18.5. Плотность электронных состояний в магнитном поле (297). 6.18.6. Энергетический спектр электронов в квантующем магнитном поле с учётом ферми-жидкостного взаимодействия (300).

Глава 7

Квазичастицы в сверхпроводниках

§ 7.1. Куперовские пары 302
7.1.1. Модель поляризационного электрон-электронного притяжения (302). 7.1.2. Куперовские пары в реальном металле (305).

§ 7.2. Электрон-фононное взаимодействие.Теория сверхпроводимости Бардина–Купера–Шриффера 308

§ 7.3. Основное состояние сверхпроводника 308

§ 7.4. Энергия связи куперовских пар 312

§ 7.5. Элементарные возбуждения в сверхпроводниках 313
7.5.1. «Частица»- и «античастица»-подобные возбуждения (313). 7.5.2. Закон дисперсии «частица»- и «античаститца»-подобных возбуждений в сверхпроводниках (317). 7.5.3. Плюсоны и минусоны (318). 7.5.4. Плотность состояний плюсонов и минусонов (320). 7.5.5. Время жизни квазичастиц (324). 7.5.6. Заряд квазичастиц (325). 7.5.7. Время релаксации заряда плюсонов и минусонов (326). 7.5.8. Скорость квазичастиц (327). 7.5.9. Эффективная масса квазичастиц (328).

§ 7.6. Элементарные возбуждения и свойства сверхпроводников 329
7.6.1. Поглощение ультразвука в сверхпроводниках (329). 7.6.2. Электронная теплоёмкость (330). 7.6.3. Электронная теплопроводность (330). 7.6.4. Релаксация ядерных спинов (331).

7.6.5. Сверхпроводящий ток (333). 7.6.6. Андреевское отражение (339).

Глава 8
Тяжёлые фермионы

§ 8.1. Общая характеристика тяжёлых фермионов 342
§ 8.2. Эффект Кондо. Природа пика плотности состояний в системах с тяжёлыми фермионами 342
§ 8.3. Резонанс Абрикосова–Сула 347
§ 8.4. Классификация кондо-систем с тяжёлыми фермионами 349
§ 8.5. Ферми-жидкостные эффекты в системе тяжёлых фермионов . . . 350
§ 8.6. Сверхпроводимость систем с тяжёлыми фермионами 351
§ 8.7. Системы с тяжёлыми фермионами — особый класс веществ . . . 352

Глава 9
Элементарные возбуждения в полупроводниках

§ 9.1. Общие положения 354
§ 9.2. Электроны и дырки 355
§ 9.3. Закон дисперсии электронов и дырок 357
§ 9.4. Плотность состояний электронов и дырок 359
§ 9.5. Статистика электронов и дырок и их концентрации 360

Глава 10
Экситоны

§ 10.1. Экситоны Френкеля и Ванье–Мотта 365
10.1.1. Экситоны Френкеля (365). 10.1.2. Экситоны Ванье–Мотта (367). 10.1.3. Прямые экситоны (368). 10.1.4. Непрямые экситоны (371).
§ 10.2. Экситоны в двумерных и одномерных системах. 372
10.2.1. Экситоны в низкоразмерных полупроводниковых структурах (373). 10.2.2. Экситоны в гетероструктурах полупроводник–диэлектрик (377). 10.2.3. Практические приложения (378).
§ 10.3. Экзотические экситоны 378
§ 10.4. Экситонный диэлектрик 379
10.4.1. Переход полупроводник — экситонный диэлектрик (380). 10.4.2. Переход полуметалла в состояние экситонного диэлектрика (381).
§ 10.5. Экситоны в сильном магнитном поле. 383
§ 10.6. Биэкситоны. 385
§ 10.7. Конденсация экситонов в электронно-дырочную жидкость 387
§ 10.8. Многочастичные экситон-примесные комплексы 393

Глава 11
Поляроны

§ 11.1. Поляроны 396
11.1.1. Поляроны в металлах (396). 11.1.2. Поляроны в полупроводниках (398).
§ 11.2. Поляроны в ионных кристаллах 398
11.2.1. Поляроны малого радиуса (400). 11.2.2. Поляроны большого радиуса (401). 11.2.3. Константа связи между электронами и оптическими фононами (402). 11.2.4. Энергия электрона в потенциальной (поляризационной) яме (403).
§ 11.3. Энергия поляронов 404
§ 11.4. Подвижность поляронов 405
§ 11.5. Структура поляронов 406
§ 11.6. Биполяроны 407

Глава 12
Плазмоны

§ 12.1. Плазмоны 408
12.1.1. Плазмоны в металлах (408). 12.1.2. Взаимодействие плазмонов с решёткой (410).
§ 12.2. Учёт связанных электронов в металлах 415
§ 12.3. Закон дисперсии плазмонов 417
§ 12.4. Время жизни плазмонов 419
§ 12.5. Звуковые плазмоны 421
§ 12.6. Поверхностные плазмоны 424
12.6.1. Плазмоны на границе металла с вакуумом (424). 12.6.2. Плазмоны на границе раздела двух сред (426). 12.6.3. Цилиндрические поверхностные плазмоны (430). 12.6.4. Возбуждение поверхностных плазмонов (430).
§ 12.7. Практическое использование поверхностных плазмонов 432
12.7.1. Измерение коэффициента поглощения (432). 12.7.2. Микроскоп на поверхностных плазмонах (433).

Глава 13
Холоны и спиноны

§ 13.1. Общая характеристика 437
13.1.1. Спиноны (437). 13.1.2. Холоны (438). 13.1.3. Возможность существования холонов и спинонов в двумерной системе (439).
§ 13.2. Холоны и спиноны в полиацетилене 440
§ 13.3. Квазичастицы, с зарядом, отличным от заряда электрона 446

13.3.1. Почему заряд квазичастиц может отличаться от $|e|$ (446). 13.3.2. Возможность существования квазичастиц с дробным зарядом (447).

Глава 14
Семионы и анионы, дробная статистика

§ 14.1. Общая характеристика квазичастиц с дробной статистикой . . . 451
§ 14.2. Специфика двумерных систем 452
14.2.1. Легирование квазидвумерной системы (453). 14.2.2. Преобразование статистики бозонов в поле векторного потенциала вихря (456).
§ 14.3. Термодинамика анионных систем 460
§ 14.4. Физические эффекты, обусловленные частицами с промежуточной статистикой. 461

Глава 15
Магноны

§ 15.1. О природе магнетизма 462
§ 15.2. Энергия магнитного взаимодействия 467
15.2.1. Магнитное диполь-дипольное взаимодействие (467). 15.2.2. Обменное взаимодействие (468).
§ 15.3. Магнитная структура атомов 472
15.3.1. Основное состояние магнитной структуры (473).
§ 15.4. Спиновые волны 474
§ 15.5. Ферромагноны. 479
§ 15.6. Спектральная плотность ферромагнонов 481
§ 15.7. Эффективная масса ферромагнонов. 483
§ 15.8. Тепловое возбуждение магнонов 484
§ 15.9. Магнонная теплоёмкость. 486
§ 15.10. Магноны в антиферромагнетиках 487
§ 15.11. Спектральная плотность антиферромагнонов 488
§ 15.12. Теплоёмкость антиферромагнонов 489

Глава 16
Флуктуоны

§ 16.1. Флуктуоны 491
16.1.1. Бифлуктуоны (492). 16.1.2. Флуктуоны в бинарных растворах (493). 16.1.3. Термодинамический потенциал системы движущихся флуктуонов (497).
§ 16.2. Подвижность флуктуонов 498
§ 16.3. Эффективная масса флуктуона. 500
§ 16.4. Влияние флуктуонов на свойства полупроводников 501

16.4.1. Электропроводность (501). 16.4.2. Взаимодействие флуктуонов с электромагнитным излучением (502).

Глава 17

Автолокализованные состояния носителей тока в магнитных полупроводниках

§ 17.1. Спин-поляроны 503

§ 17.2. Квазиосцилляторные состояния носителей тока в магнитных полупроводниках 504

17.2.1. Энергия и эффективные массы зонных электронов в магнитных полупроводниках (504). 17.2.2. Квазиосцилляторное состояние электрона в антиферромагнитном ($A < 0$) полупроводнике (507). 17.2.3. Движение электрона в полупроводниках с ферромагнитным ($A > 0$) упорядочением (509).

§ 17.3. Ферроны 510

17.3.1. Ферроны в полупроводниках с широкой зоной проводимости (511). 17.3.2. Ферроны в полупроводниках с узкими зонами (512). 17.3.3. Феррон-поляронные состояния (513). 17.3.4. Локализованные ферроны (513). 17.3.5. Термодинамический метод описания ферронов (514). 17.3.6. Ферроны в парамагнетиках (515). 17.3.7. Подвижность магнитных флуктуонов (518). 17.3.8. Эффективная масса магнитного флуктуона (518). 17.3.9. Влияние ферронов на свойства антиферромагнитных полупроводников (519).

§ 17.4. Ферронные капли 520

Глава 18

Фазоны, вакансионы

§ 18.1. Фазоны 522

§ 18.2. Вакансионы 525

18.2.1. Вакансии в кристаллах при $T = 0$ (525). 18.2.2. Вакансии в кристаллах при $T \neq 0$ (527).

§ 18.3. Вакансионы в квантовых кристаллах. 529

§ 18.4. Влияние вакансионов на свойства кристаллов. 531

§ 18.5. Краудионы 532

§ 18.6. Фокусоны. 532

Глава 19

Солитоны

§ 19.1. Общие свойства. 534

§ 19.2. Солитоны в кристаллах. 536

19.2.1. Модель Френкеля–Конторовой (538). 19.2.2. Бисолитоны-бризеры (544).

§ 19.3. Магнитные солитоны 546
19.3.1. Топологические вихри (546). 19.3.2. Энергия ферромагнитного состояния (550). 19.3.3. Домены в ферромагнетиках (553). 19.3.4. Магнитные солитоны в ферромагнетике с лёгкой осью (553). 19.3.5. Солитон в цепочке магнитных моментов (556).
§ 19.4. Флуксоны 559
§ 19.5. Полевая интерпретация солитонов 563
§ 19.6. Солитон в поле синус-Гордона 565
§ 19.7. Инстантоны 571
§ 19.8. Оптические солитоны 573
§ 19.9. Оптические тахионы 577

Глава 20
Композитные квазичастицы

§ 20.1. Гибридные квазичастицы 583
§ 20.2. Поляритоны 584
20.2.1. Фонон-поляритоны (584). 20.2.2. Двухатомная модель (585).
§ 20.3. Экситон-поляритоны 589
§ 20.4. Усилитель поляритонов 592
§ 20.5. Композитные фермионы и композитные бозоны 592
20.5.1. Целочисленный квантовый эффект Холла (593). 20.5.2. Дробный квантовый эффект Холла, композитные бозоны и композитные фермионы (598).
§ 20.6. Вортексоны 602
20.6.1. Бивортексоны малого радиуса (604).
§ 20.7. Сегнетомагноны 607
§ 20.8. Магнон-фононы 610
§ 20.9. Геликон-фононы 613
20.9.1. Геликоны (613). 20.9.2. Геликон-фононы (615).
§ 20.10. Экситон-поляроны 617
20.10.1. Экситон-поляроны большого радиуса (617). 20.10.2. Экситон-поляроны малого радиуса (617).

Список литературы 620
Предметный указатель 627

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широко используются квазичастичные методы описания возбуждённых состояний конденсированных сред. Основополагающие идеи и представления в этой области были развиты в работах Л. Д. Ландау, Я. И. Френкеля, И. М. Лифшица, А. Пайнса, Дж. Займана, а также целого ряда других отечественных и зарубежных физиков. Концепция квазичастиц является наиболее общей и плодотворной концепцией в физике кондесированного состояния вещества. В значительной степени она является аналогом представления об элементарных частицах как элементарных возбуждениях квантовых полей, находящихся в низшем (вакуумном) энергетическом состоянии. Вакууму поля соответствует основное состояние многочастичных систем. С точки зрения термодинамики макроскопическая система находится в основном состоянии при температуре абсолютного нуля. Минимуму потенциальной энергии взаимодействия должно соответствовать такое расположение частиц, при котором система однородна, так как любые вариации плотности связаны с увеличением потенциальной энергии. Но однородность системы означает её периодичность. Таким образом, любой системе частиц, находящейся в равновесном состоянии, при $T = 0$ К должна соответствовать кристаллическая структура.

Свойства конденсированных сред определяются не только структурой, но и динамикой их поведения, т. е. особенностями *движений*, сопровождающих переход среды в возбуждённое состояние. В пространственно-однородной системе движение возникает в виде отдельных дискретных порций (квантов) — элементарных возбуждений. В газах частицы являются одновременно и структурными единицами вещества и структурными единицами движения, т. е. каждая частица имеет определённые энергию и импульс. Движения частиц в конденсированных средах имеют кооперативный характер и определяются согласованными движениями большого числа структурных единиц. Таким образом, характерной особенностью элементарных возбуждений в конденсированных средах является то, что каждое элементарное возбуждение охватывает много структурных единиц.

В том случае, когда элементарные возбуждения, на которые можно разложить состояние ансамбля структурных единиц при низких уровнях возбуждения, могут распространяться в среде, их принято называть *квазичастицами*. Если квазичастицы существуют достаточно долго в неизменном виде, они подобны частицам, т. е. характеризуются определёнными значениями энергии и импульса. Это означает, что воз-

бождённые состояния, соответствующие квазичастицам, должны быть квазистационарными.

В динамическом отношении квазичастицы подобны обычным частицам. Однако характерной особенностью квазичастиц является то, что они, в отличие от элементарных частиц, не могут появляться в вакууме. Для существования квазичастиц необходимо наличие среды, так как являясь носителями движения, они не представляют собой строительный материал среды, в которой существуют. Чтобы подчеркнуть это отличие принято говорить не об импульсе квазичастиц, а о квазиимпульсе.

В настоящем издании с единой точки зрения рассмотрена концепция квазичастиц в конденсированных средах. Наряду с хорошо известными квазичастицами (фононами, экситонами, магнонами и др.) особое внимание уделено рассмотрению новых типов квазичастиц, введённых в последние годы, в частности анионов и семионов — квазичастиц с дробной статистикой в теории высокотемпературной сверхпроводимости, а также плюсонов и минусонов в теории классической сверхпроводимости, позволяющих наглядно описать сложные физические явления. Анализируется возможность существования квазичастиц с зарядом и спином, отличным от заряда и спина электрона (холонов и спинонов). Рассмотрен новый тип квазичастиц, к которому относятся композитные квазичастицы, возникающие в двумерных системах в сильных магнитных полях при низких температурах. Указываются некоторые аспекты работы современных приборов, основанные на специфических свойствах квазичастиц. Цель настоящего издания — дать общий обзор проблемы, не вдаваясь в отдельные детали и избегая, по возможности, сложного математического аппарата. Основное внимание уделяется рассмотрению физической сущности явлений в такой форме, чтобы она была понятна для широкого круга читателей, имеющих общее физическое образование. Изложение построено таким образом, что не требуется знаний специальных разделов теоретической физики.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

a — постоянная кристаллической решётки;

$\mathbf{a}^*$ — вектор обратной решётки;

$\mathbf{a}_x, \mathbf{a}_y, \mathbf{a}_z$ — вектора основных трансляций в решётке;

a_{ex} — радиус экситона;

$a_0 = \dfrac{\hbar^2}{m_0 e^2}$ (СГС) $= 4\pi\varepsilon_0 \dfrac{\hbar^2}{m_0 e^2}$ (СИ) $=$ $= 0{,}053$ нм — радиус Бора;

$\mathbf{b}^*$ — вектор обратной решётки;

B — индукция магнитного поля;

c — скорость света;

c_0 — среднее значение концентрации одной компоненты в растворе;

$c(\mathbf{r})$ — концентрация одной компоненты в растворе;

$\mathbf{c}^*$ — вектор обратной решётки;

C_r — теплоёмкость ротонов;

c_e — электронная теплоёмкость;

d — ширина квантовой ямы;

D — коэффициент диффузии;

$\Delta D^{\text{III}}(\omega)$, $\Delta D^{\text{II}}(\omega)$, $\Delta D^{\text{I}}(\omega)$ — спектральная плотность фононов в трёхмерном, двумерном и одномерном случаях, соответственно;

$D_{\text{пов}}(\omega)$ — плотность состояний поверхностных фононов;

$e = -4{,}8 \cdot 10^{-10}$ см(дин)$^{1/2}$ (СГС) $=$ $= -1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кл (СИ) — заряд электрона;

$E_{\text{р}}$ — энергия поляризации;

$E_{\text{ф}}$ — энергия фотона;

$\mathbf{E}$ — напряжённость электрического поля;

F — сила;

$E_q^{\text{ср}}$ — средняя энергия осциллятора;

F_{ph} — свободная энергия фононного газа;

f_{E_n} — функция распределения;

$\mathbf{g}$ — вектор обратной решётки;

g — ядерный фактор Ланде;

$h = 6{,}626 \cdot 10^{-27}$ Эрг $\cdot$ с (СГС) $=$ $= 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж $\cdot$ с (СИ) — постоянная Планка ($\hbar = h/2\pi$);

$\widehat{H}$ — гамильтониан;

i — фактор заполнения уровня Ландау;

$\mathbf{j}$ — плотность тока;

j_s — сверхпроводящий ток;

J — константа обменного взаимодействия;

k — волновое число;

$\mathbf{k}$ — волновой вектор;

k_{I} — мнимая часть показателя преломления;

$k_{\text{B}} = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — константа Больцмана;

l — азимутальное или орбитальное квантовое число;

$\mathbf{l}$ — орбитальный момент количества движения;

l — длина свободного пробега;

$l_{\text{B}} = \sqrt{\dfrac{\hbar}{|e|B}}$ (СИ) $= \sqrt{\dfrac{c\hbar}{|e|H}}$ (СГС) — магнитная длина;

m^* — эффективная масса квазичастицы;

m_e, m_n — масса электрона;

m_p, m_h — масса дырки;

m_M^* — эффективная масса магнона;

$m_0 = 9{,}10938 \cdot 10^{-31}$ кг (Си) $=$ $= 9{,}10938 \cdot 10^{-28}$ г (СГС) — масса покоя свободного электрона;

m_S — эффективная спиновая масса;
m_d — эффективная масса плотности состояний;
m_{ex} — масса экситона;
m_p — масса протона;
m_a — масса античастицы;
$m_ч$ — масса частицы;
$\mathbf{m}_s$ — спиновый магнитный момент электрона;
$\mathbf{m}_l$ — орбитальный магнитный момент электрона;
m^*_{ij} — тензор эффективных масс;
m_{bs} — зонная масса;
m^*_c — циклотронная масса;
$m^*_\parallel$ — продольная эффективная масса;
$\mathbf{M}$ — локализованный магнитный момент;
$\mathbf{M}_L$ — орбитальный магнитный момент атома;
$\mathbf{M}_S$ — спиновый магнитный момент атома;
M_3 — масса изотопа атома ^{3}He;
M_4 — масса изотопа ^{4}He;
$n^*(\omega)$ — комплексный показатель преломления;
$n(\omega)$ — действительная часть показателя преломления;
$n_{тф}$ — концентрация тяжёлых фермионов;
n — концентрация электронов;
$n_q^{ср}$ — среднее число фононов;
$n_r^{ср}$ — средняя концентрация ротонов;
N — число электронов;
N_L — величина вырождения уровня Ландау;
N_r — концентрация ротонов в единице объёма гелия;
N_X и N_Y — числа атомов сортов X и Y в растворе;
p — импульс;
p_F — импульс Ферми;
$\mathbf{P}$ — дипольный момент;
$\mathbf{P}_e$ — поляризация электронных оболочек ионов;
$\mathbf{P}_s$ — механический спиновый момент атома;
$\mathbf{P}_l$ — механический орбитальный момент атома;
$\mathbf{P}_J$ — полный механический момент атома;
P_S — собственный магнитный момент частицы;
$p_ф$ — импульс фотона;
q — коэффициент затухания плазменных колебаний;
$\mathbf{r}$ — радиус-вектор;
$r_D = \left(\dfrac{e^2}{\varepsilon\varepsilon_0}\dfrac{\partial n}{\partial E}\right)^{-1/2}$ (СИ),
$r_D = \left(\dfrac{4\pi e^2}{\varepsilon}\dfrac{\partial n}{\partial E}\right)^{-1/2}$ (СГС) — дебаевский радиус экранирования;
$R(r)$ — радиальная часть электронной волновой функции в атоме;
$\mathrm{R} = \dfrac{\alpha^2 m_0 c}{2h} = 109\,7373{,}57\ \text{м}^{-1}$ — постоянная Ридберга;
$\mathrm{R}hc = \dfrac{2\pi^2 m_0 e^4}{h^2}$ (СГС) $= \dfrac{m_0 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}$ (СИ) $= 13{,}6$ эВ — энергия ионизации атома водорода из основного состояния;
s — спиновое квантовое число;
$\mathbf{S}$ — спин электрона;
S_r — энтропия ротонов;
S_{ph} — энтропия фононов;
t — время;
T_D — температура Дебая;
T_c — критическая температура сверхпроводящего перехода;
T_λ — λ-точка (температура перехода жидкого гелия в сверхтекучее состояние);
$u^2_{p'}$ — вероятность того, что состояние $(\mathbf{p}'\uparrow, -\mathbf{p}'\downarrow)$ свободно;
$u_k(\mathbf{r})$ — функция Блоха;
V — объём кристалла;

$V_{зв}$ — скорость звука;
V_g — групповая скорость;
$V_{пов}$ — скорость поверхностной волны;
$v_ч$ — скорость «частицы»;
$v_а$ — скорость «античастицы»;
$\mathbf{v}_s$ — скорость сверхтекучей компоненты в гелии;
$\mathbf{v}_n$ — скорость нормальной компоненты в гелии;
$\mathbf{v}_F$ — фермиевская скорость квазичастицы;
V_{sc} — критическая скорость сверхтекучей компоненты;
V_P — объём зоны Бриллюэна;
v_p^2 — вероятность заполнения состояния $(\mathbf{p}\uparrow, -\mathbf{p}\downarrow)$;
W_0 — энергия системы электронов;
$W_ф$ — тепловое сопротивление;
W — ширина энергетической зоны;
W_p — ширина поляронной зоны;
x — координата;
X, Y — концентрации компонент в растворах;
y — координата;
$\Upsilon_l^m(\vartheta, \varphi)$ — угловая часть электронной волновой функции в атоме;
Z — заряд ядра;
Z — координационное число;
α — поляризуемость;
$\alpha = \dfrac{e^2}{\hbar c}$ (СГС) $= \dfrac{e^2 \mu_0\, c}{2h}$ (СИ) $=$ $= 1/137$ — постоянная тонкой структуры;
α_{ij} — тензор обратных эффективных масс;
β — обменный интеграл двух электронов в молекуле;
β_1 — константа упругого взаимодействия ближайших соседей;
β_2 — константа упругого взаимодействия вторых соседей;
δ — расстояние между центрами положительного и отрицательного зарядов;
$\Delta(T)$ — сверхпроводящая щель;
Δ — минимальная энергия возбуждения ротонов;
Δ — энергия связи куперовской пары;
Δ_F — объём поверхности Ферми;
ΔE_s — спиновое расщепление;
$\Phi_0 = \dfrac{h}{2e} = 2{,}068 \cdot 10^{-15}$ Вб — квант магнитного потока в сверхпроводниках;
$\Phi_0 = \dfrac{hc}{e} = 4{,}14 \cdot 10^{-7}$ Гс · см ^{2} (СГС);
$\Phi_0 = \dfrac{h}{e} = 4{,}14 \cdot 10^{-15}$ Вб (Си) — квант магнитного потока, создаваемого электроном, движущимся по окружности;
$\Delta\Phi$ — термодинамический потенциал раствора;
Δ_0 — средняя энергия связи в куперовской паре при $T = 0$;
ε_n — уровни энергии экситона;
$\varepsilon_0 = 8{,}8542 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — электрическая постоянная;
ε — диэлектрическая проницаемость;
γ — константа взаимодействия квазичастиц;
$\gamma_0 \quad = e/(2m_p)$ — ядерное гиромагнитное отношение;
γ_e — электронная теплопроводность;
γ_p — фононная теплопроводность;
η — амплитуда колебаний атома;
φ — угол в полярных координатах;
λ — константа электрон-фононного взаимодействия;
λ — длина волны;
λ_B — длина волны де Бройля;
λ_p — длина волны плазмона;
μ — подвижность носителей заряда;
μ_N — магнитный дипольный момент;
μ — химический потенциал;
μ — приведённая масса;
$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м — магнитная постоянная;
$\mu_B = \dfrac{e\hbar}{2m_0} = 9{,}274 \cdot 10^{-24}$ Ам^2 (Си);

$\mu_{\text{B}} = \dfrac{e\hbar}{2m_0c} = 0{,}9274 \cdot 10^{-20}$ эрг/Гс (СГС) — магнетон Бора;

$\mu_{\text{B}}^N = \dfrac{e\hbar}{2m_pc} = 5{,}05 \cdot 10^{-24}$ эрг/Гс (СГС);

$\mu_{\text{B}}^N = \dfrac{e\hbar}{2m_p} = 5{,}05 \cdot 10^{-27}$ Дж/Тл (СИ) — ядерный магнетон;

ν — частота;

ν_{e-p} — частота рассеяния квазичастиц на фононах;

ν_{e-d} — частота рассеяния квазичастиц на дефектах решётки;

ν_{e-e} — частота рассеяния квазичастиц на квазичастицах;

$\nu(E)$ — плотность состояний;

$\nu^{\text{III}}(E)$ — плотность состояний трёхмерной системы;

$\nu^{\text{II}}(E)$ — плотность состояний двумерной системы;

$\nu^{\text{I}}(E)$ — плотность состояний одномерной системы;

$\nu_{\text{bs}}^{\text{III}}(E)$ — зонная плотность состояний;

$\pi = 3{,}141\,592$ — число пи;

ϑ — фаза волновой функции в сверхпроводниках;

$\Theta_{\text{D}} = k_{\text{B}}T_{\text{D}}$ — температура Дебая;

$\rho(\varepsilon)$ — спектральная плотность элементарных возбуждений сверхпроводника;

$\rho_n(T)$ — плотность нормальной компоненты;

$\rho_n^{\text{пов}}$ — поверхностная плотность плотность нормальной компоненты;

$\rho_s(T)$ — плотность сверхтекучей компоненты;

ρ_{ik} — тензор удельного сопротивления;

σ — проводимость;

σ — поверхностное натяжение;

σ_{ij} — тензор проводимости;

τ — время релаксации;

τ_p — время релаксации по импульсу;

τ_E — время релаксации по энергии;

ω — частота;

$\omega_{\parallel}$ — частота продольных фононов;

$\omega_{\perp 1}$, $\omega_{\perp 2}$ — частота поперечных фононов;

ω_{c} — циклотронная частота;

$\omega^{\text{пред}}$ — предельная фононная частота;

ω_{D} — дебаевская фононная частота;

ω_{p0} — плазменная частота;

ω_{0i}^* — собственная резонансная частота связанного электрона;

ξ — длина когерентности;

ξ_n — амплитуда колебаний атома номер n;

ψ, $\psi(r,t)$ — волновая функция;

$\zeta(x)$ — ζ-функция Римана;

Глава 1

КОНДЕНСИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ КАК АНСАМБЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ЧАСТИЦ

Определим, прежде всего, понятие *конденсированного состояния вещества*. Это ансамбли частиц, объём которых (при заданных внешних условиях) определяется исключительно силами взаимодействия между частицами. Поэтому рассмотрим вначале, как определяется частица в квантовой механике.

§ 1.1. Элементарные частицы в квантовой механике

Все представления, которые вводятся для ансамблей элементарных частиц в квантовой механике, основываются на экспериментальных фактах. На вопрос «почему так?» ответа нет. Такова реальность. Из экспериментов следует, что электромагнитная волна может обмениваться энергией с веществом лишь отдельными квантами энергии. Поэтому электромагнитные волны можно рассматривать как поток квазичастиц — фотонов с энергией и импульсом

$$E_{\text{ф}} = \hbar\omega, \quad p_{\text{ф}} = \frac{\hbar\omega}{c} = \hbar\frac{2\pi}{\lambda} = \hbar|\mathbf{k}|, \tag{1.1.1}$$

где c — скорость света. Эти соотношения связывают энергию $E_{\text{ф}}$ и импульс $p_{\text{ф}}$ фотона с частотой ω и волновым вектором $\mathbf{k}$ соответствующей ему плоской монохроматической волны с напряжённостью электрического поля E, равной

$$E(\mathbf{r}, t) = E_0 \exp\left[i(\omega t - \mathbf{kr})\right]. \tag{1.1.2}$$

Волновые свойства фотонов проявляются в экспериментах по дифракции и интерференции. Таким образом, электромагнитные волны обладают одновременно волновыми и корпускулярными свойствами. Смысл функции $E(\mathbf{r}, t)$, если рассматривать волны как поток фотонов, заключается в следующем. Очевидно, что плотность энергии волны не зависит от того, как эту волну рассматривать. Плотность энергии электромагнитной волны в точке $\mathbf{r}$ в момент времени t пропорциональна квадрату модуля напряжённости электрического поля $|E(\mathbf{r}, t)|^2$ в этой точке в этот момент времени. В корпускулярной интерпретации плотность энергии пропорциональна плотности фотонов, т. е. $N_{\text{ф}}(\mathbf{r}, t)\hbar\omega$. Следовательно, плотность фотонов $N_{\text{ф}}(\mathbf{r}, t)$ пропорциональна $|E(\mathbf{r}, t)|^2$. Отсюда следует, что при дифракции и интерференции распределение

плотности фотонов на экране должно соответствовать распределению плотности энергии в дифрагировавшей волне. Там где $E(\mathbf{r},t)$ максимальна, должно быть максимально $N_{\text{ф}}(\mathbf{r},t)$. А как ведёт себя один фотон? Фотон несёт квант энергии. Никаким способом нельзя зарегистрировать дробную часть энергии фотона. Поэтому счётчик фотонов на экране будет регистрировать или квант энергии $\hbar\omega$ или ничего. Таким образом, попадание фотона на экран есть вероятностный процесс. Эта вероятность определяется плотностью энергии дифрагировавшей волны $|E(\mathbf{r},t)|^2$. Следовательно, $|E(\mathbf{r},t)|^2$ определяет вероятность нахождения фотона в данной точке пространства.

Аналогично, поток электронов (частиц с энергией $p^2/(2m)$ и импульсом $\mathbf{p}$) дифрагирует как плоская монохроматическая волна. Это тоже экспериментальный факт. Поведение свободного электрона по аналогии с фотоном можно описать соответствующей волновой функцией

$$\psi(r,t) = A_0 \exp\left[i(\omega t - \mathbf{kr})\right], \tag{1.1.3}$$

где $\omega = p^2/(2\hbar m)$, $k = p/\hbar$. Физический смысл функции $\psi(r,t)$ заключается в том, что квадрат её модуля $|\psi|^2 = \psi^*\psi$ определяет вероятность найти электрон в точке r в момент времени t. Электрону как частице ставится в соответствие волна вероятности, называемая волной де Бройля.

Таким образом, частицы обладают волновыми, а волны корпускулярными свойствами. Это квантовомеханический дуализм.

Обычно тип частицы и её состояние определяются постоянными характеристиками: массой, зарядом и динамическими характеристиками — координатой, импульсом, энергией, внутренним механическим моментом (спином), определяющими состояние частицы в момент времени t. Эти характеристики в классической физике полностью определяют состояние частицы как механической системы. В квантовой механике на динамические характеристики накладываются ограничения, связанные с *принципом неопределённости Гейзенберга*:

$$\Delta p \Delta x \sim \hbar, \quad \Delta E \Delta t \sim \hbar, \tag{1.1.4}$$

где $\hbar$ — постоянная Планка.

Частица — не точечный объект. Точное одновременное задание всех динамических характеристик невозможно и лишено смысла. Соотношение неопределённостей указывает предел применимости понятий классической физики к квантовым объектам (частицам).

Чтобы объединить непрерывность и дискретность, в квантовой механике вводится понятие «поле». Каждому сорту частиц соответствует определённое поле. Например, фотонам — электромагнитное поле, электронам и позитронам — электронно-позитронное поле, мезонам — мезонное поле и так далее. Поле как пространственно-непрерывная среда может также рассматриваться как некоторая динамическая система, которая может находиться в разных дискретных импульсно-

энергетических состояниях. Низшее состояние этой системы называется «вакуумом поля». Это особое состояние материи, при котором частицы отсутствуют. Возбуждение происходит дискретно, путём появления отдельных порций, квантов энергии и импульса. Кванты энергии называются элементарными возбуждениями полей. Эти возбуждения и определяются как частицы. Энергия элементарных возбуждений определяет массу частицы:

$$E = mc^2. \tag{1.1.5}$$

Но кинетическая энергия связана также с импульсом частицы. Низшее значение энергии возбуждения соответствует импульсу $p = 0$. Это и есть минимальная энергия, необходимая для рождения частицы. Она и определяет массу покоя частицы.

Энергия рождения пары возбуждений электронно-позитронного поля (электрона и позитрона) составляет приблизительно 1 МэВ, что соответствует массе покоя электрона $m_0 \approx 10^{-30}$ кг. Энергия возбуждения электромагнитного поля начинается с нуля. Это означает, что масса покоя фотона равна нулю.

Различные поля могут обмениваться энергией, т. е. взаимодействовать друг с другом. Это взаимодействие определяет силы, с которыми частицы действуют друг на друга. Параметр, характеризующий взаимодействие частиц, называется их зарядом. В зависимости от того, с каким полем рассматривается взаимодействие можно говорить об электрическом заряде (например при взаимодействии с электромагнитным полем), мезонном заряде (при взаимодействии с мезонным полем), и так далее. Нейтрон, в первом приближении, не взаимодействует с электромагнитным полем. Его электрический заряд равен нулю. Итак, элементарные частицы можно рассматривать как элементарные возбуждения квантовых полей.

§ 1.2. Структурные единицы вещества

Корпускулярно-волновая природа частиц приводит к тому, что образованное ими вещество в конденсированном состоянии — синтез непрерывного и дискретного. Корпускулярные и волновые представления — две проекции свойств материи. Это две стороны одной и той же реальности. Однако существует определённая иерархия в организации структуры конденсированного состояния вещества: нуклоны образуют ядра. По современным представлениям протоны и нейтроны состоят из кварков и глюонов, а атомные ядра — сложные системы, состоящие из большого количества кварков, глюонных и мезонных полей, взаимодействующих друг с другом. Однако при рассмотрении конденсированных систем существенны только макроскопические параметры ядер, и поэтому можно ограничиться общепринятой нуклонной моделью. Ядра с электронами образуют атомы, атомы образуют молекулы. Возника-

ет вопрос: нужно ли исходить из первичной картины, рассматривая вещество как совокупность всех элементарных частиц, или можно ограничиться рассмотрением системы более сложных образований (например, ядер, атомов, молекул) и из них уже строить вещество? Где проходит граница между более простыми и более сложными образованиями? Эта граница определяется понятием «структурная единица вещества». Частицы, которые можно рассматривать как «элементарные» в построении конденсированных сред, будем называть *структурными единицами* вещества. Под структурными единицами вещества подразумеваются частицы или комплексы частиц, энергия образования которых существенно превышает энергию взаимодействия между ними и кинетическую энергию их движения. Под энергией образования подразумевается: для многочастичных комплексов — энергия связи, для отдельных частиц — энергия, необходимая для их рождения.

Если исходными структурными единицами вещества являются атомы или молекулы, то энергия связи электрона с ядром или атомов в молекуле должна быть больше кинетической энергии их движения и энергии их взаимодействия. При этом условии сохраняется индивидуальность атомов и молекул во всём интервале температур, в котором существует вещество. Но если при конденсации силы взаимодействия настолько велики, что индивидуальность исходных атомов или молекул теряется, то их уже нельзя рассматривать в качестве структурных единиц. Примером является кристалл поваренной соли NaCl. В этом кристалле ион Na одновременно связан с 8 ионами Cl. Кристалл NaCl представляет собой гигантское образование, структурными единицами которого являются не атомы Na и Cl, а их ионы. Другой пример — металлы. Коллективизированные электроны образуют электронную жидкость, заполняющую решётку, образованную положительно заряженными ионными остовами.

Однако энергия рождения электрона и позитрона и энергия расщепления ядра всегда больше энергии связи электронов и ядер в любых веществах. Поэтому ядра и электроны всегда являются структурными единицами вещества. Аналогично — структурными единицами ядер являются нуклоны (протоны и нейтроны), так как энергия их рождения (например, энергия рождения пары протон-антипротон) намного больше энергии взаимодействия между нуклонами в ядре. Однако, энергия перехода нуклона из нейтрального в заряженное состояние меньше энергии связи нуклонов в ядре. Поэтому приписывать каждому нуклону заряд, т. е. индивидуализировать нейтроны и протоны, нельзя. Строго говоря, следует рассматривать ядро как систему нуклонов с некоторым общим зарядом.

Рассмотрение конденсированного состояния вещества как ансамбля структурных единиц существенно упрощает задачу.

§ 1.3. Роль структурных единиц в формировании свойств конденсированных сред

Свойства конденсированных сред определяются: а) свойствами ядер атомов, б) структурой электронных оболочек атомов, в) силами взаимодействия между структурными единицами, г) статистикой, описывающей поведение ансамблей структурных единиц.

1.3.1. Ядра. Важнейшими характеристиками ядер как структурных единиц вещества являются: масса (определяемая числом протонов и нейтронов), заряд (условно число протонов), механический момент количества движения $\mathbf{L}_N$, спин, равный $\hbar I$ (I — ядерное спиновое число) и представляющий векторную сумму собственных моментов количества движения (спинов) нуклонов и их орбитальных моментов. Спины нейтронов и протонов равны $\hbar/2$. Орбитальные моменты могут принимать только значения кратные $\hbar$. Ядра, состоящие из нечётного числа нуклонов, имеют полуцелые спины ($I = 1/2, 3/2, \ldots$) и подчиняются статистике Ферми–Дирака, а из чётного — целые спины ($I = 1, 2, \ldots$) и подчиняются статистике Бозе–Эйнштейна (см. п. 1.3.3). Спины большинства ядер невелики: $I < 9/2$. Ядра, состоящие из равного числа протонов и нейтронов, имеют $I = 0$.

Диаметр ядер равен приблизительно 10^{-15} м. Основные характеристики электронов, протонов и нейтронов приведены в табл. 1.3.1.

Таблица 1.3.1

Частица	Масса		Заряд, Кл	Спин, $\hbar$
	кг	а. е.м.		
Электрон	$9{,}109 \cdot 10^{-31}$	0,0005486	$-1{,}6022 \cdot 10^{-19}$	1/2
Протон	$1{,}673 \cdot 10^{-27}$	1,00728	$1{,}6022 \cdot 10^{-19}$	1/2
Нейтрон	$1{,}675 \cdot 10^{-27}$	1,00867	0	1/2

Ядра с $I \neq 0$ обладают магнитным дипольным моментом

$$\mu_N = \gamma \hbar I. \tag{1.3.1}$$

Ядерное гиромагнитное отношение γ — отношение магнитного момента ядра μ_N к его моменту количества движения L_N — принято выражать через единицу гиромагнитного отношения $\gamma_0 = e/2m_p$ (e и m_p — заряд и масса протона, соответственно). Тогда $\gamma = g\gamma_0$, где g — ядерный фактор Ланде, а $\mu_N = g\gamma_0\hbar I = g\mu_{\text{B}}^N I$. Величина $\mu_{\text{B}}^N = e\hbar/2m_p c = 5{,}05 \cdot 10^{-24}$ эрг/Гс (СГС) $= e\hbar/2m_p = 5{,}05 \cdot 10^{-27}$ Дж/Тл (СИ) — *ядерный магнетон*. Величина μ_N обычно измеряется в ядерных магнетонах μ_{B}^N.

С наличием спина и ядерного магнитного момента связаны: 1) ядерный магнетизм и 2) магнитное взаимодействие с магнитным момен-

том электронов, вызывающее сверхтонкое расщепление энергетических уровней электрона.

В основном, не возбуждённом состоянии, плотность электрического заряда ядра ρ — чётная функция координат, т. е. $\rho(\mathbf{r}) = \rho(-\mathbf{r})$. Поэтому постоянный электрический дипольный момент у ядер равен нулю. Однако, все ядра с $I \geqslant 1$ обладают электрическими квадрупольными моментами. Квадрупольные моменты связаны с отклонением формы ядра (пространственного распределения заряда) от сферической симметрии и увеличиваются при увеличении размера ядра. При $I < 1$ ядра имеют сферическую симметрию, и их электрический квадрупольный момент равен нулю.

Взаимодействие электрического квадрупольного момента с неоднородным внутренним электрическим полем $\mathbf{E}$ (наличие градиента электрического поля) вещества приводит к снятию вырождения энергетических состояний, соответствующих различной ориентации ядерного спина I относительно оси симметрии поля $\mathbf{E}$. Это является причиной ядерного квадрупольного резонанса, который наблюдается во внешнем магнитном поле равном нулю, в отличие от ядерного магнитного резонанса, в котором расщепление энергетического уровня ядра вызывается внешним магнитным полем.

Кроме того, взаимодействие электрических квадрупольных моментов ядер с электронами, так же как взаимодействие дипольных магнитных моментов, вызывает так называемое сверхтонкое расщепление энергетических уровней электронов в атомах и молекулах.

Заряд ядра определяет величину релятивистских эффектов в веществе, в частности, энергию спин-орбитального взаимодействия. Спин-орбитальное взаимодействие — это взаимодействие собственного магнитного момента электрона с магнитным полем, создаваемым орбитальным движением электрона. Потенциальная энергия этого взаимодействия называется энергией спин-орбитальной связи. Энергия спин-орбитального взаимодействия определяется скоростью V движения электрона, поэтому это взаимодействие является релятивистским эффектом (учитываются релятивистские поправки $(V/c)^2$ на изменение массы). Так как скорость движения электронов в атоме определяется зарядом ядра, энергия спин-орбитальной связи больше у тяжёлых атомов. В результате спин-орбитального взаимодействия состояния электрона с различными проекциями спина отличаются своей энергией. Это является причиной смещения и расщепления энергетических уровней электронов в атомах, молекулах и кристаллах.

Рассмотрим сначала спин-орбитальное взаимодействие в атоме. В атомах всегда имеется внутреннее магнитное поле, создаваемое орбитальным движением электронов вокруг ядер. Рассмотрим электрон, движущийся в атоме по круговой орбите со скоростью V относительно ядра с зарядом Ze. В системе координат, связанной с электроном, ядро движется относительно электрона со скоростью $-V$. Создаётся ток

$-ZeV$. Магнитное поле H этого тока в точке, где находится электрон, равно

$$H = -\frac{Ze}{cr^3}[\mathbf{rV}] = \frac{Ze}{m_0 cr^3}\mathbf{l}, \tag{1.3.2}$$

где $\mathbf{l} = m_0[\mathbf{rV}] = [\mathbf{rp}]$ ($\mathbf{p}$ — импульс электрона) есть орбитальный момент количества движения электрона.

Энергия взаимодействия спинового магнитного момента электрона $\mathbf{M} = -(e\mathbf{S}/m_0 c)$ (здесь $\mathbf{S}$ — спин электрона) с магнитным полем $\mathbf{H}$ в системе координат, связанной с движущимся электроном, равна

$$H_s = -(\mathbf{MH}) = \frac{e}{m_0 c}\frac{Ze}{m_0 cr^3}(\mathbf{Sl}) = \frac{Ze^2}{m_0^2 c^2 r^3}(\mathbf{Sl}). \tag{1.3.3}$$

В исходной системе координат после преобразования Лоренца в полученном выражении появляется множитель 1/2. Рассмотрим выражение

$$\frac{\mathbf{lS}}{r^3} = \frac{[\mathbf{rp}]\mathbf{S}}{r^3}. \tag{1.3.4}$$

Для кулоновского потенциала

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r}. \tag{1.3.5}$$

Градиент в сферических координатах равен

$$\nabla U(r) = \frac{Ze^2\mathbf{r}}{r^3}, \tag{1.3.6}$$

откуда

$$\frac{\mathbf{r}}{r^3} = \frac{\nabla U(r)}{Ze^2}. \tag{1.3.7}$$

Подставляя значение $\mathbf{r}/r^3$ в формулу (1.3.4), находим

$$\frac{\mathbf{lS}}{r^3} = \frac{[\nabla U(r)\mathbf{p}]\mathbf{S}}{Ze^2}. \tag{1.3.8}$$

Отсюда следует, что

$$H_s = \frac{Ze^2[\nabla U(r)\mathbf{p}]\mathbf{S}}{2m_0^2 c^2 Ze^2} = \frac{[\nabla U(r)\mathbf{p}]\mathbf{S}}{2m_0^2 c^2}. \tag{1.3.9}$$

Для электрона $S = \hbar/2$. Обратим внимание, что энергия спин-орбитального взаимодействия возникает в результате движения электрона относительно ядра: электрон движется в электрическом поле ядра. Поэтому спин-орбитальное взаимодействие в кристалле является следствием движения электрона в неоднородном электрическом поле решётки.

Чтобы применить схему расчёта, рассмотренную выше, достаточно заменить центральное поле атома периодическим полем кристалла. В общем случае H_s определяется величиной градиента потенциала.

1.3.2. Электронная оболочка атомов. Структура электронной оболочки определяет:

а) структуру химических связей, их энергию и взаимную ориентацию и, как правило, структуру кристалла;

б) магнитный орбитальный и спиновый магнитный моменты атомов;

в) структуру энергетических уровней и оптические свойства атомов.

1.3.3. Статистика ансамблей структурных единиц. Статистика определяет характер распределения частиц по энергетическим состояниям. Если частицы обладают полуцелым спином, то они подчиняются статистике Ферми–Дирака и принципу Паули, согласно которому в каждом состоянии с заданным значением импульса и спина может находиться только одна частица. Частицы с целым спином описываются статистикой Бозе–Эйнштейна. При этом в каждом состоянии может находиться любое число частиц. При *распределении Ферми–Дирака* вероятность f_{E_n} нахождения частицы в состоянии с энергией E_n (можно также говорить о числе частиц n_E в состоянии с энергией E_n) при температуре T описывается функцией

$$f_{E_n} = \frac{1}{\exp\dfrac{E_n - \mu}{k_\mathrm{B}T} + 1}. \tag{1.3.10}$$

Здесь μ — химический потенциал, k_B — константа Больцмана. Зависимость (1.3.10) приведена на рис. 1.3.1 при двух температурах.

При $E_n < \mu$ и $T = 0$ $f_{E_n} = 1$, т. е. все состояния с энергией меньшей μ заполнены. При $E_n > \mu$ и $T = 0$ состояния свободны. Такое распределение есть следствие соблюдения двух требований: минимальности энергии и принципа Паули. Энергия E_F, соответствующая границе заполненных состояний для свободных электронов называется *энергией Ферми*. В общем случае энергию Ферми E_F можно определить как энергию, при которой $f_{E_n} = 1/2$, т. е. $E_\mathrm{F} = \mu$. При $T > 0$ распределение Ферми–Дирака размывается на величину $\approx k_\mathrm{B}T$, как показано на рис. 1.3.1.

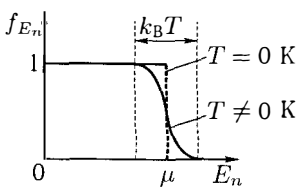


Рис. 1.3.1. Вид распределения Ферми–Дирака при двух температурах $T = 0$ и $T \neq 0$

При *распределении Бозе–Эйнштейна* вероятность частице находиться в состоянии с энергией E_n выражается формулой

$$f_{E_n} = \frac{1}{\exp\left(\dfrac{E_n - \mu}{k_\mathrm{B}T}\right) - 1}. \tag{1.3.11}$$

При $T = 0$ и $E_n > \mu$ $f_{E_n} = 0$, а при $E_n \to \mu$ величина $f_{E_n} \to \infty$. Распределение (1.3.11) приведено на рис. 1.3.2 и справедливо при отсутствии взаимодействия между частицами.

При наличии взаимодействия (сил отталкивания) конденсация всех частиц на низшем уровне (в одном и том же состоянии) энергетически невыгодна, так как большая плотность частиц в одном состоянии приводит к увеличению потенциальной энергии взаимодействия за счёт сил отталкивания. Энергетически выгодно, чтобы плотность состояний в основном состоянии уменьшилась, и потенциальная энергия понизилась за счёт перехода части частиц в более высокие энергетические состояния. Принято говорить, что происходит *истощение бозе-эйнштейновского конденсата*.

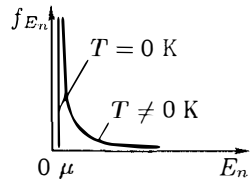


Рис. 1.3.2. Вид распределения Бозе–Эйнштейна при двух температурах $T = 0$ и $T \neq 0$

Статистика ансамблей определяет практически все их свойства: теплоёмкость, теплопроводность, электропроводность и магнетизм.

1.3.4. Силы взаимодействия. Силы взаимодействия определяют: 1) структуру, 2) жёсткость системы, 3) характер спектра колебаний частиц в конденсированной среде, 4) для заряженных частиц (например, ионов и электронов в металле) одна система поляризует другую, что приводит к возникновению нового типа взаимодействия, характерного только для конденсированных систем — поляризационных сил. В частности, с этим взаимодействием связано явление сверхпроводимости (см. гл. 7).

Глава 2

СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ

§ 2.1. Движение электрона в поле центральных сил

Рассмотрим электрон с зарядом $-e$ и массой m_0, движущийся вокруг положительно заряженного ядра с зарядом Ze. При квантовомеханическом рассмотрении этой задачи используются следующие постулаты квантовой механики:

а) стационарное движение электрона и его состояние описываются волновой функцией $\psi(x, y, z)$;

б) $|\psi(x, y, z)|^2 = \psi\psi^*$ определяет вероятность обнаружить электрон в точке с координатами (x, y, z);

в) функция $\psi(x, y, z)$ является гладкой;

г) функция $\psi(x, y, z)$ нормируется таким образом, что

$$\int |\psi(x, y, z)|^2 \, dv = 1;$$

д) каждой физической величине ставится в соответствие некоторый оператор, действующий на волновую функцию $\psi(x, y, z)$.

Оператор Гамильтона $\widehat{H}$ полной энергии системы имеет вид:

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + U(x, y, z). \qquad (2.1.1)$$

Первое слагаемое является оператором кинетической энергии, оператор потенциальной энергии $U(x, y, z)$ совпадает с выражением для энергии электростатического притяжения электрона к ядру с зарядом eZ (ε_0 — электрическая постоянная):

$$U(x, y, z) = -\frac{e^2 Z}{4\pi\varepsilon_0 r}. \qquad (2.1.2)$$

Вид волновых функций и значения энергии E определяются решением *уравнения Шрёдингера*

$$\widehat{H}\psi = E\psi. \qquad (2.1.3)$$

2.1.1. Атом водорода. Перейдём к сферической системе координат (рис. 2.1.1) $x = r\sin\vartheta\cos\varphi$, $y = r\sin\vartheta\sin\varphi$, $z = r\cos\vartheta$. В этой системе $\psi(x,y,z) = \psi(r,\vartheta,\varphi)$. Решение уравнения Шрёдингера можно представить в виде

$$\psi(r,\vartheta,\varphi) = R(r)Y(\vartheta,\varphi), \qquad (2.1.4)$$

где $R(r)$ — радиальная часть волновой функции, а $Y(\vartheta,\varphi)$ — её угловая часть. Функция $Y(\vartheta,\varphi)$ представляется в виде

$$Y(\vartheta,\varphi) = P(\vartheta)\Phi(\varphi). \qquad (2.1.5)$$

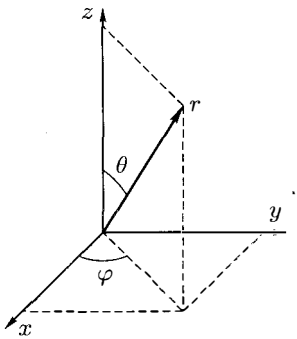


Рис. 2.1.1. Сферическая система координат

Решение уравнения Шрёдингера и определение нормировочных коэффициентов приводит к общему выражению для угловых зависимостей волновых функций электрона

$$\Upsilon_l^m(\vartheta,\varphi) = \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}\right]^{1/2} \exp(im\varphi)\frac{1}{2^l l!}(1-\cos^2\vartheta)^{|m/2|} \times$$
$$\times \frac{d^{|l+m|}}{d(\cos\vartheta^{|l+m|})}(\cos\vartheta^2 - 1)^l, \qquad (2.1.6)$$

где l и m — целые числа, $-l \leqslant m \leqslant l$.

Если принять за нуль энергию электрона на бесконечном удалении от атома, то собственные значения энергии выражаются формулой

$$E_n = \frac{-\mu e^4 Z^2}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2 n^2}, \qquad (2.1.7)$$

где $n = 1, 2, 3, \ldots$ — *главное квантовое число*, $\mu = m_0 M/(m_0 + M)$ — приведённая масса, m_0 — масса электрона и M — масса ядра. Легко видеть, что приведённая масса μ мало отличается от m_0, так как $M \gg m_0$. Из формулы (2.1.7) следует, что $E_n = (-\mathrm{R}hcZ^2/n^2)$, где $\mathrm{R}hc = (m_0 e^4)/(32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2)$ (СИ) $= (2\pi^2 m_0 e^4)/(h^2)$ (СГС) $= 2{,}1796 \times 10^{-11}$ эрг $= 13{,}6$ эВ есть энергия ионизации атома водорода из основного состояния, R — постоянная Ридберга. Для атома водорода $Z = 1$ и низшее значение энергии $E_1 = -13{,}6$ эВ при $n = 1$. Другие уровни энергии атома водорода приведены на рис. 2.1.2. Для иона гелия $E_1 = -54{,}2$ эВ ($Z = 2$).

Квантовое число l определяет значение момента импульса

$$|\mathbf{M}| = \hbar\sqrt{l(l+1)} \qquad (2.1.8)$$

и называется *азимутальным или орбитальным квантовым числом*. Оно может принимать целые значения от 0 до $n-1$. Кроме этого состояние электрона в атоме характеризуется ещё *магнитным квантовым*

числом m, определяющим проекцию орбитального момента на выделенную ось z: $M_z = \hbar m$. Число возможных значений M_z определяется набором квантовых чисел m, которые могут принимать отрицательные и положительные значения в пределах $-l \leqslant m \leqslant l$. Число различных значений m определяет степень вырождения энергетического уровня.

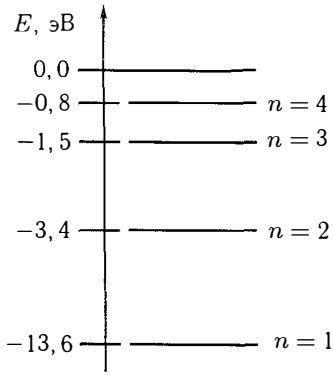


Рис. 2.1.2. Энергетические уровни атома водорода. Энергия отсчитывается от энергии электрона в вакууме

В квазиклассическом приближении радиус первой орбиты электрона в атоме водорода можно рассчитать. Согласно постулату Бора стационарными в атоме являются такие орбиты, длина которых $2\pi r$ (где r — радиус орбиты) кратна целому числу длин волн де Бройля, т. е. $2\pi r = n\lambda$, где $n = 1, 2, 3, \ldots$ (все целые числа до бесконечности). Так как импульс электрона $p = k\hbar = 2\pi\hbar/\lambda$, то момент количества движения электрона $|\mathbf{pr}| = m\omega^2 r = n\hbar$ для разрешённых орбит может принимать только дискретный набор значений, пропорциональных $\hbar$. Использовав это выражение и условие, что центростремительной силой является сила кулоновского притяжения электрона к ядру: $m\omega^2 r = e^2 Z/4\pi\varepsilon_0 r^2$, находим радиусы разрешённых орбит

$$r_n = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2 n^2}{m_0 Z e^2} = \frac{a_0 n^2}{Z}, \tag{2.1.9}$$

где величина a_0 называется *радиусом Бора* (радиус первой разрешённой орбиты в атоме водорода) и равна

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2}\,(\text{СГС}) = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_0 e^2}\,(\text{СИ}) = 0{,}529 \cdot 10^{-10}\text{м}. \tag{2.1.10}$$

Если учесть, что $p_n = \hbar n/r_n$, тогда для значений энергии получаем выражение (ср. с формулой (2.1.7))

$$E_n = \frac{p_n^2}{2m_0} = \frac{-\hbar^2 Z^2}{2m_0 a_0^2 n^2}. \tag{2.1.11}$$

С учётом введённых квантовых чисел волновые функции атома водорода записываются в виде

$$\psi_{nlm} = R_{n,l}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi). \tag{2.1.12}$$

В основном состоянии n=1 волновая функция электрона не зависит от углов ϑ и φ, $Y_0^0(\vartheta, \varphi) = 1$. При заряде ядра $Z = 1$, т. е. для электрона в атоме водорода,

$$\psi_{100}(r, \vartheta, \varphi) = R_1(r) = \frac{\exp(-r/a_0)}{a_0^{3/2}\pi^{1/2}}. \tag{2.1.13}$$

2.1.2. Волновые функции ψ_{nlm} с $n = 2$ и $n = 3$. Как уже говорилось, $|\psi(r)|^2$ определяет вероятность обнаружить электрон в точке $\mathbf{r}$. Тогда вероятность найти электрон в слое $(r, r + dr)$ будет равна $|\psi(r)|^2 4\pi r^2\, dr$, где $4\pi r^2\, dr$ — объём слоя. Подставим в это выражение волновую функцию электрона в основном состоянии (2.1.13). Получим

$$|\psi(r)|^2 4\pi r^2\, dr = \frac{4r^2 dr \exp(-2r/a_0)}{a_0^3}. \qquad (2.1.14)$$

Зависимость $r^2|\psi|^2$ (2.1.14) изображена на рис. 2.1.3.

Таким образом, радиус Бора соответствует расстоянию от ядра, на котором вероятность обнаружить электрон максимальна. То, что в основном состоянии функция ψ_{nlm} (2.1.12) не зависит от углов ϑ и φ означает в квазиклассической интерпретации, что боровская орбита не фиксирована в пространстве. Отсюда следует, что среднее во времени значение вектора момента количества движения электрона при $n = 1$ равно нулю.

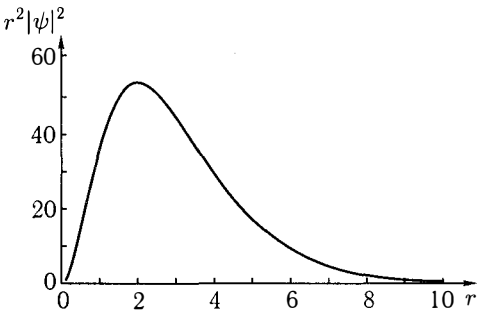


Рис. 2.1.3. Зависимость функции $r^2|\psi|^2$ от r для основного состояния атома водорода

При $n = 1$ существует только одно состояние электрона, описываемое одной волновой функцией. При $n > 1$ каждому значению энергии соответствует несколько различных линейно независимых волновых функций, т.е. несколько различных состояний электрона. Число линейно независимых функций (линейно независимыми называются функции, каждая из которых не может быть представлена линейной комбинацией других), соответствующее заданному n, определяет кратность вырождения энергетического уровня E_n. Обычно выбирается такой набор линейно независимых функций, чтобы каждому из них соответствовало состояние с определённым значением проекции момента импульса $|\mathbf{M}| = \hbar[l(l+1)]^{1/2}$ на выбранную ось, например, ось z, $M_z = \hbar m$. При $n = 1$, $l = 0$ энергетический уровень E_1 невырожден.

При $l \neq 0$ степень вырождения определяется числом $2l + 1$. Например, при $l = 1$ возможные значения m равны -1, 0, 1. Квантовые числа n, l, m полностью определяют орбитальное состояние электрона в атоме. Заданным значениям n, l, m соответствует только одна волновая функция $\psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi)$. Функции, соответствующие различным значениям m принято обозначать ψ_m. Например, при $l = 1$ существует три волновые функции ψ_{-1}, ψ_0, ψ_{-1}.

При описании электронной структуры атомов и молекул удобнее в качестве набора линейно независимых волновых функций исполь-

зовать не сами волновые функции ψ_m, а их линейные комбинации. Волновые функции электронов в атомах называются *атомными орбиталями*. Очевидно, что число построенных указанным способом атомных орбиталей ψ всегда равно числу исходных волновых функций ψ_m. Однако, если функции ψ_m задаются тремя квантовыми числами n, l и m, то их линейные комбинации, определяющие функции ψ, задаются только двумя квантовыми числами n и l. Для одноэлектронной задачи n определяет энергию соответствующего энергетического уровня, а l — характер симметрии волновой функции. При $l = 0$ волновая функция симметрична относительно ядра. Состояния с $l = 0$ называются s-состояниями. Для $n = 1, 2, 3, \ldots$ эти состояния записываются как $1s$, $2s$, $3s$, и так далее.

При $l = 1$ ($n = 2$) волновая функция зависит не только от r, но и от ϑ и φ. Состояния с $l = 1$ называются p-состояниями. Энергетический уровень трёхкратно вырожден ($2l + 1 = 3$). Ему соответствуют три линейные комбинации функций ψ_m со значениями $m = +1,\ 0, -1$ (при $m \neq 0$ функции содержат комплексный множитель):

$$\psi_{p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{+1} + \psi_{-1}), \quad \psi_{p_y} = \frac{-i}{\sqrt{2}}(\psi_{+1} - \psi_{-1}),$$
$$\psi_{p_z} = \psi_0. \tag{2.1.15}$$

Множитель $1/\sqrt{2}$ определяется из условия нормировки квадрата волновой функции на единицу: $\int |\psi_{p_x}|^2\, dv = A^2 \int |\psi_{+1} + \psi_{-1}|^2\, dv = 1$. Так как $\int |\psi_{\pm 1}|\, dv = 1$, а $\int \psi_{+1}\psi_{-1}\, dv = 0$, поскольку функции ψ_{+1} и ψ_{-1} линейно независимы, множитель $A = 1/\sqrt{2}$. Волновые функции состояний $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ имеют вид

$$\psi_{211} = \psi_{2p_x} = \frac{r}{4\sqrt{2\pi}\, a_0^{5/2}} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \sin\vartheta \cos\varphi, \tag{2.1.16}$$

$$\psi_{21-1} = \psi_{2p_y} = \frac{r}{4\sqrt{2\pi}\, a_0^{5/2}} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \sin\vartheta \sin\varphi, \tag{2.1.17}$$

$$\psi_{210} = \psi_{2p_z} = \frac{r}{4\sqrt{2\pi}\, a_0^{5/2}} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \cos\vartheta. \tag{2.1.18}$$

Как уже говорилось, $|\psi(r, \vartheta, \varphi)|^2$ описывает распределение плотности вероятности нахождения электрона около ядра. В стационарном случае можно считать, что пространственное распределение плотности вероятности описывает распределение плотности отрицательного заряда в околоядерном пространстве. В этой интерпретации электрон рассматривается как некоторое пространственное образование — электронное облако. Функция ψ_{p_x} (см. 2.1.16) имеет разные знаки при $x > 0$ и $x < 0$. Однако, описываемое ею распределение электронной плотности, пропорциональное $|\psi_{p_x}|^2$, не зависит от знака самой функции. Функции ψ_{p_x} соответствует электронное облако, вытянутое вдоль оси x. Аналогично функциям ψ_{p_y} и ψ_{p_z} соответствуют облака электронной плотности, вытянутые вдоль осей y и z.

Значение $l = 2$ определяет d-состояние электрона, а $l = 3$ — f-состояние. Существует пять состояний с $l = 2$ и семь с $l = 3$. Для d-состояния

$$\psi_{d_{z^2}} = \psi_0, \quad \psi_{d_{xy}} = \frac{-i}{\sqrt{2}}(\psi_{+2} - \psi_{-2}), \quad \psi_{d_{yz}} = \frac{-i}{\sqrt{2}}(\psi_{+1} - \psi_{-1}),$$
$$\psi_{d_{x^2-y^2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{+2} + \psi_{-2}), \quad \psi_{d_{xz}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{+1} + \psi_{-1}). \qquad (2.1.19)$$

Обозначения xy, $x^2 - y^2$ и др. характеризуют зависимость соответствующих функций от координат, т. е. их пространственную ориентацию. Волновые функции d-состояний приведены ниже:

$$\psi_{320} = \psi_{3d_{z^2}} = \frac{r^2}{81\sqrt{6\pi}\, a_0^{7/2}} \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)(3\cos^2\vartheta - 1), \qquad (2.1.20)$$

$$\psi_{321} = \psi_{3d_{xz}} = \frac{\sqrt{2}\, r^2}{81\sqrt{\pi}\, a_0^{7/2}} \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)\sin\vartheta\cos\vartheta\cos\varphi, \qquad (2.1.21)$$

$$\psi_{32-1} = \psi_{3d_{yz}} = \frac{\sqrt{2}\, r^2}{81\sqrt{\pi}\, a_0^{7/2}} \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)\sin\vartheta\cos\vartheta\sin\varphi, \qquad (2.1.22)$$

$$\psi_{322} = \psi_{3d_{x^2-y^2}} = \frac{r^2}{81\sqrt{\pi}\, a_0^{7/2}} \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)\sin^2\vartheta\cos 2\varphi, \qquad (2.1.23)$$

$$\psi_{32-2} = \psi_{3d_{xy}} = \frac{r^2}{81\sqrt{2}\,\pi a_0^{7/2}} \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)\sin^2\vartheta\sin 2\varphi. \qquad (2.1.24)$$

§ 2.2. Структура энергетических уровней в одноэлектронном приближении

Как отмечалось ранее, для одноэлектронной модели энергия электрона определяется только главным квантовым числом n. Структура уровней в этой модели приведена на рис. 2.2.1. Удобно использовать также графическое изображение орбиталей, приведённое на рис. 2.2.2. Изображённые на этом рисунке граничные поверхности орбиталей окружают области, которым соответствует приблизительно 80 % электронной плотности. Знак самой волновой функции обозначен + или −.

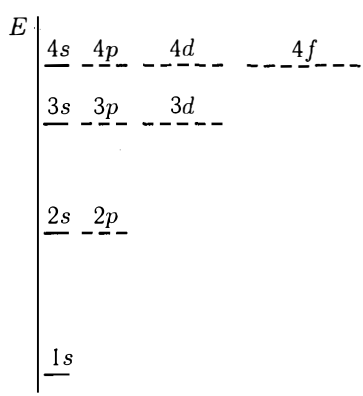


Рис. 2.2.1. Структура энергетических уровней в одноэлектронной модели

Состоянию $d_{x^2-y^2}$ соответствуют две гантелеобразные орбитали, вытянутые в направлении осей x и y. Состоянию d_{z^2} — гантелеобразная орбиталь, вытянутая вдоль оси z. Состоянию d_{xz} — две пересекающиеся под прямым углом гантелеобразные орбитали, расположенные в плоскости xz

и повёрнутые вокруг оси y на угол 45°. Аналогично орбитали d_{yz} и d_{xy} расположены в плоскостях yz и xy. Направления их вытянутости составляют угол 45° с осями y и z и x и y соответственно.

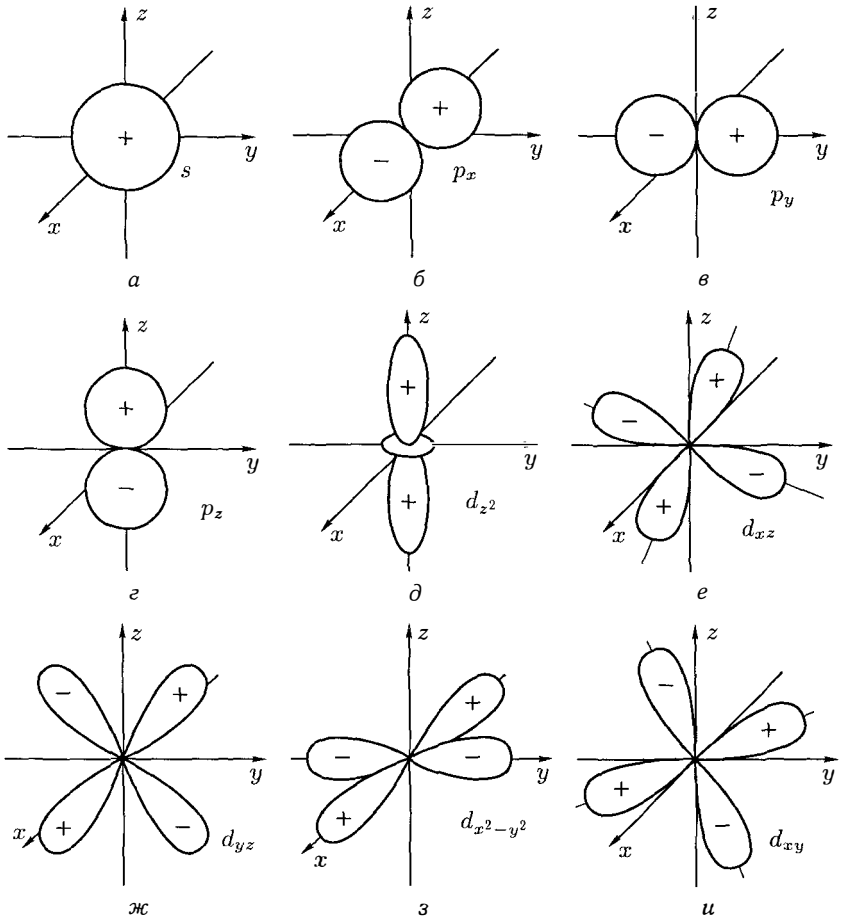


Рис. 2.2.2. Полярные диаграммы s-, p- и d-орбиталей

Итак, состояние электрона задаётся тремя квантовыми числами n, l, m. Но кроме этого электрон обладает собственным моментом количества движения — спином, который не связан с движением электрона в трёхмерном пространстве, но может иметь две ориентации, определяемые спиновым квантовым числом $s = +1/2,\ -1/2$. Одинаковым значениям n, l, m соответствуют два различных состояния, описываемые одной и той же волновой функцией ψ, но отличающиеся ориентацией спина. В отсутствие внешних магнитных и электрических полей энергия электрона не зависит от ориентации его спина.

§ 2.3. Многоэлектронные атомы

Сложность расчёта многоэлектронных систем заключается в необходимости учёта сил кулоновского взаимодействия между электронами. Рассмотрим ион гелия He^+. Состояние электрона описывается одноэлектронной моделью с $Z = 2$. Уровни энергии определяются выражением

$$E_n = -\frac{54{,}4}{n^2} \quad [\text{эВ}]. \tag{2.3.1}$$

Чтобы удалить этот электрон, надо затратить энергию 54,4 эВ. Добавим ещё один электрон. Возникает система, состоящая из ядра с зарядом Ze и двух электронов, каждый из которых притягивается к ядру и отталкивается от своего партнёра. Очевидно, что при этом результирующая энергия связи каждого электрона с ядром будет меньше, чем в ионе He^+. Из эксперимента следует, что энергия ионизации атома He составляет 24,6 эВ. Эта энергия определяет положение энергетического уровня в атоме He (рис. 2.3.1). Таким образом, чтобы удалить один электрон в атоме He нужно затратить энергию 24,6 эВ. Но как только удалён один электрон, энергия связи другого электрона возрастает до значения 54,4 эВ. Поэтому суммарная энергия связи двух электронов в атоме He равна $24{,}6 + 54{,}4 = 79$ эВ, а не $2 \cdot 54{,}4 = 108{,}8$ эВ.

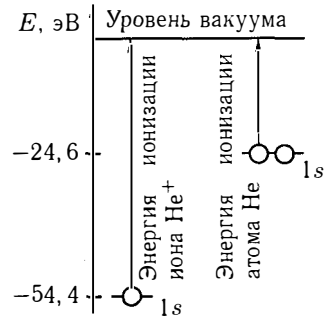


Рис. 2.3.1. Энергии ионизации иона He^+ и атома гелия

Так как точный расчёт энергии в многоэлектронных системах представляет собой очень трудную задачу, обычно используются различные приближения. Наиболее распространённым является *одноэлектронное приближение*. При этом предполагается, что полная волновая функция многоэлектронной системы является суперпозицией индивидуальных волновых функций электрона, движущегося в некотором эффективном электрическом поле, создаваемым ядром и другими электронами атома. Далее предполагается, что эффективное электрическое поле в атоме имеет сферическую симметрию, так что одноэлектронные волновые функции аналогичны волновым функциям электрона, движущегося в поле центральных сил.

Однако учёт кулоновского отталкивания электронов приводит к тому, что энергия состояния определяется теперь не только главным квантовым числом n, но и зависит от значения азимутального числа l. При увеличении l энергия связи уменьшается.

Таким образом, в одноэлектронном приближении каждый электрон можно описывать отдельной волновой функцией. Если она зависит

только от координат, то называется атомной орбиталью, с учётом спина — спин-орбиталью.

Структура энергетических уровней различных орбиталей в многоэлектронном атоме иллюстрируется рис. 2.3.2. Каждое орбитальное состояние на этом рисунке изображено чёрточкой. В нём может находиться только два электрона с противоположной ориентацией спинов.

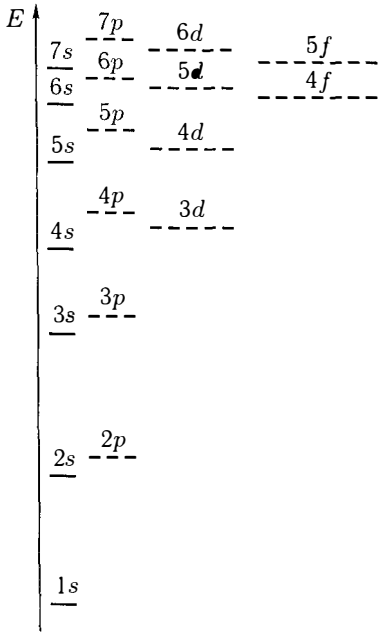


Рис. 2.3.2. Энергетическая диаграмма состояний в многоэлектронном атоме

При использовании этой схемы для определения основного состояния (состояния с наименьшей энергией) конкретного атома следует иметь в виду следующее.

1. Энергия электрона при данном l определяется не ориентацией момента импульса (значением квантового числа m), а потенциальной энергией электрона в «эффективном» поле, т. е. все состояния состояния с заданным l и разными m должны иметь одну и ту же энергию. Это значит, что чёрточки на рис. 2.3.2 для разных значений m при заданных l и n всегда располагаются на одном уровне.

2. Энергетические уровни на рис. 2.3.2 не привязаны к определённым значениям энергии. Дело в том, что положение энергетических уровней в одноэлектронной модели определяется эффективным полем, которое создаётся ядром и другими электронами. Следовательно, положение уровней зависит от числа электронов в атоме. Это означает, что каждому конкретному атому соответствует своя последовательность энергетических уровней. При этом значения энергии одного и того же состояния у различных атомов могут различаться.

Поэтому диаграмму, изображённую на рис. 2.3.2 следует рассматривать как некоторую условную схему, определяющую последовательность заполнения уровней. По мере заполнения уровней электронами, меняется не только энергия заполняемого состояния (например при добавлении второго электрона), но и энергия всех состояний, расположенных выше. Поскольку при увеличении числа электронов увеличивается экранировка заряда ядра, то энергия связи вновь добавляемых электронов уменьшается. В результате этого положение всех уровней, расположенных выше заполняемого, смещается вверх по шкале энергии.

§ 2.4. Заполнение уровней электронами. Правила Хунда

Знание одной энергетической последовательности расположения состояний электрона в атоме недостаточно для определения электронной структуры конкретного элемента периодической системы. Рассмотрим $2p$-состояние и его заполнение электронами. $2p$-состоянию соответствует три различных значения m (рис. 2.4.1, *а*). В состоянии с каждым значением m могут находиться два электрона, всего — 6 электронов. Когда заполняется этот уровень, возникает два вопроса: первый — как на уровнях с разными m располагаются первые три электрона; и второй — в какой последовательности заполняются состояния ($m = 1$, $m = 0$, $m = -1$) следующими тремя электронами? Ответы на эти вопросы даются правилами Хунда.

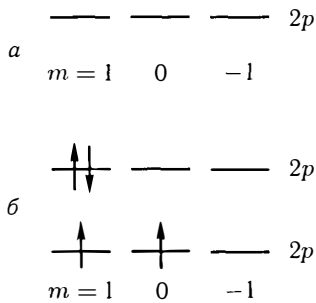


Рис. 2.4.1. Незаполненные уровни энергии состояния $2p$ с различными квантовыми номерами m (*а*) и различные варианты заполнения уровней энергии состояния $2p$ двумя электронами с различными (вверху) или одинаковыми (внизу) спинами (*б*)

Первое правило Хунда: при данных n и l электроны располагаются на уровнях с разными m так, чтобы их суммарный спин был максимален. Это проиллюстрировано на рис. 2.4.1, *б*. По правилу Хунда должна реализоваться ситуация, изображённая на рис. 2.4.1, *б* внизу. Физически это означает, что электронам энергетически выгоднее находиться на разных орбиталях, чтобы энергия их кулоновского отталкивания была минимальной.

Второе правило Хунда: при заданных n и l и максимальном значении суммарного спина заполняются такие состояния по m, для которых суммарный орбитальный момент электронов имеет максимальное значение. Орбитальный момент L атома определяется суммой проекций орбитальных моментов электронов на выбранное направление, т. е. суммой квантовых чисел m. Если все орбитали с заданными n и l заполнены, то $L = \Sigma m_i = 0$, так как значения m_i изменяются от $-l$ до $+l$. Орбитальный момент атома связан только с незаполненными орбиталями.

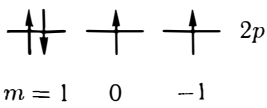


Рис. 2.4.2. Заполнение p-состояний 4 электронами

Рассмотрим атом кислорода. Состояния $1s$ и $2s$ полностью заполнены, а на $2p$-состояние приходится 4 электрона. Согласно первому правилу Хунда три из них заполнят состояния p_x, p_y, p_z, которым соответствуют значения $m = 1, 0, -1$ (рис. 2.4.2). Для четвёртого электрона есть две возможности: заполнить состояние с $m = 0$ или одно из со-

стояний с $m = \pm 1$. В первом случае $L = 1 \cdot (+1) + 2 \cdot (0) + 1 \cdot (-1) = 0$. Это s-состояние. Во втором случае $L = 2 \cdot (+1) + 1 \cdot (0) + 1 \cdot (-1) = 1$ (или -1). Это p-состояние. По второму правилу Хунда заполнится состояние с $m = 1$ как изображено на рис. 2.4.2.

Совокупность орбиталей с заданным значением n называется электронным слоем.

§ 2.5. Возбуждённые состояния атома

Возбуждение атома — это переход электронов в более высокие не заполненные энергетические состояния. При возбуждении может увеличиться число неспаренных электронов на орбиталях, т. е. увеличиться число связей, которые может образовать данный атом. Например, в атоме углерода один электрон из состояния $2s$ может перейти в свободное $2p$-состояние, как это изображено на рис. 2.5.1. На этот переход затрачивается энергия 4,3 эВ. Такой переход позволяет ато-

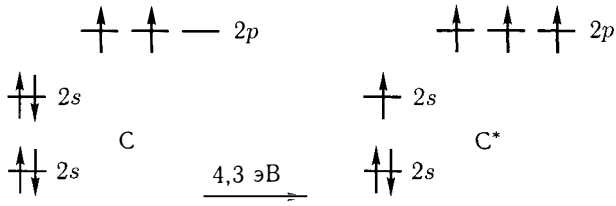


Рис. 2.5.1. Возбуждение одного электрона в атоме углерода

му углерода образовать четыре связи, что оказывается энергетически более выгодным. При образовании четырёх связей вместо двух общее понижение энергии системы превышает 4,3 эВ.

Аналогично при переходе одного электрона из $3s^2$ состояния в $3p$ состояние Mg переходит в возбуждённое состояние: $3s^2 + 2{,}7$ эВ $\longrightarrow$ $\longrightarrow 3s3p$, в котором образуется два неспаренных электрона, способных образовать две связи.

Атомы могут терять электроны. Энергия, необходимая для отрыва одного электрона называется первым потенциалом ионизации, второго электрона — вторым потенциалом ионизации и т. д. Каждый последующий потенциал ионизации всегда больше предыдущего, что физически очевидно, так как при уменьшении числа электронов в атоме возрастает взаимодействие остающихся электронов с ядром. Например у Al первый, второй и третий потенциалы ионизации соответственно равны 6 эВ, 18,8 эВ и 28,4 эВ.

Атомы могут также присоединять электроны и становиться отрицательно заряженными ионами. При захвате одного электрона атом кислорода переходит из нейтрального состояния в состояние с зарядом $-e$: $O(1s^2 2s^2 2p^4) \longrightarrow O^-(1s^2 2s^2 2p^5)$. Аналогично $F(1s^2 2s^2 2p^5) \longrightarrow$ $\longrightarrow F^-(1s^2 2s^2 2p^6)$. Отрицательно заряженные ионы становятся элек-

тронными аналогами элементов с бóльшим на единицу атомным номером. Энергия, которая выделяется при присоединении электрона к атому, называется *сродством к электрону* χ. Сродство к электрону сильно варьируется у различных атомов. Наибольшим сродством к электрону обладают галогены, у которых при присоединении электрона образуются полностью заполненные внешние электронные оболочки, соответствующие электронной конфигурации инертных газов. Атомы с наполовину или меньше заполненными орбиталями имеют, как правило, очень низкие значения сродства к электрону. У атомов с полностью заполненными подоболочками сродство к электрону имеет отрицательное значение (например Be, Mg, Zn). Для некоторых элементов величины сродства к электрону χ приведены в табл. 2.5.1.

Таблица 2.5.1

Атом	Электронная конфигурация атома A	χ (эВ)	Электронная конфигурация атома A^-
H	$1s$	0,75	He
F	$[Ne]2s^22p^5$	3,45	Ne
Cl	$[Ne]3s^23p^5$	3,61	Ar
I	$[Ne]5s^24d^{10}5p^5$	3,06	Xe
P	$[Ne]3s^23p^3$	0,7	$[Ne]3s^23p^4$
C	$[He]2s^22p^2$	1,25	$[He]2s^22p^3$
Al	$[Ne]3s^23p$	0,6	$[Ne]3s^23p^2$
Mg	$[Ne]3s^2$	–0,3	$[Ne]3s^23p$

§ 2.6. Гибридизация атомных орбиталей

Различные атомы имеют различные частично заполненные валентные s-, p-, d- и f-орбитали. Поэтому можно было бы ожидать, что симметрия образуемых ими связей должна соответствовать симметрии соответствующих волновых функций, и связи, образуемые различными орбиталями, должны различаться по прочности. Таким образом, казалось бы, что у разных атомов связи должны быть не равноценны по направлению и величинам энергии связи. Однако из эксперимента следует, что это не так: все связи, которые создаются различными атомами с различными валентными s-, p-, d- и f-состояниями практически всегда совершенно эквивалентны и не зависят от конфигурации валентных орбиталей.

Отсюда следует, что валентные орбитали гибридизируются, и именно *гибридные орбитали* участвуют в создании химических связей. Возможность образования гибридных орбиталей связана с тем, что если некоторые волновые функции являются решениями уравнения Шрёдингера, то любая линейная комбинация этих функций будет

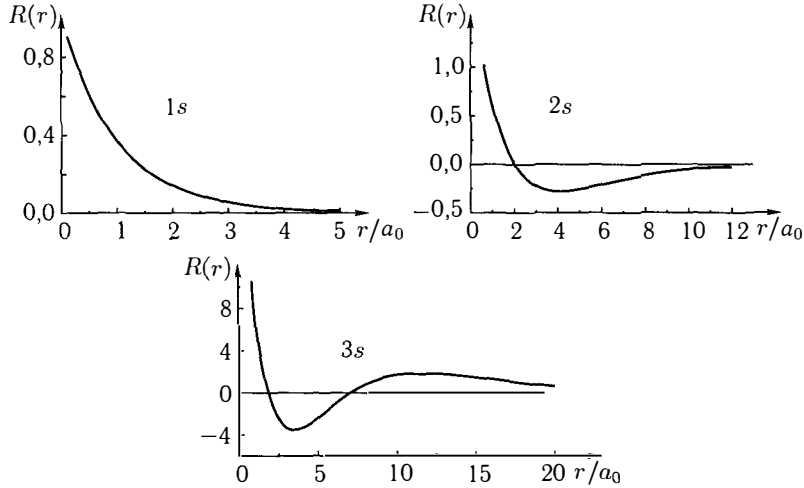


Рис. 2.6.1. Радиальные части волновых функций s-состояний электрона в атоме

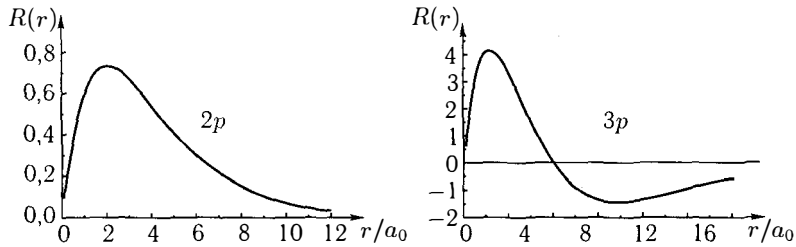


Рис. 2.6.2. Радиальные части волновых функций $2p$-и $3p$-состояний электрона в атоме

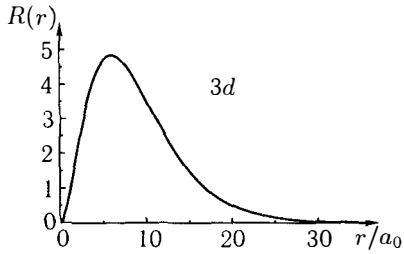


Рис. 2.6.3. Радиальные части волновых функций d состояния электрона в атоме

также решением уравнения Шрёдингера с тем же значением энергии. В этом легко убедиться подстановкой линейной комбинации в уравнение (2.1.3). *Гибридные орбитали* можно рассматривать как линейные комбинации атомных орбиталей, соответствующих двум или трём различным значениям квантового числа l. Естественно, что гибридизироваться могут только перекрывающиеся орбитали с близкими значениями энергий. Величина перекрытия зависит от размеров и геометрии волновых функций. Геометрия волновых функций изображена на рис. 2.2.2, а их радиальная часть на рис. 2.6.1, 2.6.2, 2.6.3.

Существует *два различных подхода* к определению геометрии гибридных орбиталей. В **первом** — задаётся набор исходных орбиталей и находится пространственная конфигурация, которая может быть получена при рассмотрении их линейных комбинаций. Во **втором** — задаётся определённая пространственная конфигурация связей центрального атома и ищется набор атомных s-, p-, d- и f-орбиталей, который позволяет получить систему гибридных орбиталей, соответствующий заданной конфигурации.

2.6.1. Построение гибридных орбиталей как линейной комбинации исходных. Рассмотрим, в качестве примера, гибридные орбитали для атомных $2s$-, $2p_x$-орбиталей. Получаем две гибридные sp-орбитали. Очевидно, что при сложении волновых функций следует учитывать их знак: амплитуды волновых функций одного знака в каждой точке пространства складываются, разных знаков — вычитаются:

$$\psi^{(1)}_{sp_x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x}), \tag{2.6.1}$$

$$\psi^{(2)}_{sp_x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2s} - \psi_{2p_x}). \tag{2.6.2}$$

На рис. 2.6.4, *а* построена амплитуда радиальной составляющей волновой функции $\psi^{(1)}_{sp_x}$, а на рис. 2.6.4, *б* — функции $\psi^{(2)}_{sp_x}$. Угловое

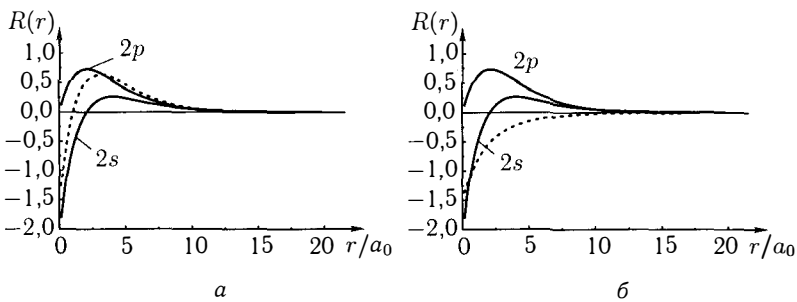


Рис. 2.6.4. Радиальная часть волновых функций $2p$, $2s$. *а*) $\psi^{(1)}_{sp_x} = (\psi_{2s} + \psi_{2p_x})/\sqrt{2}$ (пунктир); *б*) $\psi^{(2)}_{sp_x} = (\psi_{2s} - \psi_{2p_x})/\sqrt{2}$ (пунктир)

распределение волновых функций $\psi^{(1)}_{sp_x}$ и $\psi^{(2)}_{sp_x}$ может быть получено графически при сложении или вычитании исходных волновых функций состояний s и p_x, изображённых на рис. 2.2.2. На рис. 2.6.5 приведено распределение исходных волновых функций ψ_s, и ψ_{p_x}, их суммы и разности. Гибридная функция $\psi^{(2)}_{sp_x}$ является зеркальным изображением

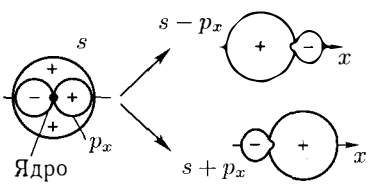


Рис. 2.6.5. Образование двух s-p-гибридных орбиталей

функции $\psi^{(1)}_{sp_x}$ в плоскости, перпендикулярной оси x и проходящей через начало координат (ядро атома). Следует отметить, что возможности такого подхода ограничены. Задача необычайно усложняется при увеличении числа исходных орбиталей и усложнении их пространственной структуры.

2.6.2. Построение гибридных орбиталей, соответствующих заданной пространственной конфигурации связей атома. Рассмотрим **второй способ** построения гибридных орбиталей. Задаётся определённая пространственная конфигурация связей центрального атома и ищется набор атомных s-, p-, d- и f-орбиталей, который позволяет получить систему гибридных орбиталей, соответствующий заданной конфигурации. Обычно для этой цели используется аппарат теории групп. Недостатком этого метода является неоднозначность полученных результатов: одна и та же заданная пространственная конфигурация связей может быть получена при использовании различных наборов атомных орбиталей. И наоборот: для одного набора атомных орбиталей возможны различные пространственные конфигурации гибридных функций.

Тем не менее, можно сформулировать определённые правила, которые позволяют качественно определять пространственную структуру гибридных функций различного типа. Эти правила основаны на следующих положениях.

1. Характер гибридизации атомных орбиталей данного атома определяется структурой его энергетических уровней и степенью заполнения их электронами и, вообще говоря, не является однозначным. Гибридизироваться могут только близкие по энергиям орбитали, независимо от их заполнения электронами. Поэтому возможности для образования различных гибридных комбинаций атомных орбиталей сильно возрастают, если исходить не только из основного, но и из возбуждённых состояний атомов.

2. Число гибридных орбиталей всегда равно числу гибридизируемых атомных орбиталей.

3. «Центр тяжести» пространственного распределения плотности вероятности у суммы всех гибридных орбиталей должен совпадать с «центром тяжести» гибридизируемых функций, т. е. оба пространственные распределения должны иметь один и тот же центр симметрии.

4. Все гибридные функции, возникающие при гибридизации s-, p-, d- и f-орбиталей, должны быть эквивалентны. Это требование основывается на экспериментальных данных об эквивалентности связей, возникающих при гибридизации, независимо от набора гибридизируемых функций.

Рассмотрим сначала, какие в принципе гибридные орбитали могут (но не обязательно) образовываться у разных атомов. Для ряда элементов они приведены в табл. 2.6.1.

Таблица 2.6.1

Элемент	Структура валентных орбиталей: в основном состоянии	Структура валентных орбиталей: в возбуждённом состоянии	Возможные типы гибридных орбиталей
Li	2p − − − 2s ↑	↑ − − −	sp с одной свободной орбиталью
Be	2p − − − 2s ↑↓	↑ − − ↓	sp sp^2 с одной свободной орбиталью
B	2p ↑ − − 2s ↑↓	↑ ↑ − ↓	sp^2 sp^3 с одной свободной орбиталью
C	2p ↑ ↑ − 2s ↑↓	↑ ↑ ↑ ↓	sp sp^2 sp^3
N	2p ↑ ↑ ↑ 2s ↑↓	↓↑ ↑ ↑ ↓	sp sp^2 sp^3
O	2p ↓↑ ↑ ↑ 2s ↑↓	↓↑ ↓↑ ↑ ↓	sp с двумя орбиталями с неподелёнными парами sp^2
F	2p ↓↑ ↓↑ ↑ 2s ↑↓	↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓	sp sp^3 с тремя полностью заполненными гибридными орбиталями
Na	3p − − − 3s ↑	↑ − − −	sp с одной свободной орбиталью
Mg	3p − − − 3s ↑↓	↑ − − ↓	sp sp^2 с одной свободной орбиталью
Al	3p ↑ − − 3s ↑↓	↑ ↑ − ↓	sp^2 sp^3 с одной свободной орбиталью
Si	3p ↑ ↑ − 3s ↑↓	↑ ↑ ↑ ↓	sp sp^2 с одной полностью заполненной орбиталью sp^3
P	3d − − − − − 3p ↑ ↑ ↑ 3s ↑↓	↑ − − − − ↑ ↑ ↑ ↑	sp^3d
		− − − − − ↓↑ ↑ ↑ ↑	sp^3d^2 с одной свободной орбиталью sp^2 sp^3 с одной полностью заполненной гибридной орбиталью
Cl	3d − − − − − 3p ↓↑ ↑ ↑ 3s ↑↓	↑ − − − − ↑ ↑ ↑ ↓↑	p^3d реально не наблюдается
		↑ ↑ − − − ↑ ↑ ↑ ↑	sp^3d^2 реально не наблюдается
		− − − − − ↓↑ ↓↑ ↑ ↑	sp

Теперь остановимся на том, как определяется структура гибридных орбиталей. Пусть задан некоторый набор гибридизирующихся атомных орбиталей. Прежде всего определяем, существует ли у этого набора некоторое выделенное, особое, не эквивалентное другим направление в координатном пространстве. Таким может быть направление, соответствующее осям наивысшей симметрии двух или более атомных волновых функций. В этом направлении атомные волновые функции эффективно перекрываются (как при sp-гибридизации) и в тоже время практически не перекрываются с волновыми функциями в перпендикулярной плоскости. Поскольку центр «тяжести» в распределении плотности вероятности при гибридизации не изменяется, это избранное направление определяет направление двух эквивалентных гибридных связей.

При гибридизации нескольких орбиталей, например n, остаётся определить направление оставшихся $n-2$ гибридных связей. Если оставшиеся волновые функции расположены в перпендикулярной плоскости, то, исходя из условий эквивалентности и симметрии гибридных функций, они должны образовать $n-2$ связи, расположенные в этой плоскости под одинаковыми углами друг к другу.

Теперь допустим, что избранного направления нет. Это означает, что все связи эквивалентны. В этом случае в качестве одной из гибридных функций рассматривается линейная комбинация атомных орбиталей с положительными знаками. Эта комбинация определяет одно из направлений гибридных связей. Так как все связи эквивалентны и их пространственная направленность должна обеспечить сохранение центра «тяжести» плотности вероятности, то остальные связи должны быть направлены под одинаковыми углами друг к другу из центра.

2.6.3. Основные типы атомных гибридных орбиталей. Основываясь на сказанном в предыдущем разделе, определим взаимную ориентацию основных типов гибридных орбиталей, образующихся из s-, p- и d-орбиталей (рис. 2.6.6):

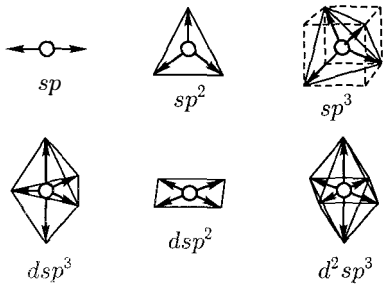


Рис. 2.6.6. Пространственная ориентация основных типов гибридных орбиталей

sp_z-гибридизация. Избранное направление — ось z. Две гибридные орбитали образуют две связи вдоль оси z.

sp^2-гибридизация. Выберем функции ψ_s, ψ_{p_x}, ψ_{p_y}. Избранного направления нет. Волновые функции расположены в плоскости xy. Связи должны быть эквивалентны. Их три, следовательно они должны быть расположены в плоскости xy под углом 120° друг к другу.

sp^3-гибридизация. Волновые функции — ψ_s, ψ_{p_x}, ψ_{p_y}, ψ_{p_z}. Избранного направления нет. Рассмотрим комбинацию $\psi^{(1)} = \psi_s + \psi_{p_x} + \psi_{p_y} + \psi_{p_z}$. Эта комбинация определяет направление вдоль

диагонали куба, одна из вершин которого находится в начале координат, а взаимно перпендикулярные рёбра совпадают с осями x, y, z. Так как все связи (всего их четыре) эквивалентны, углы между ними должны быть одинаковыми. Таким образом, направление гибридных связей sp^3 определяется направлением из центра тетраэдра к его вершинам. Углы между связями равны $\approx 109°$.

dsp^2-гибридизация. Возможна гибридизация волновых функций ψ_s, ψ_{p_x}, ψ_{p_y}, $\psi_{d_{x^2-y^2}}$. Гибридных орбиталей должно быть четыре. Избранного направления нет. Все орбитали расположены в плоскости xy. Рассматриваем комбинацию $\psi^{(1)} = \psi_s + \psi_{p_x} + \psi_{p_y} + \psi_{d_{x^2-y^2}}$. Легко убедиться, что она определяет направление гибридной орбитали в плоскости xy, составляющее угол 45° с осями x и y. Остальные три связи расположены в этой же плоскости под углом 90°.

dsp^3-гибридизация. Волновые функции — ψ_s, ψ_{p_x}, ψ_{p_y}, ψ_{p_z}, $\psi_{d_{z^2}}$. Связей должно быть пять. Избранным направлением является ось z, вдоль которой ориентированы орбитали ψ_{p_z}, $\psi_{d_{z^2}}$. Таким образом, две связи направлены вдоль оси z. Остальные три связи расположены в плоскости xy. Из условия эквивалентности углы между ними должны составлять 120°. Следовательно, взаимная ориентация dsp^3 гибридных связей определяется направлениями пяти векторов из центра тригональной бипирамиды к её вершинам.

d^2sp^3-гибридизация. Волновые функции — ψ_s, ψ_{p_x}, ψ_{p_y}, ψ_{p_z}, $\psi_{d_{z^2}}$, $\psi_{x^2-y^2}$. Гибридных связей должно быть шесть. Избранное направление — ось z. Вдоль этого направления ориентированы орбитали ψ_{p_z}, $\psi_{d_{z^2}}$. Остальные волновые функции расположены в плоскости xy. В этой плоскости они образуют четыре связи, составляющие угол 90° друг с другом. Поэтому все шесть связей образуют систему векторов, направленных из центра октаэдра к его вершинам. Углы между связями равны 90°.

Спецификой гибридных связей является то, что соответствующая каждой из них орбиталь не является центрально-симметричной. Для каждой связи электронная плотность сосредоточена в одном направлении от ядра атома. Этим гибридные орбитали принципиально отличаются от атомных волновых функций.

Гибридизация атомных орбиталей связана, как правило, с переходом атома в возбуждённое состояние с затратой энергии. Поэтому у изолированных атомов орбитали не гибридизируются. Гибридизация происходит при образовании атомом химических связей, в результате чего энергия системы понижается. При образовании, например, σ-связи энергия понижается на 4–6 эВ. Поэтому энергетически выгодно образование максимально возможного числа связей. Необходимым условием гибридизации является результирующий выигрыш в энергии. Величина изменения энергии за счёт образования связей должна превышать затраты энергии, связанные с гибридизацией атомных орбиталей. Поэтому тип гибридизации орбиталей у одного и того же атома зависит не только от их структуры и степени заполнения электронами,

но и от характера образующихся комплексов и структуры орбиталей внешнего электронного слоя атомов-партнёров. В гибридизации могут принимать участие орбитали, заполненные электронами (два электрона), заполненные наполовину (один электрон), а также пустые орбитали. В любом случае образуется только такое количество гибридных орбиталей, которое обеспечивает максимальное понижение энергии, чему соответствует образование молекулы в основном состоянии.

§ 2.7. Многоатомные частицы, молекулярные орбитали

Атомы могут взаимодействовать друг с другом с образованием химических связей. Минимальные образования из атомов, сохраняющие химическую индивидуальность вещества, называются молекулами. Число химических связей, которое может образовать атом, называется валентностью. Если атом в молекуле образует меньшее число связей, чем его валентность, то принято говорить, что молекула обладает свободной валентностью. Такие молекулы называются свободными радикалами. Свободные радикалы могут образовывать попарные соединения. При этом свободные связи насыщаются. Поэтому радикалы, как правило, не образуют вещество.

Молекулы и молекулярные ионы, объединённые в более сложные образования, называются комплексами. Характерной особенностью комплексов является способность распадаться на исходные компоненты.

2.7.1. Связывающие и разрыхляющие орбитали. Волновые функции электрона в многоатомной системе называются *молекулярными орбиталями*. Рассмотрим, как образуются молекулярные орбитали на примере простейшей модели. Пусть к атому водорода приближается протон p_1, что может привести к образованию иона H_2^+. Обозначим расстояние между протонами через R, а расстояние между электроном атома водорода и приближающимся протоном через r (рис. 2.7.1).

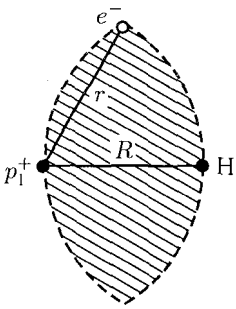


Рис. 2.7.1. Сближение атома водорода H, имеющего электрон e^- и протона p_1

Приближающийся протон p_1 притягивается к электрону и отталкивается от ядра атома водорода (протона). Поэтому потенциальная энергия протона p_1 в электрическом поле атома водорода состоит из двух членов

$$U = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}. \qquad (2.7.1)$$

Если энергия U отрицательна, то преобладают силы притяжения, если положительна, то наоборот — силы отталкивания. Знак энергии U

определяется соотношением расстояний R и r, т. е. положением электрона в атоме водорода. При $r < R$ $U < 0$, при $r > R$ $U > 0$. Первое условие определяет область в пространстве, принадлежащую одновременно двум сферам радиуса R с центром в точках расположения протонов. Эта область называется областью связывания. На рис. 2.7.1 она заштрихована. Область, в которой $r > R$, в результате чего энергия взаимодействия положительна, называется областью разрыхления.

В многоатомных образованиях каждому фиксированному расположению ядер соответствует свой набор волновых функций (молекулярных орбиталей). Орбиталь, у которой основная часть электронной плотности находится в области связывания, называется *связывающей орбиталью*. Если основная часть электронной плотности расположена в области разрыхления, то такая орбиталь называется *разрыхляющей*.

В изолированном друг от друга состоянии каждый из протонов образует свою систему атомных орбиталей. Для основного состояния соответствующие волновые функции имеют вид (2.1.13). Обозначим их ψ^{A} и ψ^{B} для первого и второго атомов (протонов) соответственно.

При $R \gg a_0$ орбитали не перекрываются. Количественной характеристикой степени перекрытия является так называемый интеграл перекрытия $S = \left|\int \psi^A \psi^B\right| dv$. Очевидно, что при $R \gg a_0$ он практически равен нулю.

Перекрытие волновых функций означает, что индивидуальная связь электронов с одним из ядер исчезает, и электроны приобретают возможность переходить с одной орбитали на другую. Таким образом, при сближении ядер атомные орбитали преобразуются в молекулярные, для которых характерно движение электрона в поле двух или более ядер. Молекулярные орбитали можно рассматривать как линейную комбинацию атомных орбиталей. В простейшем рассматриваемом случае возможны две линейные комбинации, которые обозначим $\psi_{\text{связ}}$ и $\psi_{\text{разр}}$ (из дальнейшего изложения эти обозначения станут понятны):

$$\psi_{\text{связ}} = A_{\text{с}}(\psi^A + \psi^B) = \frac{\psi^A + \psi^B}{\sqrt{2(1+S)}}, \tag{2.7.2}$$

$$\psi_{\text{разр}} = A_{\text{р}}(\psi^A - \psi^B) = \frac{\psi^A - \psi^B}{\sqrt{2(1-S)}}. \tag{2.7.3}$$

Нормировочные множители $A_{\text{с}}$ и $A_{\text{р}}$ определяются из условия нормировки волновых функций $\int A_{\text{с,р}}^2 \left|\psi^A \pm \psi^B\right|^2 dv = 1$.

Радиальное распределение электронной плотности для орбитали $\psi_{\text{связ}}$

$$|\psi_{\text{связ}}|^2 = \frac{1}{2(1+S)}\left[(\psi^A)^2 + (\psi^B)^2 + 2\psi^A\psi^B\right]. \tag{2.7.4}$$

Рассмотрим область разрыхления, в которой одна из волновых функций ψ^A или ψ^B равна нулю и, следовательно, равно нулю их произведение. При сближении ядер S растёт и электронная плотность в этой области уменьшается. Так как суммарная электронная плот-

ность постоянна, это означает, что электронная плотность в области связывания увеличивается. Поэтому функция $\psi_{\text{связ}}$ является связывающей орбиталью.

Наоборот, электронная плотность $|\psi_{\text{разр}}|^2$, определяемая орбиталью $\psi_{\text{разр}}$, в области разрыхления при сближении ядер увеличивается в результате увеличения S и, соответственно, уменьшается в области связывания

$$|\psi_{\text{разр}}|^2 = \frac{1}{2(1-S)}[(\psi^A)^2 + (\psi^B)^2 - 2\psi^A\psi^B] \qquad (2.7.5)$$

Такое перераспределение электронной плотности приводит к уменьшению потенциальной энергии взаимодействия атомов и возникновению сил отталкивания между ними. Следовательно, орбиталь $\psi_{\text{разр}}$ является разрыхляющей.

Таким образом, при сближении ядер в результате смешивания атомных волновых функций происходит перераспределение электронной плотности: для связывающей орбитали вне области перекрытия она уменьшается, а в области перекрытия — увеличивается. Для разрыхляющей орбитали ситуация обратная: электронная плотность в области разрыхления возрастает, в то время как в области связывания — уменьшается.

При сближении двух атомов водорода или атома водорода и протона электроны (или электрон) в основном, невозбуждённом состоянии находятся на связывающей орбитали, соответствующей минимуму потенциальной энергии системы. Разрыхляющая орбиталь остаётся свободной. Поэтому при сближении атомов вначале доминируют силы притяжения, а потом начинают преобладать силы отталкивания между протонами. Дело заключается в том, что составляющая кулоновской энергии, связанная с притяжением электронов к протонам при $R \to 0$ стремится к предельному значению, соответствующему энергии связи электронов в атоме гелия, у которого заряд ядра равен двум. В то же время энергия кулоновского отталкивания ядер стремится к бесконечности. Результирующая зависимость энергии взаимодействия от R имеет минимум, как это изображено на рис. 2.7.2. Равновесное состояние при $R = R_0$ между ядрами определяется минимумом на кривой зависимости U от R. Оно определяет длину химической связи, а глубина минимума — энергию связи. Для иона H_2^+ энергия связи равна 2,7 эВ, а $R_0 = 0{,}106$ нм.

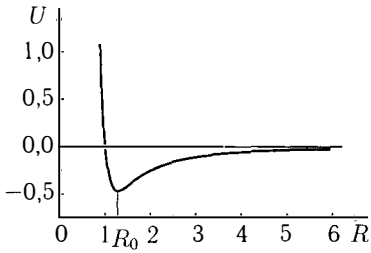


Рис. 2.7.2. Потенциальная энергия взаимодействия U двух атомов в зависимости от расстояния между ними R

В общем случае число возникающих молекулярных орбиталей всегда равно числу участвующих в их образовании атомных орбиталей,

причём половина молекулярных орбиталей являются связывающими, а половина — разрыхляющими. Обратим внимание на то, что поскольку образование молекулярных орбиталей есть следствие перекрытия атомных орбиталей, то они формируются только эффективно перекрывающимися орбиталями внешних электронных слоёв. Атомные орбитали внутренних заполненных электронных слоёв при сближении атомов на расстояние, соответствующее длине химической связи, практически не перекрываются и участия в создании молекулярных орбиталей не принимают.

2.7.2. σ-орбитали. В молекуле возникает сильное электрическое поле, направленное вдоль оси z, соединяющей атомы в молекуле. Энергия взаимодействия электрона в молекуле зависит от абсолютной величины квантового числа m, определяющего проекцию орбитального момента на ось z, но не от его знака. Поэтому можно ввести квантовое число $\lambda = |m|$. В соответствии с величиной квантового числа λ молекулярные орбитали электронов в двухатомных молекулах обозначаются следующим образом: σ ($\lambda = 0$), π ($\lambda = 1$), δ ($\lambda = 2$). Все орбитали кроме σ дважды вырождены по знаку квантового числа m. Орбитали с разными λ различаются по характеру распределения электронной плотности: *σ-орбитали* соответствуют симметричному распределению электронной плотности относительно оси z, соединяющей два атома, и образуются при перекрытии у атомов (обозначим их A и B) атомных орбиталей типа s, p_z или гибридных орбиталей. Рассмотрим примеры. На рис. 2.7.3, *а* приведена схема образования σ-орбиталей при перекрытии волновых функций s-состояния. Рисунок 2.7.3, *б* иллюстрирует образование σ-орбиталей из атомных s- и p_z-орбиталей. На рис. 2.7.3, *в* показано образование σ-орбитали из двух атомных p_z-орбиталей, а на рис. 2.7.3, *г* — из гибридной sp- и s-орбиталей. Характерной особенностью разрыхляющих σ орбиталей является наличие узловой точки, расположенной на оси z, соединяющей ядра образующих молекулу атомов.

2.7.3. π-орбитали. Рассмотрим теперь образование так называемых *π-орбиталей*. Характерной особенностью π-связей является наличие одной или двух зеркальных плоскостей симметрии в распределении электронной плотности, проходящих через линию, соединяющую ядра взаимодействующих атомов. π-связи образуются в результате перекрытия атомных p_x- или p_y-орбиталей, p_z- и d_z- или $d_{x^2-y^2}$- и $d_{x^2-y^2}$-, d_{z^2}- и d_{z^2}-орбиталей. В отличие от σ-связей каждый атом может образовывать не более двух π-орбиталей со взаимно перпендикулярными плоскостями симметрии. На рис. 2.7.4 представлена схема образования двух молекулярных π-орбиталей из атомных p_x-(p_y-)орбиталей. Видно, что плоскость симметрии распределения электронной плотности является плоскость yz (xz). При образовании молекулярной орбитали из атомных d-орбиталей, например $d_{x^2-y^2}$, когда направления x и y

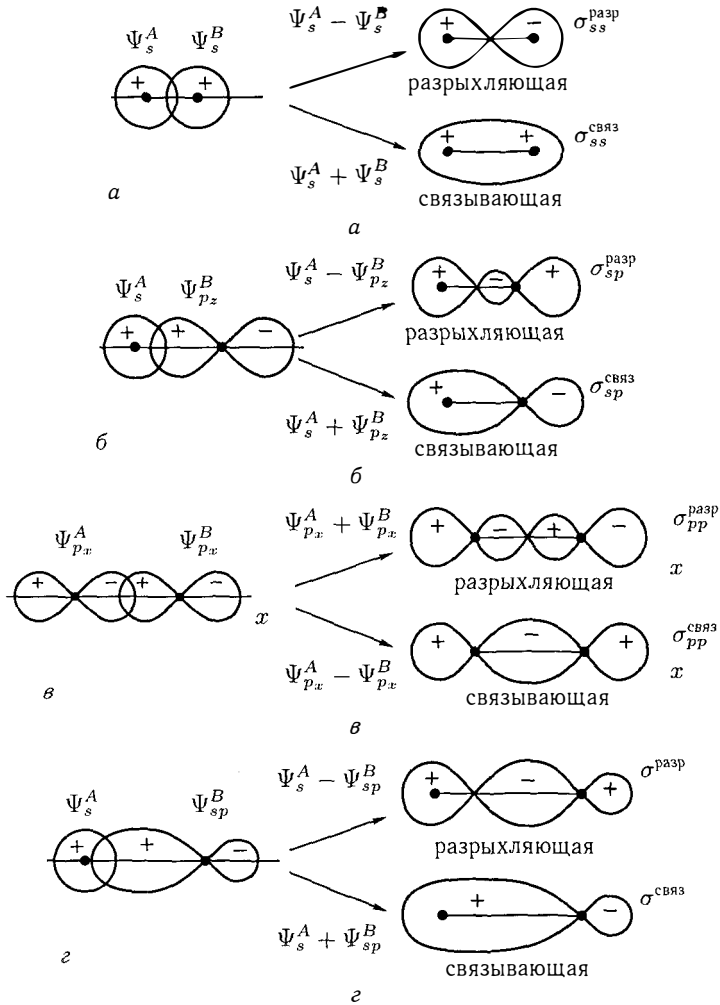


Рис. 2.7.3. Образование связывающих и разрыхляющих орбиталей при сближении двух атомов A и B (их ядра обозначены чёрными точками) с орбиталями s-s (*а*), s-p_z (*б*), p_z-p_z (*в*), s-sp (*г*)

соседних атомов совпадают, возникающее распределение электронной плотности похоже на изображённое на рис. 2.7.4.

Электронная плотность π-орбиталей в отличие от σ-орбиталей сконцентрирована вне линии, соединяющей ядра соседних атомов. Из сказанного следует, что в образовании π-связей (π-орбиталей) могут участвовать только электроны с ненулевым азимутальным квантовым числом l. Атомные s-орбитали в образовании молекулярных π-орбиталей участия не принимают.

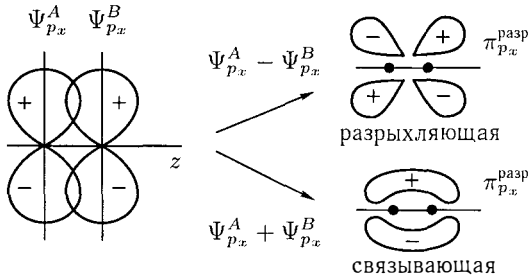


Рис. 2.7.4. Схема образования молекулярных π-орбиталей из атомных p-орбиталей двух атомов A и B

2.7.4. δ-орбитали. Рассмотрим теперь так называемые *δ-орбитали*. Напомним, что s-электроны образуют только σ-орбитали (см. рис. 2.7.3, *а*), p-электроны образуют как σ- так и π-орбитали (см. рис. 2.7.3, *б*). Электроны d могут образовывать три типа орбиталей: σ-орбитали при перекрытии орбиталей d_{z^2} в направлении оси z, π-орбитали при перекрытии орбиталей $d_{xz} - d_{xz}$ или $d_{yz} - d_{yz}$, принадлежащих двум различным атомам, и δ-орбитали. Последние образуются из атомных орбиталей $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy}. Результирующая δ-орбиталь имеет две взаимно перпендикулярные узловые плоскости (с нулевой электронной плотностью), пересекающиеся по оси z, соединяющей ядра двух атомов. Образование δ-орбитали обычно приводит к формированию связей высокой кратности. Это, например, имеет место в комплексах переходных металлов, а также у атомов Si, P, S, Cl. Наличие δ-связи обуславливает укорочение межатомных расстояний и увеличение энергии связей. Важно отметить, что δ-связи никогда не существуют изолированно, а всегда образуются (при наличии нужных d-орбиталей) уже после образования σ — и π-связей.

§ 2.8. Энергия молекулярных орбиталей

Значения энергии системы являются собственными значениями решения уравнения Шрёдингера (2.1.3). Рассмотрим случай, когда молекулярная σ-орбиталь образуется из двух s-орбиталей атома A и атома B с одним и тем же главным квантовым числом n. Волновые функции молекулярных орбиталей имеют вид (см. (2.7.2), (2.7.3))

$$\psi_{связ} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\psi_s^A + \psi_s^B) \tag{2.8.1}$$

для связывающей орбитали и

$$\psi_{разр} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\psi_s^A - \psi_s^B) \tag{2.8.2}$$

для разрыхляющей орбитали.

Подставим волновые функции (2.8.1) и (2.8.2) в уравнение (2.1.3), умножим это уравнение на сопряжённую волновую функцию ψ^* и проинтегрируем по объёму. Тогда

$$\int \psi_s^{*A} \widehat{H} \psi_s^A \frac{dv}{2} + \int \psi_s^{*B} \widehat{H} \psi_s^B \frac{dv}{2} + \int \psi_s^{*A} \widehat{H} \psi_s^B \frac{dv}{2} + \int \psi_s^{*B} \widehat{H} \psi_s^A \frac{dv}{2} = E_{\text{связ}}. \tag{2.8.3}$$

Поскольку функции ψ_s^A и ψ_s^B эквивалентны, то

$$E_{\text{связ}} = \int \psi_s^{*A} \widehat{H} \psi_s^A \, dv + \int \psi_s^{*A} \widehat{H} \psi_s^B \, dv. \tag{2.8.4}$$

Первое слагаемое в формуле (2.8.4) называется кулоновским интегралом и определяет собственные значения энергии электрона в атоме, связанные с энергией связи и энергией ионизации. Обозначим его буквой α.

Второе слагаемое называется обменным интегралом. Встречаются также названия: резонансный или ковалентный интеграл. Этот интеграл описывает энергию, возникающую при перекрытии волновых функций атомов A и B. Когда состояния s-электронов теряют свою индивидуальность. атомы могут «обмениваться» s-электронами. Обозначим обменный интеграл буквой β. Тогда для энергии $E_{\text{св}}$ связывающей орбитали и энергии $E_{\text{раз}}$ разрыхляющей орбитали получаем

$$E_{\text{связ}} = \alpha + \beta, \quad E_{\text{разр}} = \alpha - \beta. \tag{2.8.5}$$

Напомним, что энергия электрона отсчитывается от значения энергии свободного электрона в вакууме, которое принимается равным нулю, т. е. все значения энергии электрона в атоме отрицательны.

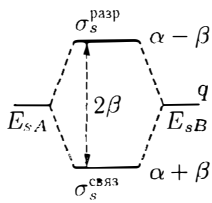


Рис. 2.8.1. Возникновение связывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталей из атомных

Положение энергетических уровней исходных атомных и возникающих двух молекулярных орбиталей изображено на рис. 2.8.1. Электрон, находящийся на связывающей молекулярной орбитали, бóльшую часть времени находится в области перекрытия атомных орбиталей, т. е. в области между положительно заряженными ядрами. В этой области пространства энергия связи электрона с ядрами максимальна, и поэтому уровень энергии связывающей σ-орбитали находится ниже уровня энергии электрона в изолированном атоме $E_A = E_B$ на величину β. Наоборот, электрон, находясь на разрыхляющей орбитали, имеет очень малую вероятность находится в области перекрытия волновых функций ψ_s^A и ψ_s^B и большую часть времени проводит вне этой области на периферии молекулы. Энергия связи электрона в этом состоянии меньше, чем в изолированном атоме. также на величину β.

Обратим внимание на то, что взаимодействие между атомами всегда вызывает расщепление энергетических уровней электронов. Величина

расщепления определяется энергией взаимодействия. При уменьшении энергии взаимодействия величина β уменьшается, расстояние между уровнями $\sigma_s^{\text{связ}}$ и $\sigma_s^{\text{разр}}$ сокращается и при $\beta = 0$ оба уровня сливаются. Но при любом отличном от нуля значении β орбиталь $\sigma_s^{\text{связ}}$ более устойчива по сравнению с исходными атомными орбиталями, хотя конечно состояний с энергией E_{sA} и E_{sB} в молекуле нет.

Мы рассмотрели образование молекулярных орбиталей на примере волновых функций s-состояний. Однако перекрытие и других атомных орбиталей может приводить к образованию двух молекулярных орбиталей соответствующего типа.

Ситуация усложняется, если при образовании σ-связей несколько орбиталей, принадлежащих разным s-, p-, d-состояниям с одним и тем же значением главного квантового числа n перекрываются внутри одного или нескольких атомов. Существует два различных способа определения структуры связей в таких системах. Это метод *молекулярных орбиталей* и *метод валентных связей*.

2.8.1. Методы молекулярных орбиталей и валентных связей. По *методу молекулярных орбиталей* (МО) молекулярные орбитали строятся в виде линейных комбинаций атомных волновых функций с различными коэффициентами, учитывающими как величину перекрытия волновых функций различных атомов, так и их внутриатомное перекрытие. Построенные таким способом молекулярные орбитали являются многоцентровыми, т. е. охватывают молекулу как целое. Электроны на молекулярных орбиталях делокализованы и принадлежат одновременно всем атомам, образующим молекулу. В этом методе образующиеся связи не являются направленными. Поэтому пространственное расположение атомов в молекуле должно быть задано, и для него проводится расчёт.

В *методе валентных связей* рассматриваются возможные гибридные орбитали центрального атома или атомов, образующих молекулу. Как указывалось выше, гибридные орбитали имеют определённую пространственную направленность. Именно она определяет пространственную структуру образующейся молекулы. Если в методе молекулярных орбиталей предварительно задаётся структура молекулы, то в методе валентных связей задаётся структура гибридных атомных орбиталей. Однако в обоих этих методах приходится делать определённые предположения о том, какие атомные орбитали принимают участие в формировании молекулярных орбиталей, или другими словами, перекрытие каких орбиталей каждого атома следует учитывать и какие атомные орбитали следует использовать при построении гибридных. По этому поводу можно высказать лишь самые общие предположения.

Образование гибридных орбиталей связано, как правило, с затратой энергии на возбуждение электрона (или электронов) с более низко расположенных энергетических уровней на более высокие. Поэтому атом, имеющий гибридизированные орбитали в молекуле, находится по отношению к свободному атому в возбуждённом состоянии. Это

состояние устойчиво лишь в том случае, если атом является частью молекулы или кристалла, и если энергия, затраченная на гибридизацию, компенсируется выигрышем в энергии при установлении химических связей. Таким образом, если выигрыш в энергии при образовании гибридных связей превышает затраты энергии на гибридизацию атомных орбиталей, гибридизация энергетически выгодна.

Выигрыш в энергии при образовании гибридных связей происходит по двум причинам. **Во-первых**, при возбуждении электрона увеличивается число связей, которые может образовать данный атом. **Во-вторых**, при сохранении числа связей, *увеличивается их* прочность. В табл. 2.8.1 приведены ориентировочные значения прочности гибрид*ных* связей по сравнению с прочностью связи s-электрона в атоме, принятой за 1. Всегда осуществляется такой тип гибридизации, при котором энергия молекулы имеет наименьшее из возможных значение.

Таблица 2.8.1

sp	sp^2	sp^3	dsp^2	dsp^3	d^2sp^3
1,93	2,99	2,00	2,69	2,95	2,92

Следует также иметь в виду, что энергия связи определяется не только характером гибридной связи, но и типом орбитали атома-партнёра. Поэтому, если выигрыш в энергии не столь велик, в одних случаях гибридизация будет происходить, в других нет.

Если разности энергии между энергетическими уровнями связей в молекуле велики, молекулярные орбитали образуются из s-, p- и d-состояний независимо друг от друга. На рис. 2.8.2, *а*, в качестве примера, изображена диаграмма энергетических уровней для гомонуклеарных (образованных одинаковыми ядрами) молекул без учёта перекрытия s- и p-состояний. Энергетические уровни молекулярных π_{2p_x}- и π_{2p_y}-орбиталей (МО-орбиталей) совпадают, так как эти два состояния идентичны.

Если же разность энергии между $\sigma_{2s}^{\text{разр}}$- и $\sigma_{2p_z}^{\text{связ}}$-орбиталями мала, в результате чего волновые функции этих состояний ψ_{2s}, ψ_{2p_z} перекрываются, часть электронной плотности с ψ_{2p_z}-орбитали перетекает на ψ_{2s}-орбиталь с большей энергией связи, что энергетически выгодно. (Более строго: появляется вероятность перехода электрона из ψ_{2p_z}- в ψ_{2s}-состояние.) В результате увеличения электронной плотности на ψ_{2s}-орбитали соответственно увеличится электронная плотность на $\sigma_{2s}^{\text{связ}}$ МО, что приводит к увеличению энергии σ_{2s}-связи. Таким образом, в результате перетекания электронной плотности с ψ_{2p_z}-орбитали на ψ_{2s} происходят два процесса. Во-первых, увеличение электронной плотности на ψ_{2s}-орбитали приводит к увеличению энергии связи электронов с ядрами в этом состоянии, в результате чего средняя энергия ψ_{2s}-состояния понижается. Во-вторых, увеличивается перекрытие атомных волновых функций ψ_{2s} в молекуле. Соответственно

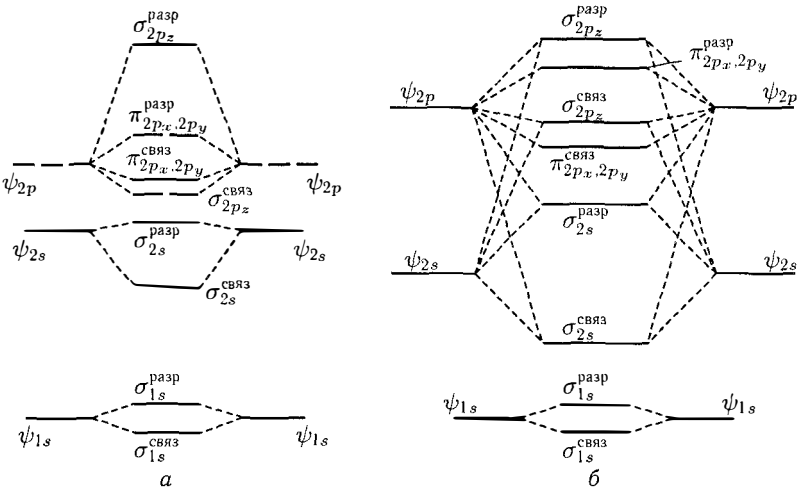


Рис. 2.8.2. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей, возникающих из атомных состояний 1s, 2s, 2p без взаимодействия $\sigma_{2s} - \sigma_{2p_z}$ (a) и при взаимодействии $\sigma_{2s} - \sigma_{2p_z}$ ($б$). Пунктирные линии указывают какие атомные орбитали принимают участие в формировании МО молекулы

увеличивается интеграл перекрытия β и величина ($\sim 2\beta$) расщепления атомных ψ_{2s}-состояний.

При этом уровни ψ_{2s} и $\sigma_{2s}^{связ}$ смещаются относительно их положения на рис. 2.8.2, a вниз (рис. 2.8.2, $б$). Что касается уровня $\sigma_{2s}^{разр}$, то здесь ситуация более сложная. С одной стороны, понижение средней энергии состояния ψ_{2s} вызывает его смещение вниз по шкале энергии, а с другой стороны, увеличение β приводит к его смещению вверх. Результирующее смещение зависит от того, какой процесс превалирует. Во всяком случае, относительная величина смещения уровня $\sigma_{2s}^{разр}$ должна быть значительно меньше, чем $\sigma_{2s}^{связ}$.

Одновременно, энергия связи электрона в ψ_{2p_z}-состоянии уменьшается и уменьшается величина расщепления уровней $\sigma_{2p_z}^{связ}$ и $\sigma_{2p_z}^{разр}$ (за счёт уменьшения β). Уровень $\sigma_{2p_z}^{связ}$ смещается вверх значительно сильнее, чем уровень $\sigma_{2p_z}^{разр}$. В рассматриваемой модели предполагается, что энергия состояний ψ_{2s} и ψ_{2p}, соответствующая энергии этих состояний в невзаимодействующих атомах, изменяется при перетекании только за счёт её изменения в состояниях σ_{2p_z} и σ_{2s_z}. Электронная плотность в других состояниях и, следовательно, расстояния между уровнями $\pi_{2p_x}^{связ}$, $\pi_{2p_y}^{связ}$, $\pi_{2p_x}^{разр}$ и $\pi_{2p_y}^{разр}$ при этом не изменяется. Характер относительного изменения положения уровней $\sigma_{2s}^{связ}$, $\sigma_{2s}^{разр}$, $\sigma_{2p_z}^{связ}$, $\sigma_{2p_z}^{разр}$ при учёте перекрытия ψ_{2s} и ψ_{2p_z} в атоме иллюстрируется рис. 2.8.3. Слева показано положение уровней без учёта перекрытия волновых функций ψ_{2s} и ψ_{2p_z} в молекуле. Предполагается, что расщепление

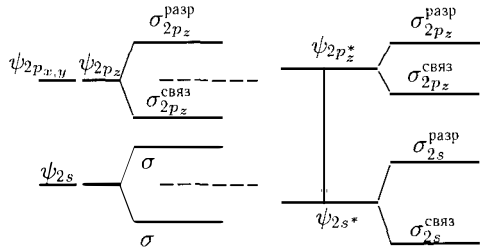


Рис. 2.8.3. Изменение относительного изменения положения уровней при учёте перекрытия волновых функций в атоме

уровней на связывающей и разрыхляющей орбиталях при образовании молекулы симметрично и равно 2β.

Уровни $2s$ и $2p$ вырождены дважды и трижды, соответственно. В правой части рис. 2.8.3 $2p_z^*$ и $2s^*$ обозначают положение уровней в атомах, которое они имели бы, если бы электронная плотность состояния $2p_z$ в атоме уменьшилась, а $2s$ — увеличилась (расстояние между ними показано вертикальной стрелкой). Уровни $\sigma_{2p_z}^{связ}$, $\sigma_{2p_z}^{разр}$ и $\sigma_{2s}^{связ}$, $\sigma_{2s}^{разр}$ смещены относительно их положения без учёта перетекания несимметрично.

В результате уменьшения энергии $\sigma_{2p_z}^{связ}$ последовательность уровней, приведённая на рис. 2.8.2, может измениться.

Волновую функцию $\psi(\sigma_{2s}^{связ})$ при наличии перекрытия функций ψ_{2s} и ψ_{2p_z} можно записать как линейную комбинацию этих состояний у двух атомов

$$\psi(\sigma_{2s}^{связ}) = \frac{1}{\sqrt{2(1+\tau^2)}}(\psi_{2s}^A + \tau\psi_{2p_z}^A + \psi_{2s}^B + \tau\psi_{2p_z}^B). \qquad (2.8.6)$$

Коэффициент τ является мерой относительного участия $2p_z$-орбиталей в формировании молекулярной орбитали $\sigma_{2s}^{связ}$. В рассмотренной картине образования σ орбиталей предполагается, что индивидуальность атомных орбиталей в основном сохраняется, но происходит относительно небольшое перераспределение электронной плотности между ними, т. е. величина перекрытия мала и соответственно τ существенно меньше единицы. Если же $\tau \approx 1$, то перекрытие волновых функций $\psi_{2s} - \psi_{2p_z}$ настолько велико, что их индивидуальность полностью теряется. В этом случае при образовании молекулярных связей следует рассматривать гибридные $2s$–$2p_z$ атомные волновые функции. Структура уровней гибридных

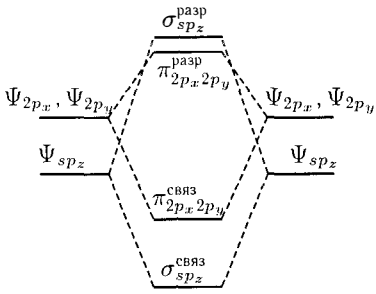


Рис. 2.8.4. Структура уровней гибридных орбиталей

орбиталей в этом случае изображена на рис. 2.8.3. Напомним, что энергетический уровень гибридных p_z-орбиталей дважды вырожден. Ему соответствуют две одинаковых sp_z-орбитали, направленные в разные стороны вдоль оси z (рис. 2.8.4).

При перекрытии гибридных sp_z-орбиталей атомов A и B образуются две двукратно вырожденные МО — одна связывающая $\sigma_{sp_z}^{\text{связ}}$ и одна разрыхляющая $\sigma_{sp_z}^{\text{разр}}$. На каждой молекулярной орбитали может находиться только два электрона.

2.8.2. Прочность химической связи. Прочность связи определяется разностью числа электронов на связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталях. Эта разность, делённая на 2, равна числу связей или, как принято говорить, кратности связи. Максимальная сила связи возникает при таком заполнении МО электронами, при котором кратность связи максимальна.

Воспользуемся схемой МО, изображённой на рис. 2.8.2, *б*. Если на атомных орбиталях находилось по одному электрону, МО $\sigma_{1s}^{\text{связ}}$ полностью заполнена (имеет два электрона). Кратность связи равна 1. Если же на атомных орбиталях находилось по два электрона, то полностью заполнены $\sigma_{1s}^{\text{связ}}$-, $\sigma_{1s}^{\text{разр}}$-орбитали. Кратность связи равна нулю, что означает, что атомы с полностью заполненными ψ_{1s}-орбиталями не

Таблица 2.8.2

Число электронов в атоме	Заполнение МО	Кратность связи
1	$\sigma_{1s}^{\text{связ}}$ ↑↓	1
2	$\sigma_{1s}^{\text{связ}}$ ↓↑ $\sigma_{1s}^{\text{разр}}$ ↓↑	0
3	$\sigma_{2s}^{\text{связ}}$ ↑↓	1
4	$\sigma_{2s}^{\text{связ}}$ ↑↓ $\sigma_{2s}^{\text{разр}}$ ↑↓	0
5	$\pi_{2p_x}^{\text{связ}}$ ↑ $\pi_{2p_y}^{\text{связ}}$ ↑	1
6	$\pi_{2p_x}^{\text{связ}}$ ↑↓ $\pi_{2p_y}^{\text{связ}}$ ↑↓	2
7	$\sigma_{2p_z}^{\text{связ}}$ ↑↓	3
8	$\pi_{2p_x}^{\text{разр}}$ ↑ $\pi_{2p_y}^{\text{разр}}$ ↑	2
9	$\pi_{2p_x}^{\text{разр}}$ ↑↓ $\pi_{2p_y}^{\text{разр}}$ ↑↓	1
10	$\sigma_{2p_z}^{\text{связ}}$ ↑↑	0

образуют химической связи, т. е. они не существуют в молекулярном состоянии. При дальнейшем увеличении числа электронов на атомных орбиталях начинают последовательно заполняться МО $\sigma_{2s}^{связ}$, $\sigma_{2s}^{разр}$, $\pi_{2p_x}^{связ}$, $\pi_{2p_y}^{связ}$, $\sigma_{2p_z}^{связ}$, $\pi_{2p_x}^{разр}$, $\pi_{2p_y}^{разр}$, $\sigma_{2p_z}^{разр}$. При заполнении орбиталей $\pi_{2p_x}^{связ}$, $\pi_{2p_y}^{связ}$ и $\pi_{2p_x}^{разр}$, $\pi_{2p_y}^{разр}$ надо учитывать первое правило Хунда: 1-й электрон заполнит состояние $\pi_{2p_x}^{связ}$, 2-й — состояние $\pi_{2p_y}^{связ}$ с той же ориентацией спина, 3-й — $\pi_{2p_x}^{связ}$ с противоположной ориентацией спина, 4-й — $\pi_{2p_y}^{связ}$ также с противоположной ориентацией спина. Зависимость кратности связи от числа электронов в атомах иллюстрируется табл. 2.8.2.

Заметим, что у ионов кратность связи может иметь не целочисленное значение. Например, ионы молекулы водорода H_2^+ и H_2^- образуют связи с кратностью 1/2. У молекулы H_2 орбиталь $\sigma_{1s}^{связ}$ заполнена двумя электронами, а $\sigma_{1s}^{разр}$ — свободна. Кратность связи равна 1. У иона H_2^+ на связывающей орбитали находится один электрон. У иона H_2^- на $\sigma_{1s}^{связ}$ орбитали находятся два электрона и один — на $\sigma_{1s}^{разр}$.

При увеличении кратности связи энергия связи возрастает, а длина химической связи уменьшается (табл. 2.8.3).

Таблица 2.8.3

Частица	Кратность связи	Энергия связи, эВ	Длина связи, нм
H_2^+	1/2	0,2	
H_2	1	4,5	
B_2	1	3	0,159
C_2	2	6,5	0,124
N_2	3	9,8	0,11
N_2^+	2,5	8,7	0,112
O_2	2	5,1	0,121
O_2^+	2,5	6,5	0,112
O_2^-	1,5	4,1	0,134

§ 2.9. Несвязывающие орбитали

Следует иметь в виду, что перекрытие волновых функций различных атомов не всегда приводит к формированию связывающих и разрыхляющих орбиталей. Связывающей орбитали всегда соответствует более низкое значение энергии, чем исходным орбиталям. Наоборот, энергия разрыхляющих орбиталей всегда больше энергии образующих её атомных орбиталей.

Вместе с тем возможна ситуация, когда перекрытие орбиталей не приводит к изменению энергии системы, т. е. при перекрытии атомных орбиталей их собственная энергия не изменяется. Но всякое перекрытие всегда приводит к делокализации атомного состояния электрона:

электрон приобретает возможность перехода с орбитали одного атома на орбиталь другого, с которым эта орбиталь перекрывается. Поэтому при перекрытии волновых функций разных атомов всегда возникают МО, но не обязательно энергия системы при этом изменяется. Орбитали, возникновение которых не связано с изменением энергии системы атомов, называются *несвязывающими*.

Чтобы энергия системы атомов A и B при перекрытии их волновых функций не менялась, нужно чтобы обменный интеграл, определяющий изменение энергии при перекрытии волновых функций, был равен нулю:

$$\beta = \int \psi^A \widehat{H} \psi^B \, dv = 0. \qquad (2.9.1)$$

Поскольку $\widehat{H}\psi^B = E\psi^B$, то $\beta = E \int \psi^A \psi^B \, dv$. Равенство $\beta = 0$ означает, что интеграл перекрытия $I = \int \psi^A \psi^B \, dv = 0$, так как энергия $E \neq 0$.

Чтобы функции перекрывались, а интеграл перекрытия при этом был равен нулю, нужно, чтобы при перекрытии образовывались две или более областей перекрытия, для которых сумма парциальных интегралов I равнялась бы нулю. В результате происходит перераспределение электронной плотности в пространстве не приводящее к изменению энергии системы. На рис. 2.9.1 в качестве примера приведён один из вариантов перекрытия различных орбиталей, при котором это условие выполняется, т. е.

$$\int\limits_{v} \psi_{p_x} \psi_s \, dv = \int\limits_{v1} \psi_{p_x} \psi_s \, dv - \int\limits_{v2} \psi_{p_x} \psi_s \, dv = 0. \qquad (2.9.2)$$

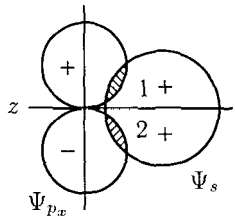


Рис. 2.9.1. Перекрытие s-орбитали с p_x-орбиталью

Из соображений симметрии области 1 и 2 равны по объёму и амплитуды волновых функций ψ_{p_x} и ψ_s в этих областях одинаковы. Оба интеграла равны по величине, но имеют разные знаки, так что их сумма равна нулю. Поскольку интеграл перекрытия ψ_{p_x}- и ψ_s-орбиталей равен нулю, их перекрытие не приводит к изменению энергии системы. Следовательно, если орбитали ψ_{p_x} и ψ_s не перекрываются с другими волновыми функциями, они не участвуют в создании связей, но образуют две не связывающие $\sigma_s - \pi_{p_x}$-орбитали: $\psi_{p_x} \pm \psi_s$. Иначе говоря, такие комбинации перекрывающихся волновых функций не образуют связывающих орбиталей.

§ 2.10. Комплексные соединения

Комплексными называются *соединения*, образованные центральным (координирующим) атомом металла и окружающими его нейтральными молекулами или ионами, имеющими неподелённую пару электронов на орбиталях внешнего электронного слоя. Эти окружающие

Таблица 2.10.1

Координирующий центр	Структура орбиталей в возбуждённом состоянии	Возможные типы гибридизации	Реализующийся тип гибридизации	Координационное число	Геометрия комплекса	Лиганд	Тип орбитали с неподелённой парой	Химическая формула
Ag^+ (Cu^+)	5p – – – 5s – 4d ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅	sp, sp^2, sp^3	sp	2	линейная	NH_3	заполненная sp^3	$Ag(NH_3)_2^+$ $CuCl_2^-$
Hg^{2+} (Zn^{2+})	6p – – – 6s –	sp, sp^2, sp^3	sp^3	4	тетраэдр	NH_3	заполненная sp^3	$Hg(NH_3)_4^{2+}$
Pt^{2+} (Au^{3+})	6p – – – 5d ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ – 6s –	dsp^2	dsp^2	4	квадрат	Br^-	одна из заполн. sp^3	$Pt(Br)_4^{2-}$ $AuCl_4^-$
Pt^{4+}	6p – – – 5d ⇅ ⇅ ⇅ – – 6s –	d^2sp^3	d^2sp^3	6	октаэдр	Cl^-	одна из заполн. sp^3	$Pt(Cl)_6^{2-}$

атом металла частицы называются *лигандами*. Характерными особенностями металлов являются, с одной стороны, низкие потенциалы ионизации, с другой стороны — наличие во внешнем электронном слое нескольких валентных орбиталей, число которых зависит от степени ионизации.

Между атомом металла и лигандами могут образовываться ковалентные связи в результате перекрытия незаполненных (пустых) орбиталей атома (или иона) металла с орбиталями лигандов, имеющих неподелённую пару. В результате образуется σ-связь, аналогичная той, которая образовалось бы, если бы обе перекрывающиеся орбитали имели по одному электрону.

Поскольку энергетически наиболее выгодно, чтобы такие связи формировались гибридными орбиталями, пространственная структура образующихся комплексов определяется типом гибридизации орбиталей центрального атома (или иона). Специфической особенностью гибридизации в данном случае является то, что здесь в образовании связи могут принимать участие только пустые гибридные орбитали. Число и геометрия образующихся пустых орбиталей и определяет структуру комплекса. Их число называется координационным числом. Оно изменяется от 2 для гибридных орбиталей sp-типа до шести при d^2sp^3-гибридизации. Некоторые примеры образования комплексных соединений приведены в табл. 2.10.1.

Заметим, что более предпочтительным является образование связей с заполненными орбиталями лигандов гибридного типа. Участие гибридных орбиталей в создании связей в комплексных соединениях физически означает, что энергетически более выгодно, чтобы связи создавались не путём перекрытия свободных атомных орбиталей центрального атома с заполненными атомными орбиталями лигандов, а формировались определёнными комбинациями атомных волновых функций центрального атома и лигандов.

Глава 3

СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ И СИЛЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ

§ 3.1. Дипольные моменты молекул

Дипольный момент связан с несовпадением центров распределения отрицательного и положительного заряда в молекуле. У всех атомов и симметричных двухатомных молекул средняя координата электронного облака совпадает или с ядром у атомов или с центром положительного заряда у молекул, так что их дипольные моменты равны нулю. У гетеронуклеарных и многоатомных молекул электронная плотность между атомами распределена несимметрично в результате различного сродства к электрону у разных атомов.

При анализе распределения электронной плотности удобно, в первом приближении, рассматривать, в качестве структурной единицы атомов, ядра вместе с совокупностью внутренних (не участвующих в образовании связей) орбиталей. Тогда, например, молекула HCl состоит из следующих структурных единиц: протона, $1s$-электрона, атомного остова атома Cl (ядро и 16 электронов на орбиталях $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^4$) и одного валентного $3p$-электрона. Остов Cl имеет заряд +e, как и заряд протона. Центр положительного заряда расположен посередине расстояния между атомами H и Cl. Облако же валентных электронов смещено в сторону Cl из-за большего по сравнению с H сродства Cl к электрону (у H — 0,75, у Cl — 3,6).

Дипольный момент молекулы $\mathbf{P} = Q\boldsymbol{\delta}$, где Q — величина положительного (или отрицательного) заряда в нейтральной молекуле, $|\boldsymbol{\delta}|$ — расстояние между центрами положительного и отрицательного зарядов. Величина $\delta \approx 10^{-8}$ см (в системе СГС) $\approx 10^{-10}$ м (в системе СИ); заряд электрона $|e| = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ см(дин)$^{1/2}$ (СГС) $= 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кл (СИ); $P \approx 4{,}8 \cdot 10^{-18}$ см^2(дин)$^{1/2}$ (СГС) $\approx 1{,}6 \cdot 10^{-29}$ Кл·м (СИ). Дипольный момент удобно выражать в *единицах Дебая* (Д): один Д $= 10^{-18}$ (СГС) $= 3{,}33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (СИ). У молекулы HCl, например, $P = 1{,}04$ Д.

Химические связи с дипольным моментом $P \neq 0$ называются полярными. Величина полярности определяет степень ионности связи, т. е. величину вклада в энергию связи сил электростатического притяжения смещённых друг относительно друга положительного и отрицательного

заряда. Если полярность связи равна нулю, то связь имеет чисто ковалентный характер. Наоборот, при расстоянии между центрами зарядов равном расстоянию между атомами (длине связи) связь имеет чисто ионный характер. В этом случае двухатомную молекулу можно рассматривать как совокупность двух положительно и отрицательно заряженных ионов, связанных только силами электростатического притяжения. Здесь заряды пространственно полностью разделены и молекулярных орбиталей не образуется. Зная величину дипольного момента двухатомной молекулы, определённого экспериментально, легко определить величину ионного вклада в энергию связи. Рассмотрим, в качестве примера, молекулу LiH. Дипольный момент этой молекулы равен 5,9 Д. Расстояние между атомами Li и H равно 0,16 нм. Для чисто ионной связи дипольный момент должен быть равен 7,7 Д. Таким образом, заряд на ядрах составляет приблизительно $0{,}77|e|$, т.е. связь в молекуле LiH на 77% — ионная и на 23% — ковалентная.

Дипольный момент $\mathbf{P}$ многоатомной молекулы равен сумме дипольных моментов $\mathbf{P}_i$ связей с номерами i:

$$\mathbf{P} = \sum \mathbf{P}_i. \qquad (3.1.1)$$

Например, в молекуле CO_2 (O=C=O) связи полярны: сродство к электрону у O (1,5) больше, чем у C (1,25). Центры отрицательных зарядов у каждой связи смещены в сторону атомов O, в результате чего распределение заряда имеет характер $O^- = C^+ = O^-$. Однако, так как моменты связей равны по величине и направлены навстречу друг другу, суммарный момент молекулы равен нулю.

В молекуле воды дипольные моменты связей O–H не компенсируют друг друга и молекула воды полярна. Связь пространственной симметрии молекулы с наличием у неё дипольного момента иллюстрирует табл. 3.1.1.

Таблица 3.1.1

Молекула	Геометрия	Наличие дипольного момента
AB	линейная	есть
AB_2	линейная	нет
AB_2	угловая	есть
AB_3	плоская	нет
AB_3	пирамида	есть
AB_4	тетраэдр	нет
AB_6	октаэдр	нет

Способность атома в молекуле притягивать электронное облако σ-связей определяется его *электроотрицательностью*. Если принять величину электроотрицательности атома Li за единицу (минимально

возможное значение), а атома F — четыре (максимально возможное значение), то значения электроотрицательности остальных элементов будут иметь промежуточные значения. В табл. 3.1.2 приведены значения электроотрицательности некоторых элементов.

Таблица 3.1.2

H 2,1						
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0

Итак, величина дипольного момента молекулы определяется:

— величиной дипольных моментов связей, которые, в свою очередь, определяются разностью электроотрицательностей атомов; чем дальше по шкале электротрицательности отстоят два элемента друг от друга, тем больше в их соединениях смещено электронное облако и тем больший дипольный момент имеют σ-связи, образованные этими элементами;

— наличием *неподелённых пар электронов* на гибридных орбиталях, так как у них центр отрицательного заряда всегда смещён относительно центра заряда атомного остова; дипольный момент неподелённой пары суммируется с дипольным моментом σ-связей. Примером является молекула NF_3 (рис. 3.1.1);

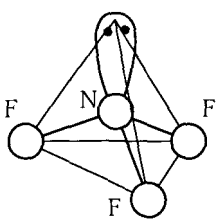


Рис. 3.1.1. Взаимная ориентация связей и *неподелённой пары электронов* в молекуле NF_3

— наличием π–p-сопряжения; в результате которого заряд неподелённых пар электронов на ψ_p-орбиталях делокализуется. Отрицательный заряд атома, имевшего ранее неподелённую пару электронов, уменьшается, а других атомов, объединённых многоцентровой орбиталью, — увеличивается.

Кроме постоянного дипольного момента, в электрическом поле у атомов и молекул может возникнуть наведённый дипольный момент, величина которого пропорциональна напряжённости электрического поля: $P = 4\pi\varepsilon_0\alpha E$. Здесь ε_0 — электрическая постоянная, α — поляризуемость. По порядку величины $\alpha \approx 10^{-30}$ м^3.

Заметим, что поляризуемости σ- и π-связей сильно отличаются. Электронное облако σ-связей, находящееся на линии, соединяющей положительно заряженные атомные остовы, значительно более экранировано, чем у π-связей, у которых электронное облако расположено вне

линии связей. Поэтому коэффициент поляризуемости π-связей обычно в 3–4 раза превышает коэффициент поляризуемости σ-связей.

Поляризуемость простых связей в первом приближении не зависит от того, в какой молекуле они находятся, что позволяет рассматривать поляризуемость молекул как сумму поляризуемостей отдельных связей. Например, поляризуемость одной связи C–H, в среднем, составляет $0{,}68 \cdot 10^{-30}$ м^3. Поляризуемости молекул C_2H_6, C_2H_4 и C_6H_6 составляют $4{,}33 \cdot 10^{-30}$ м^3, $3{,}7 \cdot 10^{-30}$ м^3, $9{,}9 \cdot 10^{-30}$ м^3 соответственно (рис. 3.1.2). Поэтому на долю одной C–C связи в атоме приходится

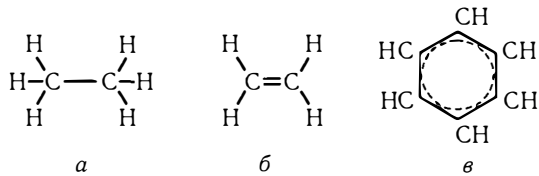


Рис. 3.1.2. Молекулы этана (*а*), этилена (*б*) и бензола (*в*)

$\alpha^{\sigma}_{C\text{-}C} = (4{,}33 - 6 \cdot 0{,}68) \cdot 10^{-30}$ м^3 $= 0{,}25 \cdot 10^{-30}$ м^3. Для этилена C_2H_4 $\alpha^{\sigma}_{C\text{-}C} + \alpha^{\pi}_{C\text{-}C} = (3{,}7 - 4 \cdot 0{,}68) \cdot 10^{-30}$ м^3 $= 1{,}0 \cdot 10^{-30}$ м^3 (т. е. поляризуемость двойной связи в 4 раза больше, чем одинарной). Считая, что $\alpha^{\sigma}_{C\text{-}C} = 0{,}25 \cdot 10^{-30}$ м^3 для $\alpha^{\pi}_{C\text{-}C}$, находим $\alpha^{\pi}_{C\text{-}C} = (1{,}0\text{–}0{,}25) \times$ $\times\, 10^{-30}$ м^3 $= 0{,}75 \cdot 10^{-30}$ м^3. У бензола C_6H_6 коэффициент поляризуемости электронов многоцентровой π-связи $\alpha^{\pi}_{C\text{-}C} = (9{,}9 - 6 \cdot 0{,}68 -$ $- 6 \cdot 0{,}25) \cdot 10^{-30}$ м^3 $= 4{,}3 \cdot 10^{-30}$ м^3. Эта величина существенно превышает поляризуемость трёх ординарных π-связей. Таким образом, чем больший объём занимает электронное облако π-связей, тем сильнее оно поляризуется.

§ 3.2. Магнитные свойства молекул

Рассмотрим частицу с зарядом q и массой m, движущуюся по окружности радиуса R с частотой ω. Ток j, создаваемый этой частицей, равен величине заряда, переносимого через сечение, перпендикулярное траектории движения частицы, в единицу времени:

$$j = \frac{q\omega}{2\pi}. \tag{3.2.1}$$

Магнитный момент, создаваемый этим током, $m_l = (q\omega/2\pi)\pi R^2 =$ $= q\omega R^2/2$. Отношение магнитного момента к моменту импульса $p_l =$ $= m\omega R^2$, равное

$$\frac{m_l}{p_l} = \frac{q}{2m}, \tag{3.2.2}$$

не зависит от формы траектории частицы и частоты ω и является константой, характеризующей частицу.

Отсюда следует, что заряженная частица с ненулевым орбитальным моментом импульса должна обладать магнитным моментом и взаимодействовать с магнитным полем. Если у частицы есть собственный механический момент (*спин*) p_s, то он связан с её магнитным моментом m_S соотношением

$$\frac{m_S}{p_S} = g\frac{q}{2m}. \tag{3.2.3}$$

Множитель g характеризует природу частицы и называется *g-фактором*. Для свободного электрона $g = 2$, для протона $g = 5{,}58$.

Спиновый момент импульса частицы квантуется

$$|p_S| = \hbar\sqrt{S(S+1)}, \tag{3.2.4}$$

где S — *спиновое квантовое число* частицы, принимающее целые или полуцелые (в зависимости от сорта частицы) положительные значения. Из соотношения (3.2.3) следует, что *собственный магнитный момент* частицы m_S, определяемый её спином, равен

$$m_S = g\frac{\hbar q}{2m}\sqrt{S(S+1)}. \tag{3.2.5}$$

Для электрона с зарядом e величина $\mu_\text{B} = e\hbar/2m_0 = 9{,}27 \times \times 10^{-24}$ Ам^2 (Си) или $\mu_\text{B} = e\hbar/(2m_0c) = 0{,}9274 \cdot 10^{-20}$ эрг/Гс (СГС) называется *магнетоном Бора*.

Собственный магнитный момент ядер выражается в *ядерных магнетонах* Бора $\mu_\text{B}^N = e\hbar/2m_p$ (см. § 1.3). Для электрона спиновый магнитный момент выражается формулой

$$m_S = g\mu_\text{B}\sqrt{S(S+1)} \tag{3.2.6}$$

и для ядра — формулой

$$m_S^N = g\mu_\text{B}^N\sqrt{S_N(S_N+1)}. \tag{3.2.7}$$

(в данном случае S_N — спиновое квантовое число ядра). Поскольку спиновый магнитный момент пары электронов равен нулю, а спиновые магнитные моменты неспаренных электронов имеют одну и ту же ориентацию, спиновый магнитный момент атомов, ионов, комплексов, свободных радикалов, имеющих n неспаренных электронов со спином S, равен

$$m_S = g\mu_\text{B}\sqrt{Sn(Sn+1)}. \tag{3.2.8}$$

Подставляя $S = 1/2$, получаем

$$m_S = g\mu_\text{B}\sqrt{n/2(n/2+1)}. \tag{3.2.9}$$

Таким образом, если орбитальный момент электронов у атома равен нулю, измеряя m_S, можно определить число неспаренных электронов.

У частицы со спином S возможны $2S+1$ независимых ориентаций спина и, следовательно, столько же ориентаций магнитного момента в магнитном поле. Поскольку каждой ориентации магнитного момента

в магнитном поле соответствует определённое значение энергии, энергетический уровень частицы расщепляется в магнитном поле на $2S + 1$ уровней.

§ 3.3. Нековалентные взаимодействия

Основными типами нековалентных взаимодействий являются:
— *ионные взаимодействия,*
— *дипольные взаимодействия Ван дер Ваальса,*
— *водородные связи.*

Нековалентные взаимодействия играют основную роль в образовании конденсированных сред: жидкостей, твёрдых тел и биологических структур.

3.3.1. Ионная (гетерополярная) связь. Ионные (гетерополярные) молекулы и кристаллы образуются из атомов с различной электроотрицательностью. Как указывалось ранее, различие в электроотрицательности атомов приводит к тому, что электрон большую часть времени находится вблизи атома, обладающего более высокой электроотрицательностью. Поэтому при образовании молекулы происходит перераспределение электронной плотности: она увеличивается у атома с большей электроотрицательностью и уменьшается у другого атома. В результате у молекулы возникает дипольный момент.

Степень перераспределения заряда определяет степень ионности связи. Если она невелика, то доминируют ковалентные взаимодействия, если велика — то ионные. Чисто ионную связь можно рассматривать или как предельный случай гетерополярной связи, когда происходит полное разделение зарядов между атомами, или как результат электростатического притяжения отрицательно и положительно заряженных ионов, при котором их внешние валентные орбитали не перекрываются.

Характерными особенностями ионной связи, в отличие от ковалентной, являются отсутствие направленности и насыщения. Ненасыщенность ионной связи проявляется в том, что каждый ион стремится приблизить к себе как можно больше противоположно заряженных ионов, т. е. образовать структуру с возможно более высоким координационным числом, характеризующим число ближайших соседей. Возможные значения координационных чисел определяются соотношениями ионных радиусов, т. е. чисто геометрическим фактором, если рассматривать ионы как сферы и учитывать, что минимуму энергии соответствует их наиболее плотная упаковка при условии соприкосновения всех взаимодействующих ионов.

Обозначим радиус центрального иона r^+, а радиус ионов противоположного знака r^-. Будем считать, что отношение r^+/r^- изменяется от 0 до 1, т. е. независимо от знака, центральным рассматривается ион с меньшим радиусом. Радиус центрального иона, соответствующий

заданной упаковке ионов с радиусом r^-, определяется как половина диаметра внутренней полости, образованной соприкасающимися внешними ионами. Предельные значения отношения ионных радиусов для различных конфигураций (рис. 3.3.1) приведены в табл. 3.3.1.

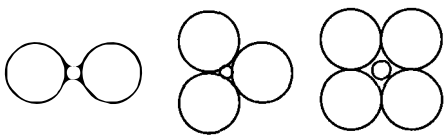
Таблица 3.3.1

Координационное число	Конфигурация	r^+/r^-
2	Гантель	0
3	Треугольник	$2/3^{1/2} - 1 = 0{,}15$
4	Тетраэдр	$\lvert(2/3)^{1/2} - 1\rvert = 0{,}18$
4	Квадрат	$2^{1/2} - 1 = 0{,}41$
6	Октаэдр	$2^{1/2} - 1 = 0{,}41$
6	Куб	$3^{1/2} - 1 = 0{,}73$
12	Гранецентрированный куб	1

Оценим энергию ионной связи. Для однозарядных ионов, расположенных на расстоянии порядка двух ионных радиусов $d \approx 0{,}2$ нм, энергия равна

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 d} \approx 1{,}15 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} \approx 7{,}2 \text{ эВ}. \qquad (3.3.1)$$

Эта энергия сравнима с энергией ковалентной связи. Заметим, что чисто ионной связи практически не бывает. Даже в таких ионных кристаллах, как K^+Cl^- и Na^+Cl^- на долю ионной связи приходится около 90% энергии связи, а на долю ковалентной — около 10%.



а *б* *в*

Рис. 3.3.1. Различные конфигурации ионов

Огромная величина напряжённости электрического поля на поверхности иона ($E = e/(4\pi\varepsilon_0 r^2) \approx 3{,}6 \cdot 10^{10}$ В/м) приводит к тому, что ионы в растворе притягивают поляризованные молекулы растворителя, которые образуют вокруг ионов так называемую сольватную оболочку. Если растворителем является вода, то говорят об образовании гидратных оболочек. Кроме чисто электростатического ион-дипольного взаимодействия между ионом и молекулами растворителя могут возникнуть ковалентные взаимодействия как в комплексных соединениях.

3.3.2. Взаимодействия Ван дер Ваальса (дипольные взаимодействия). Ван-дер-ваальсовыми называются взаимодействия между частицами с нулевым суммарным зарядом. Существует три основных типа взаимодействий Ван дер Ваальса.

Первый тип — это взаимодействие между частицами, имеющими постоянный электрический дипольный момент $\mathbf{P} = Q\mathbf{d}$. Рассмотрим две частицы, обладающие дипольными моментами $\mathbf{P}$ (рис. 3.3.2).

Энергию взаимодействия диполей на расстоянии $r \gg d$ можно рассматривать как потенциальную энергию W_0 одного диполя, находящегося в поле $\mathbf{E}$, создаваемом другим диполем:

$$W_0 = -(\mathbf{EP}). \tag{3.3.2}$$

Создаваемое диполем электрическое поле

$$E = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{3(\mathbf{Pr})\mathbf{r} - \mathbf{Pr}^2}{\mathbf{r}^5}. \tag{3.3.3}$$

Так как

$$(\mathbf{Pr}) \sim \cos\vartheta, \tag{3.3.4}$$

то энергия максимальна, когда два диполя расположены на одной прямой и имеют одинаковую ориентацию дипольных моментов, как это показано на рис. 3.3.2 внизу. В этом случае

$$E = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2P}{r^3}, \tag{3.3.5}$$

и энергия взаимодействия (если принять за нуль энергию взаимодействия на бесконечности) выражается формулой

$$W_0 = -\frac{P^2}{2\pi\varepsilon_0 r^3}. \tag{3.3.6}$$

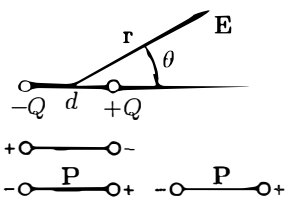


Рис. 3.3.2. Взаимодействие дипольных моментов

Поскольку при любом изменении энергии совершается работа, то $dW_0 = -\delta A = -\mathbf{F}d\mathbf{r}$. Сила, действующая на частицу, $F = -dW_0/dr$. При параллельной ориентации диполей, расположенных на одной оси, между ними действует сила

$$F = -\frac{dW_0}{dr} = \frac{1}{2\pi\varepsilon_0}\frac{3P^2}{r^4}. \tag{3.3.7}$$

Аналогичная сила действует между двумя противоположно ориентированными диполями, расположенными на параллельных прямых на близком расстоянии друг от друга. При противоположных указанным на рис. 3.3.2 ориентациях диполей между ними действуют силы отталкивания.

Рассмотрим теперь большое число диполей. Равновесному состоянию частиц при $T = 0$ всегда соответствует минимум энергии. Поэтому диполи в конечном итоге ориентируются друг относительно друга так, чтобы силы притяжения между ними были максимальны (потенциальная энергия взаимодействия — минимальна). Таким образом, в системе диполей с постоянным моментом притяжение осуществляется за счёт изменения их возможной ориентации. Такое взаимодействие называется *ориентационным*. Минимальной энергии взаимодействия отвечает

полная упорядоченность ориентации дипольных моментов. Полностью упорядоченное состояние называется основным состоянием. Ему соответствует абсолютный нуль температуры. Любое разупорядочение системы дипольных моментов при повышении температуры приводит к увеличению энергии системы.

Обратим внимание на то, что при повышении температуры увеличивается не только энергия системы диполей, но и изменяется характер зависимости энергии (и сил взаимодействия диполей) от расстояния между ними. Причиной этого является уменьшение радиуса экранирования электрического поля диполя при разупорядочении ориентации окружающих его диполей. При высоких температурах, когда энергия теплового движения частиц становится больше энергии их взаимодействия, пространственное упорядочение ориентаций дипольных моментов полностью разрушается, что приводит к сильному экранированию электрического поля, создаваемого диполем. В результате, при $k_{\text{B}}T \gg W_0$ энергия взаимодействия в системе диполей с постоянными моментами описывается формулой

$$W_0 = -\frac{2P^4}{4\pi\varepsilon_0 3r^6 k_{\text{B}}T}. \tag{3.3.8}$$

Соответственно сила F взаимодействия между диполями

$$F = \frac{12P^4}{4\pi\varepsilon_0 3r^7 k_{\text{B}}T}. \tag{3.3.9}$$

При низких температурах, когда $W_0 \gg k_{\text{B}}T$, формулы (3.3.8), (3.3.9) переходят (3.3.6), (3.3.7).

Второй тип взаимодействия Ван дер Ваальса — это взаимодействие диполей с постоянным моментом $\mathbf{P}_0$ и нейтральных, не имеющих собственного дипольного момента, частиц. Причиной этого взаимодействия является поляризация нейтральной частицы электрическим полем диполя. Такое взаимодействие называется *индукционным*. Индуцированный момент у частицы $P_{\text{и}} = \alpha E$ (α — коэффициент поляризации частицы) всегда направлен вдоль электрического поля диполя и равен

$$P_{\text{и}} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2\alpha P_0}{r^3}. \tag{3.3.10}$$

Энергия $W_{\text{и}}$ частицы, расположенной на линии, проходящей через ось диполя, будет определяться полем диполя и индуцированным моментом:

$$W_{\text{и}} = -(\mathbf{E}\mathbf{P}_{\text{и}}) = -EP_{\text{и}} = -\frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{4\alpha P_0^2}{r^6}, \tag{3.3.11}$$

и сила взаимодействия будет

$$F = -\frac{dW_{\text{и}}}{dr} = \frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{24\alpha P_0^2}{r^7}. \tag{3.3.12}$$

Если частица находится вне оси диполя, её поляризация будет меньше. Энергия взаимодействия, усреднённая по всем возможным ориентациям дипольного момента $\mathbf{P}$ *и индуцированного момента* частицы, описывается формулой

$$W_{\text{и}} = -(\mathbf{E}\mathbf{P}_{\text{и}}) = -EP_{\text{и}} = -\frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{2\alpha P_0^2}{r^6}. \qquad (3.3.13)$$

Третий тип взаимодействия относится к взаимодействию нейтральных частиц, не имеющих постоянных электрических дипольных моментов атомов с заполненными электронными оболочками. Центр усреднённого по времени распределения электронного заряда совпадает с положением ядра, так что их дипольный момент равен нулю. Однако в каждый момент времени центр распределения электрического заряда электронов не совпадает с положением ядра и атом обладает мгновенным или виртуальным дипольным моментом. У атома водорода, например, средний электрический момент равен нулю, тогда как виртуальный момент имеет значительную величину $P_{\text{вир}} = ea_0 = 4{,}8 \cdot 10^{-10} \cdot 0{,}53 \cdot 10^{-8} \approx 2{,}5D$. Поле виртуального диполя убывает с расстоянием как $1/r^3$, так же как у обычного диполя. Это поле поляризует нейтральную частицу, в результате чего между ними возникают силы притяжения. Этот тип взаимодействия называется *дисперсионным*. Энергия $W_{\text{д}}$ дисперсионного взаимодействия может быть записана в виде

$$W_{\text{д}} = -(\mathbf{E}_{\text{вир}}\mathbf{P}_{\text{и}}) = -E_{\text{вир}}\alpha E_{\text{вир}} = -\alpha E_{\text{вир}}^2 = -\frac{C\alpha}{r^6}. \qquad (3.3.14)$$

Сила взаимодействия будет

$$F \sim \frac{1}{r^7}. \qquad (3.3.15)$$

Энергия дисперсионного взаимодействия обычно превосходит энергию ориентационного и значительно более слабого индукционного взаимодействия.

Зависимость энергии от расстояния у всех трёх типов ван-дер-ваальсовых взаимодействий одна и та же:

$$W = -\frac{A_i}{r^6}, \qquad (3.3.16)$$

где коэффициент A_i характеризует величину соответствующего типа взаимодействия ($i =$ о — ориентационного, $i =$ и — индукционного, $i =$ д — дисперсионного). В табл. 3.3.2, в качестве примера, приведены значения A_i для различных веществ в единицах Дж $\cdot$ м^6.

На близких расстояниях между атомами и молекулами возникают силы отталкивания. Природа сил отталкивания связана с электростатическим взаимодействием отрицательно заряженных электронных оболочек сближающихся *под действием сил* Ван дер Ваальса частиц и квантовомеханическими силами обменного взаимодействия: согласно

Таблица 3.3.2

Молекулы	P (10^{30} Кл · м)	$A_0 \cdot 10^{78}$	$A_и \cdot 10^{78}$	$A_д \cdot 10^{78}$
H_2	0	0	0	1,32
CO	0,4	0,00034	0,0057	6,75
H_2O	6,14	18,6	4,8	3,35
SO_2	5,57	12,8	10,5	30,9

принципу Паули число электронов на электронных оболочках фиксировано, что делает невозможным перекрытие полностью заполненных орбиталей. Силы отталкивания резко возрастают при уменьшении расстояния между частицами. Энергия, связанная с этими силами, приближённо описывается *потенциалом Леннарда–Джонса*

$$W_{от} = \frac{B}{r^n}, \tag{3.3.17}$$

где B — некоторая постоянная. Обычно $8 < n < 12$. Лучшее согласие с экспериментальными данными даёт экспоненциальная зависимость энергии от расстояния, вытекающая из квантовомеханического расчёта

$$W_{от} = be^{-r/\rho}. \tag{3.3.18}$$

Здесь b и ρ — постоянные величины.

Используя потенциал Леннарда–Джонса, можно рассчитать равновесное расстояние r_0 между частицами и энергию молекулы W в этом состоянии. Например, при $n = 12$

$$W = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}. \tag{3.3.19}$$

Минимум энергии при некотором r_0 определяется из условия равенства нулю производной энергии по r (при $n = 12$)

$$\frac{dW}{dr} = \frac{6A}{r^7} - \frac{12B}{r^{13}}. \tag{3.3.20}$$

Отсюда $r_0 = (2B/A)^{1/6}$ и энергия связи

$$W = -\frac{A^2}{2B} + B\left(\frac{A}{2B}\right)^2 = -\frac{A^2}{4B} = -\frac{A}{2r_0^6}. \tag{3.3.21}$$

Эта величина характеризует энергию ван-дер-ваальсового взаимодействия. Например, для воды $W \approx -0{,}09$ эВ.

Резкий рост сил отталкивания при $r < r_0$ позволяет аппроксимировать каждую частицу сферой радиуса r_0. Определённый таким образом радиус называется *радиусом Ван дер Ваальса*. Радиусы Ван дер Ваальса описывают только ван-дер-ваальсовы взаимодействия. При образовании химической связи расстояние между частицами становится существенно меньше r_0, так как в этом случае возникает перекры-

тие атомных или молекулярных орбиталей. Например, для молекулы HCl сумма ван-дер-ваальсовых радиусов молекул H и Cl составляет ≈0,3 нм, а длина химической связи в молекуле HCl равна 0,17 нм.

По аналогии с радиусом Ван дер Ваальса, при ковалентных взаимодействиях каждому атому можно приписать ковалентный радиус. Например, для молекулы H_2 ковалентный радиус равен половине расстояния между ядрами атомов водорода, т. е. половине длины ковалентной связи.

3.3.3. Водородная связь. *Водородная связь* образуется между атомом водорода, связанным с более электроотрицательным элементом (чаще всего второго периода системы элементов, например N, O, F), и с атомом, имеющим неподелённую пару электронов.

Физическая природа водородной связи заключается в следующем. У атома H, связанного с более электротрицательным атомом, электронное облако σ-связи смещено в сторону электротрицательного атома. Такая связь полярна, обладает собственным дипольным моментом и имеет смешанный ковалентно-ионный характер. Поэтому атом водорода можно рассматривать как частично ионизованный. При полной ионизации атома водорода протон имел бы заряд $+e$ и был бы связан с отрицательным ионом второго атома чисто ионной связью. При этом его $1s$-орбиталь была бы свободной и он мог бы образовать ковалентную σ-связь с атомом, имеющим неподелённую пару электронов на одной из валентных орбиталей. С другой стороны, орбиталь с неподелённой парой электронов имеет собственный дипольный момент и может взаимодействовать с собственным дипольным моментом полярной σ-связи атома водорода по принципу диполь-дипольного взаимодействия. Поэтому водородную связь можно рассматривать как некоторый гибрид из слабого ковалентного и диполь-дипольного взаимодействия между неподелённой парой электронов и частично ионизованным атомом водорода (рис. 3.3.3). Энергия водородной связи (0,1–0,35 эВ), как правило, превышает энергию ван-дер-ваальсова взаимодействия, но, в то же время, значительно меньше энергии ковалентной связи. Поэтому расстояние между атомом H и атомом-донором неподелённой пары электронов всегда превышает длину соответствующей ковалент-

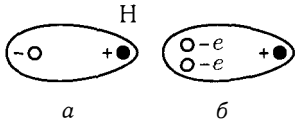


Рис. 3.3.3. Распределение электронной плотности при образовании водородной связи: *а*) σ-связь атома водорода, *б*) неподелённая пара атома-партнёра

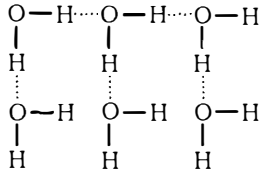


Рис. 3.3.4. Образование комплексов из молекул воды

ной связи. Водородную связь принято обозначать пунктирной линией как это показано далее на рис. 3.3.4.

Вследствие небольшой энергии водородная связь играет важную, часто определяющую, роль в процессах, происходящих при обычных температурах, в частности, в биологических. Водородная связь определяет необычные электрические свойства большинства сегнетоэлектриков и некоторые удивительные свойства воды. Благодаря водородным связям в воде практически не существует свободных молекул H_2O. Молекулы воды связываются водородными связями в сложные комплексы (ассоциаты), содержащие много молекул, как это показано на рис. 3.3.4.

Наличие водородных связей в воде и аналогичных жидкостях (H_2Se, H_2S и других) существенно повышает их температуры плавления и кипения. Например, если бы в воде не существовало водородных связей, а связи имели бы только ван-дер-ваальсов характер, её температуры плавления и кипения составляли бы -100 °C и -80 °C, соответственно.

В достаточно больших молекулах водородные связи могут образовываться между отдельными её частями. Они имеют определяющее значение в организации пространственной структуры белков и нуклеиновых кислот. Наличием водородной связи обязаны своему существованию спиральные и с двойной спиралью молекулярные структуры.

§ 3.4. Жидкости

Переход из газообразного в жидкое состояние происходит при температуре, при которой кинетическая энергия движения молекул становится меньше энергии нековалентных взаимодействий: в основном ван-дер-ваальсовых и водородных связей. Силы Ван дер Ваальса, в первом приближении, являются изотропными. Поэтому в жидкости молекулы могут перемещаться друг относительно друга. Образующиеся в результате водородных связей ассоциаты, в которых молекулы ориентированы определённым образом, как правило невелики, отдельные молекулы могут легко выходить из состава ассоциата и переходить в другой. Именно мобильность молекул и ассоциатов в жидкости является её основной особенностью.

Мерой энергии нековалентных взаимодействий в жидкости является температура кипения при нормальном давлении. Чем выше энергия межмолекулярных взаимодействий, тем выше температура кипения.

Поскольку ван-дер-ваальсово взаимодействие связано с поляризуемостью молекул и тем больше, чем больше поляризуемость, а поляризуемость, как правило, возрастает при увеличении размера частиц, то температура кипения жидкостей, в которых преобладают взаимодействия Ван дер Ваальса, растёт при увеличении молекулярного веса (табл. 3.4.1).

Таблица 3.4.1

Вещество	Молекулярная масса	Температура кипения
Метан	16	−162
Этан	30	−89
Пропан	44	−42
Бутан	58	−0,5
Пентан	72	36

Сильное различие в температурах кипения у метана и воды (при атмосферном давлении −162 °C и 100 °C соответственно), имеющих близкие молекулярные веса, связано, как уже указывалось, со значительным вкладом водородных связей в энергию взаимодействия молекул воды и практически отсутствием этого вклада в энергию связи молекул метана.

Структура жидкости занимает промежуточное место между структурой газа, в котором частицы практически не связаны между собой и совершают хаотическое движение, и структурой кристаллов, в которых частицы образуют кристаллическую решётку и совершают малые колебания у фиксированных положений.

В расположении частиц жидкости наблюдается сложное сочетание порядка и беспорядка. В жидкости имеет место ближний порядок, т. е. каждая частица окружена одинаковым числом ближайших соседей. Это число называется координационным числом, так же как в кристаллах. Однако дальний порядок в жидкостях отсутствует, так как частицы и их ассоциаты непрерывно перемещаются в пространстве.

§ 3.5. Твёрдые тела

Минимуму потенциальной энергии системы взаимодействующих частиц соответствует полностью упорядоченное, однородное, а следовательно периодическое их расположение в пространстве. Периодическое расположение частиц в пространстве образует кристаллическую решётку.

Кристаллическое состояние соответствует термодинамически равновесному распределению частиц в пространстве. Поскольку переход из неупорядоченного жидкого состояния в упорядоченное кристаллическое является кооперативным процессом, связанным с огромным числом согласованных перемещений частиц, для установления термодинамически равновесного состояния требуется определённое время. Это время называется временем релаксации. Время релаксации — это время, в течении которого выведенная из равновесия система возвращается в равновесное состояние. Время релаксации определяется внутренней вязкостью системы и структурой образующегося кристал-

лического состояния. При быстром охлаждении жидкости, если время охлаждения меньше времени релаксации, затвердевание происходит без упорядочения структуры. Возникающая при этом структура является неупорядоченной или аморфной. Примерами веществ в аморфном состоянии являются стёкла, а также аморфные металлы, которые получаются при очень быстром, со скоростью $\approx 10^5$ град/с, охлаждении расплава.

Аморфные и неупорядоченные состояния являются термодинамически неравновесными, метастабильными и могут существовать лишь ограниченное, хотя иногда и очень большое, время. В аморфном состоянии сохраняется ближний порядок в расположении частиц, но отсутствует дальний.

Кристаллические состояния принято классифицировать по типу сил взаимодействия между частицами. Существует **пять** основных типов кристаллов: *ионные кристаллы, молекулярные кристаллы, ковалентные кристаллы, металлы и кристаллы с комбинированными типами связей.*

3.5.1. Ионные кристаллы. Типичными представителями этого класса кристаллов являются соли, решётка которых строится из разноимённо заряженных ионов, связанных силами электростатического взаимодействия, например NaCl, KCl и тому подобное. Структура ионных кристаллов является следствием плотной упаковки разноимённых ионов, которые с достаточной степенью точности можно рассматривать как жёсткие сферы с определёнными ионными радиусами. Структура кристалла NaCl приведена на рис. 3.5.1.

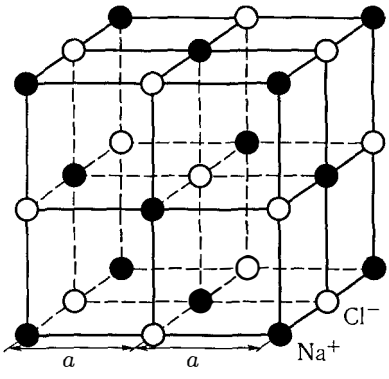


Рис. 3.5.1. Кристаллическая структура NaCl

Структура кристалла получается путём трансляции элементарной ячейки в направлении осей x, y, z на период $2a$. Каждый из 8 ионов Na в вершинах куба принадлежит одновременно 8 элементарным ячейкам, а каждый из 6 ионов Na в середине граней — двум элементарным ячейкам. Таким образом, на одну ячейку приходится 4 иона Na^+ и по аналогии — 4 иона Cl^-.

3.5.2. Молекулярные кристаллы. Молекулярные кристаллы образуются нейтральными атомами и молекулами с помощью сил Ван дер Ваальса или водородных связей. Типичными примерами молекулярных кристаллов являются твёрдые инертные газы — неон, аргон, криптон, ксенон, кристаллы льда, I_2 и другие. У всех молекулярных кристаллов плотность электронов между молекулами очень низка

и все электроны остаются локализованными около своих «родительских» ионов. Электронная конфигурация молекул испытывает лишь очень незначительные изменения при образовании кристалла.

В кристалле I_2 молекулы йода расположены так, что их центры масс занимают вершины прямоугольного параллелепипеда и центры граней, как это изображено на рис. 3.5.2.

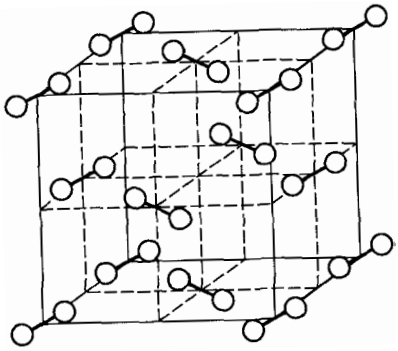


Рис. 3.5.2. Кристаллическая структура йода

Структура кристалла льда определяется направленностью водородных связей между молекулами воды. Каждый атом кислорода в решётке льда окружён тетраэдрически четырьмя атомами H. С двумя из них он связан обычными гибридными sp^3-связями σ-типа. С двумя другими — водородными связями, как изображено на рис. 3.3.4.

3.5.3. Ковалентные кристаллы. Типичным примером ковалентных кристаллов являются кристаллы элементов IV группы периодической системы: углерод, кремний, германий, серое олово. Все эти элементы в кристаллическом состоянии имеют тетраэдрально координированную структуру алмаза (углерод может образовывать различные модификации, такие как графит, фуллерен, нанотрубки, карбин).

Структура алмаза возникает в результате sp^3 гибридизации орбиталей у атомов углерода. Каждый атом углерода связан с четырьмя соседними атомами гибридными sp^3-связями σ-типа, направленными от центра к вершинам октаэдра. Такая структура может образовываться и из разных атомов, например B и N. Одна из модификаций нитрида бора BN имеет структуру типа алмаза. Эта структура образуется следующим образом. Атомы B и N переходят в возбуждённое состояние. Затем происходит sp^3-гибридизация, в результате которой у атомов B образуются четыре орбитали, три из которых содержат по одному электрону, а одна орбиталь свободна (рис. 3.5.3).

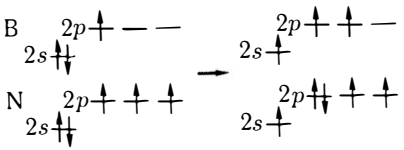


Рис. 3.5.3. Схема образования нитрида бора BN

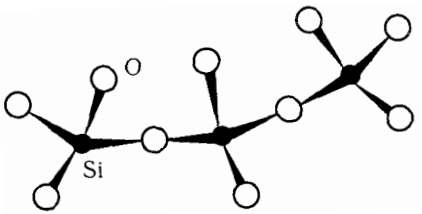


Рис. 3.5.4. Кристаллическая структура двуокиси кремния SiO_2

У атомов азота из четырёх sp^3-орбиталей три имеют по одному электрону, а четвёртая — неподелённую пару электронов. В результате BN образует тетраэдрическую структуру, в которой каждый из атомов N и B связывается с четырьмя соседями четырьмя sp^3-связями, одна из которых образуется по донорно-акцепторному механизму в результате перекрытия sp^3-орбитали атома N с неподелённой парой электронов и свободной sp^3-орбитали атома B.

К ковалентным кристаллам относится также кварц. В кварце каждый атом кремния связан с четырьмя соседними атомами кислорода, находящимися в вершинах тетраэдра, гибридными sp^3-связями σ-типа. Каждый атом кислорода связан с двумя атомами Si (рис. 3.5.4). Ковалентные кристаллы обладают высокой прочностью и высокими температурами плавления. Например, кварц плавится при температуре 1883 °C.

3.5.4. Металлы. *Металлы* можно рассматривать как систему положительно заряженных ионов, объединённых в одну гигантскую «молекулу» единой системой многоцентровых молекулярных орбиталей. В отличие от ионных кристаллов расстояния между центрами ионов в решётке металлов, как правило, существенно превышают сумму их ионных радиусов. Например у Li, Na, K половина расстояния между ближайшими соседями превышает величину ионных радиусов приблизительно в два раза. Это означает, что у этих металлов маленькие положительные ионы как бы тонут в «море» коллективизированных электронов.

С другой стороны, у благородных металлов Au, Ag, а также у Cu расстояния между ионами лишь незначительно превышают сумму их ионных радиусов, которые определяются размерами d-оболочек. Это указывает на заметный вклад у этих металлов в энергию связи ковалентных взаимодействий, связанных с деформацией атомных d-оболочек, связь которых с ядром здесь очень сильная.

Как уже указывалось, металлическая связь не имеет насыщения. Устойчивость металлической связи к сильным смещениям ионов в решётке друг относительно друга объясняет пластичность металлов, их ковкость. Силы металлической связи по своей природе (во всяком случае для сферической модели атомов) являются изотропными. Поэтому ионные остовы в решётке металла располагаются так, как располагаются твёрдые шары под действием внешнего давления, т. е. в наиболее плотной упаковке. Максимальной плотности упаковки соответствует гранецентрированная кубическая и гексагональная плотноупакованная решётки. Обе эти решётки наилучшим образом соответствуют характеру металлической связи и поэтому у большинства металлов кристаллическая структура имеет такие решётки.

3.5.5. Решётки с комбинированными типами связи. Возможны различные комбинации типов связи.

Во-первых, комбинация ван-дер-ваальсовых взаимодействий и водородных связей, которая имеет место у воды и целого ряда молекулярных структур.

Во-вторых, комбинация металлической связи, осуществляемой коллективизированными электронами незаполненных валентных оболочек атомов, и ковалентной связи у металлов, атомы которых имеют незаполненные внутренние, например d-орбитали, которые перекрываются у соседних атомов в определённых направлениях.

В-третьих, комбинация ковалентных и ионных связей, которая практически всегда имеет место при образовании соединений из атомов с различной электроотрицательностью, в результате чего валентные связи приобретают полярный характер.

Рисунок 3.5.5 иллюстрирует изменение в распределении электронной плотности (заштрихованные области) при переходе от чисто ковалентных к чисто ионным кристаллам.

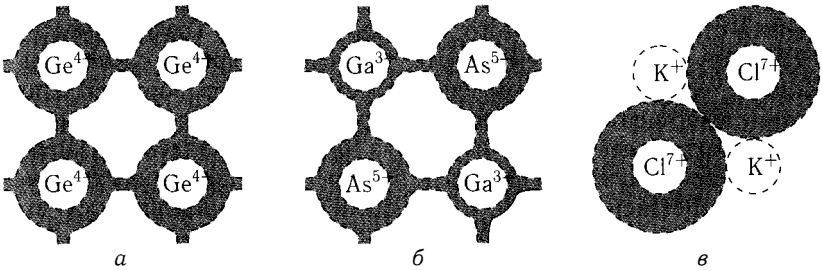


Рис. 3.5.5. Схематическое изображение перехода от чисто ковалентных (*а*, *б*) к чисто ионным (*в*) связям; *а* — германий, *б* — арсенид галлия, *в* — хлорид калия. Показаны заряды ядер и схематически — электронные облака

Германий (рис. 3.5.5, *а*) — чисто ковалентный кристалл. Структура электронных оболочек для германия — $[Ag]3d^{10}4s^24p^2$. В результате sp^3-гибридизации образуется структура алмаза, в которой атомы Ge связаны sp^3-орбиталями σ-типа. Четыре валентных электрона у каждого атома равномерно распределены между образуемыми ими четырьмя σ-связями.

Арсенид галлия (рис. 3.5.5, *б*). Структура валентных орбиталей у As — $4s^24p^3$; у Ga — $4s^24p^1$. При образовании GaAs атомы переходят в возбуждённое состояние $4s^14p^4$ и $4s^13p^2$ соответственно. Затем орбитали гибридизируются. У мышьяка образуются $4s^1p^3$ орбитали, причём одна из них содержит неподелённую пару электронов и четыре sp^3-орбитали у галлия, одна из которых свободна. В результате образуется тетраэдрическая структура с четырьмя эквивалентными σ-связями. (Связь между заполненной и свободной орбиталями образуется по донорно-акцепторному механизму.) Однако в сязи с тем, что электроотрицательность атома мышьяка равна 2,0 и больше электроотрицательности атома галлия, равной 1,1, в каждой связи происходит

смещение центра отрицательного заряда в сторону атомов As. Это приводит к тому, что заряд электронного облака вблизи As становится больше заряда атомного остова As^{5+}, а вблизи Ga^{3+} — наоборот, меньше. Связи приобретают полярность, и к силам ковалентной связи прибавляются ещё силы электростатического кулоновского притяжения между разнородными атомами.

Хлорид калия (рис. 3.5.5, *в*). Структура оболочек: у K — $[Ar]4s^1$, Cl — $[Ne]3s^2 3p^5$. Электроотрицательность Cl (равная 3,0) сильно превышает электроотрицательность K (0,8). При сближении атомов Cl и K, как только их внешние электронные оболочки начинают перекрываться, электрон с $4s$ оболочки K переходит на $3p$-оболочку Cl. Образующиеся положительно заряженные ионы K^+ и отрицательно заряженные Cl^- формируют ионный кристалл.

Возможен ещё один тип комбинации ковалентных, металлических и ван-дер-ваальсовских взаимодействий. Наиболее характерным примером сочетания таких типов связей является решётка графита. Электронная структура атомарного углерода $1s^2 2s^2 3p^2$. Графит имеет слоистую структуру. Примем за ось, перпендикулярную слоям, ось z. Тогда ψ_{p_z}-орбитали, перекрываясь у соседних атомов, образуют единую систему многоцентровых π-орбиталей, характерную для металлической связи: находящиеся на этих орбиталях электроны коллективизируются и могут свободно перемещаться в плоскостях, образованных атомами углерода. Оставшиеся ψ_{p_x}- и ψ_{p_y}-орбитали гибридизируются с ψ_{2s} орбиталями (sp^2-гибридизация), образуя гексагональную плоскую решётку атомов C, связанных (дополнительно к π-связям) ковалентными σ-связями. В то же время параллельные слои атомов углерода связываются между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, характерными для молекулярных кристаллов.

3.5.6. Структура вещества в конденсированном состоянии. Конденсированная материя может находиться в двух основных состояниях: упорядоченном (кристаллическом) и неупорядоченном (аморфном и жидком). Упорядоченное состояние характеризуется наличием ближнего и дальнего порядка в расположении структурных элементов. В аморфном и жидком состояниях ближний порядок сохраняется, а дальний отсутствует. Рассмотрим возможные структуры кристаллического состояния.

§ 3.6. Трёхмерные кристаллические решётки Браве

Решёткой Браве называется бесконечная система точек, которая образуется трансляционным повторением одной точки

$$\mathbf{r} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}, \tag{3.6.1}$$

где n_1, n_2, n_3 — целые числа. Векторы $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ являются наименьшими *векторами трансляций*, а их величины называются *периодом транс-*

ляций. Элементарной ячейкой называется наименьший параллелепипед, построенный на векторах **a**, **b**, **c**. Все элементарные ячейки имеют одинаковую форму и объём $V = ([\mathbf{ab}]\mathbf{c})$. Узлы решётки являются вершинами элементарных ячеек, все они эквивалентны. Если структурные единицы (например, атомы или молекулы) находятся только в узлах элементарной ячейки, то такая решётка называется *примитивной*, в ней на ячейку приходится только одна структурная единица.

Идеальный монокристалл, обладающий трасляционной симметрией, представляет собой бесконечное повторение в трёхмерном пространстве идентичных элементарных ячеек с одинаковой ориентацией. Решётка Браве описывает положения узлов в пространстве, которые совпадают с атомами только для примитивных ячеек.

Для описания *кристаллической структуры* необходимо задать также *базис*. Базисом называется совокупность координат атомов, расстояний между ними и направлений (углов) связей, которая повторяется в каждом узле решётки. В сложных структурах в базисе находится группа атомов (молекул), положение каждого из которых задаётся дополнительным вектором относительно исходного узла. Базис повторяется в окрестности каждого узла решётки. Таким образом, учитывается любой атом в кристалле.

Внешнее строение кристалла определяется решёткой Браве. Симметрия базиса должна согласовываться с симметрией самой решётки.

В дополнение к трансляционной симметрии в решётках Браве существуют такие элементы симметрии как 1) плоскость симметрии, 2) оси вращения 1, 2, 3, 4, 6 порядка, 3) инверсия в точке, 4) скольжение (отражение в плоскости с переносом вдоль плоскости), 5) винтовой поворот (вращение вокруг оси с одновременным переносом вдоль этой же оси). Всего существует 14 трёхмерных решёток Браве, которые по симметрии объединяются в 7 кристаллических систем, называемых сингониями. Введём обозначения углов между векторами трансляций **a**, **b**, **c** как показано на рис. 3.6.1.

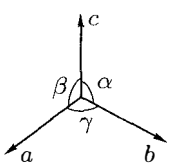


Рис. 3.6.1. Основные вектора трансляций и углы между ними

3.6.1. Элементарные ячейки трёхмерных решёток Браве. На рис. 3.6.2 приведены элементарные ячейки 14 решёток Браве. Гексагональная решётка достроена до шестигранной призмы. В *триклинной* сингонии $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma$; в *моноклинной* $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$; в *ромбической* $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$; в *тетрагональной* $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$; в *кубической* $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$; в *тригональной* (*ромбоэдрической*) $a = b = c$, $120° > \alpha = \beta = \gamma \neq 90°$; в *гексагональной* $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$.

Для семи решёток на рисунке использованы общепринятые, но непримитивные элементарные ячейки, которые лучше выявляют симметрию решётки. Для гексагональной решётки элементарная ячейка

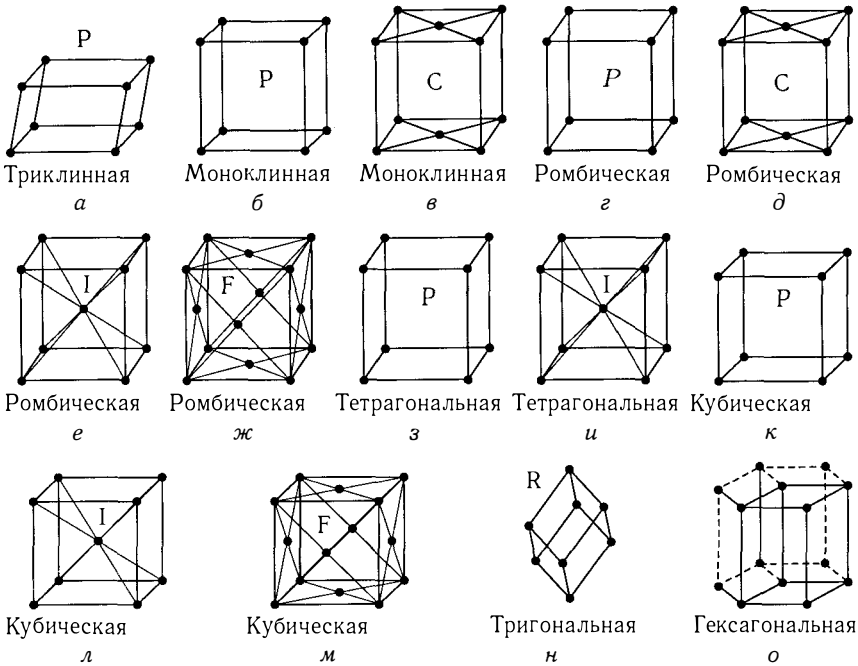


Рис. 3.6.2. Элементарные ячейки 14 трёхмерных решёток Браве. P — примитивная, C — базоцентрированная, I — объёмно-центрированная, F — гранецентрированная, R — ромбическая. Для семи из них использованы непримитивные ячейки

представляет собой призму, в основании которой лежит ромб (она выделена толстыми линиями на рис. 1.3.4). Представление о примитивных элементарных ячейках даёт рис. 3.6.3, на котором приведены схемы объёмно-центрированной (ОЦК) и гранецентрированной (ГЦК) кубических решёток.

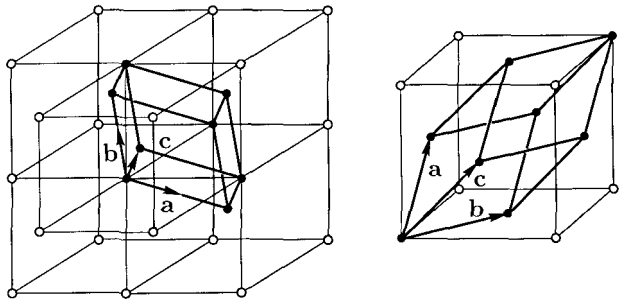


Рис. 3.6.3. Примитивные элементарные ячейки (выделены толстыми линиями) для ОЦК-и ГЦК-решёток

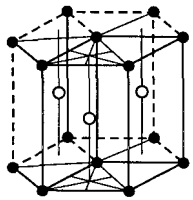
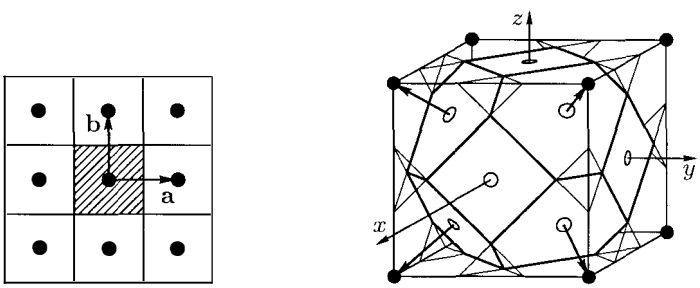


Рис. 3.6.4. Гексагональная плотноупакованная структура

К числу важных характеристик кристаллических структур относится *координационное число*. Представим себе, что атомы являются шарами. Их можно упаковать так, чтобы они касались друг друга различным образом. Число ближайших соседей, окружающих данный атом и называется координационным числом Z. Для простой кубической решётки $Z = 6$, для решётки ОЦК $Z = 8$. Максимально возможное значение $Z = 12$ реализуется в ГЦК-решётке и гексагональной плотноупакованной (ГПУ). Последняя представляет собой структуру с двумя атомами в элементарной ячейке. Её легко получить из простой гексагональной (см. рис. 1.3.4), поместив в призме ещё один атом (рис. 3.6.4, светлые кружки). Этот дополнительный атом находится не в центре самой примитивной ячейки, а в центре призмы с равносторонним треугольником в основании.

3.6.2. Ячейка Вигнера–Зейтца, обратная решётка. Существует ещё один способ выбора примитивной ячейки. Рассмотрим, для примера, плоскую квадратную решётку Браве (рис. 3.6.5, *а*). В качестве центра ячейки возьмём один из узлов. Проведём векторы трансляций



а *б*

Рис. 3.6.5. *а*) Ячейка Вигнера–Зейтца для плоской квадратной решётки (заштрихована) и б) решётки ОЦК (справа) (узлы решётки показаны чёрными кружками)

к ближайшим эквивалентным узлам решётки. Построим плоскости, проходящие через середину этих векторов и перпендикулярные к ним. Площадь (в трёхмерном случае — объём), которую ограничат эти плоскости и будет элементарной ячейкой. Такая ячейка называется *ячейкой Вигнера–Зейтца*. В качестве примера на рис. 3.6.5, *б* приведена ячейка Вигнера–Зейтца для ОЦК-решётки. Так же как и в случае выбора элементарных ячеек, приведённых на рис. 3.6.2, решётку можно построить целиком на основе ячеек Вигнера–Зейтца. Как будет видно в дальнейшем, ячейка Вигнера–Зейтца играет важную роль в теории электронных свойств конденсированных сред.

Рассмотрим теперь понятие *обратной решётки*. Введём такие векторы $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$, что для них выполняются условия

$$e^{i(\mathbf{a}\mathbf{a}^*)} = 1, e^{i(\mathbf{b}\mathbf{b}^*)} = 1, e^{i(\mathbf{c}\mathbf{c}^*)} = 1. \tag{3.6.2}$$

Эти векторы определяют в k-пространстве некоторую решётку, которая называется обратной. Векторы $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ находятся с помощью выражений

$$\mathbf{a}^* = 2\pi\frac{[\mathbf{bc}]}{(\mathbf{a}[\mathbf{bc}])}, \quad \mathbf{b}^* = 2\pi\frac{[\mathbf{ac}]}{(\mathbf{a}[\mathbf{bc}])}, \quad \mathbf{c}^* = 2\pi\frac{[\mathbf{ab}]}{(\mathbf{a}[\mathbf{bc}])}. \tag{3.6.3}$$

Известно, что величина смешанного произведения $(\mathbf{a}[\mathbf{bc}])$ равна объёму параллелепипеда, построенного на векторах $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$. Модуль векторного произведения $|[\mathbf{bc}]|$ даёт площадь основания параллелепипеда, т. е. площадь грани, содержащей векторы $\mathbf{b}$ и $\mathbf{c}$. Следовательно, величина перпендикулярного основанию вектор $\mathbf{a}^*$ равна $2\pi/h$, где h — высота параллелепипеда.

Так же как и для прямой решётки, любой вектор трансляции обратной решётки $\mathbf{g}$ получается с помощью аналогичной (3.6.1) формулы

$$\mathbf{g} = n_1\mathbf{a}^* + n_2\mathbf{b}^* + n_3\mathbf{c}^*, \tag{3.6.4}$$

где n_1, n_2, n_3 — целые числа. Физический смысл обратной решётки и её примитивной ячейки рассматривается в гл. 6. Отметим, что обратная решётка строится для решёток Браве и сама является решёткой Браве.

Глава 4

КВАЗИЧАСТИЦЫ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

§ 4.1. Квазичастицы

Структурные единицы вещества — это строительный материал, из которого состоит материя. Расположение структурных единиц в пространстве определяет структуру вещества.

Конденсированная материя — это чрезвычайно сложное образование. Она представляет собой систему сильно взаимодействующих структурных единиц, совершающих сложные колебательные движения как целое. Кроме того, если структурными единицами являются многоатомные элементы, то каждая структурная единица обладает внутренними степенями свободы, определяющими характер колебаний составляющих её атомов. Точный теоретический расчёт многочастичных систем в настоящее время невозможен. Невозможно также заранее предсказать какими свойствами будет обладать заданная конфигурация частиц. Так что при исследовании конденсированных систем имеется практически неисчерпаемая возможность открытия новых неизвестных явлений и свойств вещества, что подтверждается многочисленными открытиями в этой области, сделанными в последние годы (например, открытием высокотемпературной сверхпроводимости, существование которой считалось невозможным). Что касается теории конденсированных систем, то здесь важную роль играют различные приближённые методы расчёта и теоретические модели.

Наиболее широко используются в настоящее время квазичастичные методы описания возбуждённых состояний конденсированных сред. Эти методы основываются на представлении об основном состоянии многочастичных систем. С точки зрения термодинамики макроскопическая система находится в основном состоянии при температуре абсолютного нуля. Минимуму потенциальной энергии взаимодействия должно соответствовать такое расположение частиц, при котором система однородна, так как любые вариации плотности связаны с увеличением потенциальной энергии. Но однородность системы означает её периодичность. Таким образом, любой системе частиц, находящейся в равновесном состоянии, при $T = 0$ К должна соответствовать кристаллическая структура.

Из соотношения неопределённостей Гейзенберга следует, что состояние полного покоя для частиц невозможно, так как в состоянии покоя частица должна иметь точно определённые координаты и импульс. Поэтому в основном состоянии частицы совершают некоторые движения вблизи своих положений равновесия. Эти движения называются нулевыми колебаниями. В отличие от теплового движения нулевые колебания не несут тепловой (кинетической) энергии. Амплитуда нулевых колебаний определяется энергией связи: глубиной потенциальных ям, определяющих положение частиц в пространстве. Если энергия взаимодействия мала, то амплитуда нулевых колебаний может быть порядка межатомных расстояний. Такое вещество останется жидким при охлаждении вплоть до $T = 0$ К. Примером незамерзающей квантовой жидкости является гелий.

Свойства конденсированных сред определяются не только структурой, но и динамикой их поведения, т. е. особенностями *движений*, сопровождающих переход среды в возбуждённое состояние.

В пространственно-однородной системе движение возникает в виде отдельных дискретных порций (квантов) — элементарных возбуждений. В газах частицы являются одновременно и структурными единицами вещества и структурными единицами движения, т. е. каждая частица имеет определённые энергию и импульс. Движения частиц в конденсированных средах имеют кооперативный характер и определяются согласованными движениями большого числа структурных единиц. Таким образом, характерной особенностью элементарных возбуждений в конденсированных средах является то, что каждое элементарное возбуждение охватывает много структурных единиц.

В том случае, когда элементарные возбуждения, на которые можно разложить состояние ансамбля структурных единиц при низких уровнях возбуждения, могут распространяться в среде, их принято называть *квазичастицами*. Если квазичастицы существуют достаточно долго в неизменном виде, они подобны частицам, т. е. характеризуются определёнными значениями энергии и импульса. Условием существования квазичастиц является следующее требование: время жизни квазичастицы τ должно быть много больше неопределённости во времени Δt, вытекающей из соотношения неопределённостей Гейзенберга (1.1.4)

$$\tau \gg \Delta t \sim \frac{\hbar}{E}, \tag{4.1.1}$$

где E — энергия квазичастицы. Это условие означает, что возбуждённые состояния, соответствующие квазичастицам, должны быть квазистационарными.

Два типа элементарных возбуждений. Элементарные возбуждения (в частности квазичастицы) можно разделить на два типа.

1. Элементарные возбуждения, которые после выключения взаимодействия структурных единиц переходят в частицы идеального газа. Примером возбуждений такого рода являются элементарные возбуж-

дения в электронной ферми-жидкости: «частицы» и «античастицы» (см. далее § 6.3). При выключении взаимодействия ферми-жидкость переходит в ферми-газ, а элементарные возбуждения «частицы» и «античастицы» приобретают параметры реальных фермиевских электронов (электронов с энергией, близкой к энергии Ферми).

2. Элементарные возбуждения, которые обусловлены исключительно силами взаимодействия между структурными единицами и отсутствуют в идеальном газе структурных единиц. Примером таких возбуждений являются кванты упругих колебаний кристаллической решётки, называемые фононами (см. далее § 5.2). При выключении взаимодействия энергия фононов обращается в нуль.

Полная энергия системы вблизи основного состояния является суммой энергии основного состояния (которая может быть принята за точку отсчёта) и суммы энергий элементарных возбуждений.

В динамическом отношении квазичастицы подобны обычным частицам. Однако характерной особенностью квазичастиц является то, что они не могут появляться в вакууме. Для существования квазичастиц необходимо наличие среды, так как, являясь носителями движения, они не представляют собой строительный материал среды, в которой существуют. Чтобы подчеркнуть это отличие принято говорить не об импульсе квазичастиц, а о квазиимпульсе.

§ 4.2. Основные характеристики квазичастиц

Основными являются следующие характеристики квазичастиц.

1. Энергия E.

2. *Квазиимпульс* $\mathbf{p}$.

3. *Закон дисперсии* $E(\mathbf{p})$ — зависимость энергии квазичастицы от её квазиимпульса.

Для классической частицы с массой m зависимость энергии от импульса имеет вид

$$E = \frac{p^2}{2m}. \tag{4.2.1}$$

Выражение (4.2.1) следует из релятивистской теории, в которой

$$E = c\sqrt{m^2c^2 + p^2}\,, \tag{4.2.2}$$

где c — скорость света. Скорость частицы обычно существенно меньше скорости света. При этом условии

$$E = mc^2\sqrt{1 + \frac{p^2}{m^2c^2}} = mc^2 + \frac{p^2}{2m}. \tag{4.2.3}$$

Энергия классической частицы складывается из энергии покоя mc^2 и кинетической энергии $p^2/(2m)$, т. е. закон дисперсии такой частицы является квадратичным. В отличие от невзаимодействующих частиц, закон дисперсии квазичастиц может иметь очень сложный характер.

4. *Эффективная масса квазичастицы* — некоторое условное понятие, зависящее от способа её определения и описывающее поведение квазичастиц при определённых внешних условиях.

5. Константа взаимодействия — заряд.

6. Статистика. которой описывается ансамбль квазичастиц.

7. Энергетический спектр — структура энергетических состояний, в которых может находиться квазичастица.

8. Функция спектральной плотности состояний, описывающая зависимость числа состояний dN, в которых может находиться частица в интервале энергий dE, т. е. dN/dE, от энергии частицы E.

В следующих главах рассматриваются различные типы квазичастиц в конденсированных средах и их свойства.

Глава 5

ТЕПЛОВЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ РЕШЁТКИ

§ 5.1. Основное состояние кристалла. Нулевые колебания

Кристалл представляет собой совокупность структурных элементов, связанных упругими силами. Структурными элементами решётки металла являются положительно заряженные атомные остовы, у полупроводников и диэлектриков — нейтральные атомы, у молекулярных кристаллов — двух или более атомные молекулы. Характерной особенностью колебаний любого ансамбля взаимодействующих элементов является то, что частотный спектр колебаний ансамбля и каждого его элемента определяется всей системой в целом. В кристалле, состоящем из N элементарных ячеек и j атомов в каждой ячейке, существуют $3jN-6$ типов гармонических или квазигармонических колебаний, которые принято называть нормальными колебаниями. Каждому нормальному колебанию соответствует стоячая волна определённой длины. Число нормальных колебаний равно числу степеней свободы у совокупности частиц, образующих кристалл, т. е. у jN частиц в кристалле $3jN$ степеней свободы минус 3 степени свободы, отвечающие за поступательное и 3 степени свободы, отвечающие за вращательное движение кристалла как целого. При рассмотрении кристаллов макроскопических размеров последними шестью степенями свободы можно пренебречь.

Сильная зависимость сил взаимодействия от расстояния между атомами приводит к тому, что колебания атомов в решётке не являются гармоническими. Гармоническое приближение справедливо лишь при малых амплитудах смещения атомов, т. е. достаточно низких температурах.

Каждое нормальное колебание с частотой ω можно рассматривать как гармонический осциллятор, энергия которого квантуется:

$$E_n = \hbar\omega\,(n+1/2)\,, \quad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{5.1.1}$$

Из формулы (5.1.1) следует, что энергия любого периодического гармонического движения с частотой ω состоит из двух частей: энергии в невозбуждённом состоянии $E_0 = \hbar\omega/2$ $(n=0)$ и энергии $\hbar\omega n$, харак-

теризующей возбуждённое состояние системы. Энергия E_0 называется *энергией нулевых колебаний*.

Нулевые колебания являются следствием соотношения неопределённостей Гейзенберга (1.1.4) для координаты и импульса частицы. Частица не может находиться в состоянии с точно определёнными координатами ($\Delta x = 0$), так как при этом её импульс обратился бы в бесконечность, что физически невозможно. Поэтому при $T = 0$ каждая частица системы колеблется в определённой области пространства. Реальное движение каждого атома в решётке является суперпозицией гармонических колебаний с разными амплитудами и частотами, соответствующими частотам нормальных колебаний в кристалле в диапазоне от $\omega_{\min}$ до $\omega_{\max}$. Неопределённость Δx_0 в положении атомов друг относительно друга определяется нулевыми колебаниями с максимальной частотой (минимальной длиной волны нормальных колебаний, равной удвоенному расстоянию между атомами $2a$, при которой соседние атомы колеблются в противофазе). От минимальной частоты колебаний зависит неопределённость размеров всего кристалла. Амплитуду Δx_0, соответствующую частоте $\omega_{\max}$ можно определить, используя принцип соответствия квантовомеханических и классических выражений для энергии частицы с массой m, колеблющейся с частотой ω, $\hbar\omega_{\max}/2 = m\omega_{\max}^2 \Delta x_0^2$, откуда $\Delta x_0 = \sqrt{\hbar/(2m\omega_{\max})}$.

Поскольку Δx_0 определяет размер области пространственной локализации атомов в решётке, свойства решётки в значительной степени должны зависеть от величины отношения $\Delta x_0/a$ амплитуды нулевых колебаний к среднему расстоянию между атомами. При $\Delta x_0/a \ll 1$ вероятность перескока атомов из занимаемых ими положений в соседние мала, и решётку можно рассматривать как квазиклассический объект. Если же $\Delta x_0/a \sim 1$, то квазиклассическое приближение не применимо, так как существует значительная вероятность квантовых переходов атомов из одного узла решётки в другой. При этом вообще нельзя говорить о локализации атомов вблизи определённых точек координатного пространства. Такие кристаллы, в которых атомы с большой вероятностью делокализованы и могут перемещаться в решётке, получили название квантовых кристаллов.

Если в квантовых кристаллах при $T = 0$ увеличить амплитуду нулевых колебаний настолько, чтобы отношение $\Delta x_0/a$ стало больше единицы (например, уменьшить постоянную взаимодействия атомов β), то произойдёт квантовое (при $T = 0$) плавление кристалла и образование квантовой жидкости.

Примером квантовой жидкости при нормальном давлении является жидкий гелий, который не замерзает вплоть до температуры абсолютного нуля. При сжатии жидкого гелия коэффициент β увеличивается и происходит переход из состояния квантовой жидкости в квантовый кристалл.

У обычных твёрдых тел амплитуда нулевых колебаний значительно меньше межатомных расстояний. Вероятность делокализации атомов

пренебрежимо мала, так что каждый атом можно считать локализованным в определённой области пространства, малой по сравнению с объёмом элементарной ячейки. Это значит, что в основном состоянии атомы образуют периодическую структуру и совершают нулевые колебания около фиксированных в пространстве положений равновесия.

§ 5.2. Методы описания тепловых колебаний кристаллической решётки. Фононы

Существует два практически эквивалентных способа описания колебаний кристаллической решётки. Один из них основан на представлении о нормальных колебаниях решётки в виде стоячих волн, другой — на представлении нормальных колебаний в виде бегущих волн.

5.2.1. Стоячие волны. Первый способ, в котором нормальные колебания решётки рассматриваются как *стоячие волны,* базируется на предположении, что совокупность нормальных колебаний в кристалле адекватно описывает набор частот ω_q, характеризующий сложные колебательные движения атомов в кристаллической решётке.

Рассмотрим нормальные колебания одномерной цепочки длины L одинаковых атомов с расстоянием между атомами a с закреплёнными концами. Нормальные колебания по сути дела представляют собой стоячие волны сжатия и растяжения, которые могут существовать в такой цепочке. Для наглядности цепочку атомов можно заменить струной и рассматривать вместо волн сжатия и растяжения поперечные колебания струны. На рис. 5.2.1 изображены основная мода и вторая и третья гармоники таких колебаний. Каждой q-й моде нормальных колебаний соответствует определённая частота ω_q. Наиболее высокую частоту $\omega_{\max}$ имеют нормальные колебания с минимально возможной для цепочки атомов длиной волны $\lambda_{\min} = 2a$, при которой соседние атомы колеблются в противофазе, наиболее низкую частоту $\omega_{\min}$ — колебания с $\lambda = 2L$. Каждое нормальное колебание характеризуется волновым числом $k_q = 2\pi/\lambda_q$. Набору длин волн нормальных колебаний $2L$, L, $L/2$, $L/3, \ldots, 2a$ соответствует набор волновых чисел $k_q = \pi q/L$, $q = 1, 2, 3, \ldots$, в котором минимальное и максимальное значения k_q равны $k_{\min} = \pi/L$, $k_{\max} = \pi/a$. Общее число нормальных колебаний, которые могут существовать в цепочке из N атомов длины $L = Na$, равно отношению $k_{\min}/k_{\max} = N$, т.е. числу атомов в цепочке.

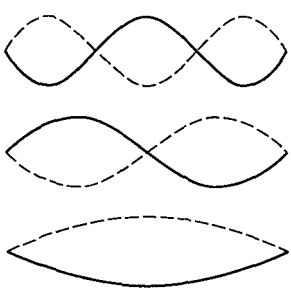


Рис. 5.2.1. Основная мода (внизу), а также 2-я и 3-я гармоники нормальных колебаний струны

При $T = 0$ в основном состоянии атомы совершают сложные движения, являющиеся суперпозицией колебаний с частотами от $\omega_{\min}$ до $\omega_{\max}$. Эти движения не несут тепловой энергии. При повышении температуры начинают возбуждаться нормальные колебания, связанные с тепловым движением атомов. Из общих соображений следует, что при температуре T могут возбуждаться только такие нормальные колебания, энергия которых $\hbar\omega_q$ меньше тепловой энергии $\sim k_{\text{B}}T$. Поэтому при повышении температуры возбуждаются сначала низкочастотные моды нормальных колебаний, а затем всё более и более высокочастотные моды до тех пор, пока не будут возбуждены все моды до предельной частоты $\omega_{\max}$. С другой стороны энергия колебаний каждой моды k_q равна $n\hbar\omega_q$. При $k_{\text{B}}T \sim \hbar\omega_q$ с определённой вероятностью возбуждается один квант энергии колебаний ($n = 1$), при $2k_{\text{B}}T$ — два кванта колебаний ($n = 2$) и так далее. Таким образом, при повышении температуры одновременно с увеличением числа возбуждённых мод увеличивается число возбуждённых квантов энергии в каждой моде.

Каждый квант энергии $\hbar\omega_q$ называется *фононом*. На языке фононов тепловое возбуждение решётки описывается следующим образом. При $T = 0$ фононы отсутствуют. При повышении температуры возбуждаются сначала низкочастотные, а затем всё более и более высокочастотные фононы и одновременно увеличивается число фононов каждой частоты.

Заметим, что для кристалла с размерами около 1 см $\omega_{\min} \approx \approx 10^5$ Гц, так что минимальная энергия фонона соответствует температуре 10^{-6} К. Однако, у образцов малых размеров температура, необходимая для рождения первого фонона, увеличивается с уменьшением размера. Для частиц с размером около 1 мкм она составляет уже $\approx 10^{-2}$ К. Следовательно при более низких температурах вероятность возбуждения фононов быстро уменьшается, так что в ансамбле частиц малых размеров значительная их часть будет находиться в основном состоянии даже при ненулевой температуре.

Введённые таким способом фононы нельзя рассматривать в качестве квазичастиц, так как они являются квантами энергии нормальных колебаний (стоячих волн), которые не распространяются вдоль цепочки и им, в этой интерпретации, нельзя приписать определённый импульс.

5.2.2. Бегущие волны. Во втором способе нормальные колебания заменяются соответствующим набором *бегущих волн*, удовлетворяющих циклическим граничным условиям. Для одномерной цепочки длины L максимальная длина волны $\lambda_{\max} = L$. Циклические граничные условия позволяют не учитывать эффекты отражения волн от границ кристалла. Условие $\lambda_{\max} = L$ означает, что волны в ограниченном кристалле распространяются так же, как в бесконечной среде, обра-

зованной данным кристаллом и бесконечным числом окружающих его копий. Набор длин волн в волновой модели записывается в виде

$$\lambda_1 = L = Na = \lambda_{\max}, \quad \lambda_2 = \frac{L}{2}, \quad \lambda_3 = \frac{L}{3}, \quad \lambda_q = \frac{L}{q}, \qquad \lambda_{N/2} = \frac{2L}{N} = 2a = \lambda_{\min}. \tag{5.2.1}$$

Этому набору длин волн соответствует набор волновых чисел

$$k_q = \frac{2\pi q}{L}, \quad q = 1, 2, 3, \ldots, \frac{N}{2}, \qquad k_{\min} = \frac{2\pi}{L}, \quad k_{\max} = \frac{2\pi N}{2L} = \frac{\pi}{a}. \tag{5.2.2}$$

Теперь каждому значению модуля волнового вектора соответствуют две бегущих волны, которые распространяются в противоположных направлениях. Поэтому все возможные значения волнового вектора k_q расположены в интервале от $-\pi/a$ до π/a, т. е. на отрезке длины $2\pi/a$. Общее число разрешённых значений волнового вектора для всей совокупности бегущих волн (прямых и обратных) составляет $(2\pi/a)/(2\pi/L) = L/a = N$. Как и число нормальных колебаний, оно равно числу атомов в цепочке. Замена нормальных колебаний бегущими волнами позволяет, с одной стороны, очень просто находить соответствующие им значения частот и, с другой стороны, используя идею дуализма волн и частиц, ввести понятие *фононов* как квазичастиц, обладающих энергией и квазиимпульсом.

Длинноволновые ($\lambda \gg a$) волны распространяются в кристалле как в непрерывной среде со скоростью звука $V_{\text{зв}}$. При $\lambda \gg a$ дискретность структуры кристалла никак не проявляется и скорость звука практически не зависит от длины волны (от волнового вектора $\mathbf{k}_q$). Поэтому частота ω_q связана с длиной волны λ_q соотношением $\lambda_q = V_{\text{зв}}/\nu_q$, $\nu_q = \omega_q/(2\pi)$ или $\omega_q = V_{\text{зв}}\pi 2/\lambda_q = V_{\text{зв}}k_q$. Каждому кванту энергии $\hbar\omega_q$ волны с волновым вектором $\mathbf{k}_q$ удобно поставить в соответствие квазичастицу — *фонон* с энергией $\hbar\omega_q$ и квазиимпульсом $\mathbf{p}_q = \hbar\mathbf{k}_q$. Скорость фонона, в общем случае, определяется *групповой скоростью* распространения колебаний $\mathbf{V}_g = \partial\omega_q/\partial\mathbf{k}_q = \partial E_q/\partial\mathbf{p}_q$.

Кроме объёмных волн в кристаллах могут распространяться ещё поверхностные волны, получившие название волн Рэлея. С поверхностными волнами связаны *поверхностные фононы*. Поверхностные фононы не дают существенного вклада в объёмные термодинамические и кинетические свойства массивных кристаллов. Однако их существование имеет принципиально важное значение во всех эффектах, связанных с рассеянием электронов проводимости на поверхности кристаллов.

5.2.3. Закон дисперсии акустических фононов. Рассмотрим цепочку длины $L = Na$, образованную атомами одного сорта с мас-

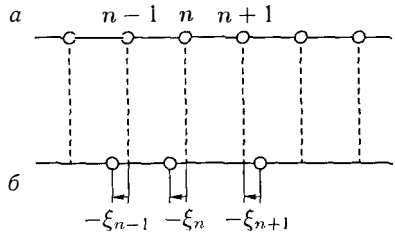


Рис. 5.2.2. Одномерная цепочка атомов: *а*) в положении равновесия, *б*) отклонения атомов от положений равновесия при возникновении продольных колебаний

сой m, связанными попарно упругими силами с коэффициентом жёсткости β_1, и межатомными расстояниями a (рис. 5.2.2, *а*). Предположим, что атомы могут смещаться только вдоль цепочки, как это показано на рис. 5.2.2, *б*. Величину смещения n-го атома из положения равновесия обозначим ξ_n. Смещения вправо будем считать положительными, а влево — отрицательными. Будем учитывать взаимодействия только ближайших соседей. В положении равновесия сила f, действующая на каждый атом со стороны соседей, равна нулю. При произвольных смещениях атомов сила f_n, действующая на атом с номером n, пропорциональна изменению равновесных расстояний между атомами

$$f_n = \beta_1(\xi_{n+1} - \xi_n) - \beta_1(\xi_n - \xi_{n-1}). \tag{5.2.3}$$

Уравнение движения n-го атома имеет вид

$$m\frac{\partial^2 \xi_n}{\partial t^2} = \beta_1(\xi_{n+1} + \xi_{n-1} - 2\xi_n). \tag{5.2.4}$$

Ищем решение этого уравнения в виде

$$\xi_n = \xi_0 \exp\left[i(\omega t + nka)\right], \tag{5.2.5}$$

где ω — циклическая частота, ξ_n — амплитуда колебаний, k — некоторая постоянная. Подставляя (5.2.5) в (5.2.4) находим

$$-m\omega^2 = \beta_1[\exp(ika) + \exp(-ika) - 2], \tag{5.2.6}$$

откуда

$$\omega = \pm 2\sqrt{\frac{\beta_1}{m}}\sin\frac{ka}{2}. \tag{5.2.7}$$

Так как ω всегда больше нуля, то знак минус перед корнем соответствует области отрицательных значений k. Зависимость ω от k изображена на рис. 5.2.3.

Заметим, что выражение для частоты колебаний n-го атома не зависит от номера n. Это означает, что спектры частот у всех атомов в цепочке совпадают, что является следствием эквивалентности атомов. В кристалле исключение составляют атомы на поверхности.

Частоты колебаний атомов в цепочке ограничены сверху значением $\omega_{\max}$, которое определяется формулой

$$\omega_{\max} = 2\sqrt{\frac{\beta_1}{m}}. \tag{5.2.8}$$

Эта частота определяет собственную частоту колебаний атомов под действием квазиупругой силы $f = -4\beta_1\xi$. Для низкочастотной области спектра ($\omega \ll \omega_{\max}$)

$$\omega \approx ak\sqrt{\frac{\beta_1}{m}}. \qquad (5.2.9)$$

Линейная зависимость ω от k аналогична зависимости частоты звуковых волн от волнового вектора $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ в струне

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi V_{\text{зв}}}{\lambda} = V_{\text{зв}}k, \quad V_{\text{зв}} = a\sqrt{\frac{\beta_1}{m}}, \qquad (5.2.10)$$

где λ — длина волны, $V_{\text{зв}}$ — скорость распространения звука в струне.

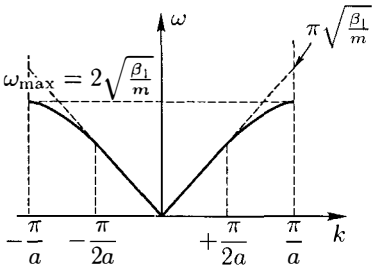


Рис. 5.2.3. Зависимость $\omega(k)$ для продольных колебаний цепочки одинаковых атомов

Из формул (5.2.9) и (5.2.10) следует, что величина $a\sqrt{\beta_1/m}$ является скоростью распространения упругих (звуковых) волн в цепочке при $\omega \ll \omega_{\max}$, т. е. когда дискретность не проявляется.

Низкочастотные колебания цепочки можно представить в виде бегущей звуковой волны $\exp[i(\omega t - kx)]$, где дискретная координата na, определяющая положение атомов в цепочке, при $\lambda \gg a$ заменена непрерывной координатой x. Фононы, соответствующие звуковым волнам, т. е. квазичастицы с энергией $\hbar\omega$ и квазиимпульсом $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, называются *акустическими фононами*.

Соотношение (5.2.7) между ω и k носит название дисперсионного уравнения и определяет закон дисперсии акустических фононов. В области высоких частот $\omega \sim \omega_{\max}$ оно существенно отличается от линейной зависимости (см. рис. 5.2.3). Отклонение от линейности при возрастании k означает, что *групповая скорость* $V_g = \partial\omega/\partial k$ распространения упругих волн (акустических фононов) в цепочке атомов уменьшается при увеличении k и обращается в нуль при $|\mathbf{k}| = \pi/a$.

Из формулы (5.2.7) следует, что

$$V_g = \pm\sqrt{\frac{\beta_1}{m}}\cos\frac{ka}{2} = V_{\text{зв}}\cos\frac{ka}{2}. \qquad (5.2.11)$$

Знак минус относится к волнам, распространяющимся в обратном направлении.

При $|\mathbf{k}| = \pi/a$ бегущая волна превращается в стоячую, в которой соседние атомы колеблются в противофазе. При этом частота достигает своего предельного значения $\omega_{\max}$, а групповая скорость фононов обращается в нуль. Условие $|\mathbf{k}| = \pi/a$ или $\lambda = 2a$ эквивалентно *условию Вульфа–Брегга* для отражения рентгеновских волн кристаллической решёткой. Следует, однако, иметь в виду, что совпадения условия $\lambda = 2a$ с условием Вульфа–Брегга $n\lambda = 2a$ (при $n = 1$) является, в данном случае, формальным. Звуковые волны являются результатом

колебаний самих атомов решётки и поэтому говорить о рассеянии волн на атомах решётки бессмысленно.

Набор волновых векторов волн, удовлетворяющих условию цикличности $\xi_n = \xi_{n+N}$, определяется значениями

$$k_q = \frac{2\pi q}{Na} = \frac{2\pi q}{L}, \quad q = \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm N. \tag{5.2.12}$$

Каждому k_q соответствует определённая частота ω_q. Значения ω_q расположены в интервале частот $0 \leqslant \omega \leqslant \omega_{\max}$ и образуют квазинепрерывный частотный спектр продольных акустических фононов. Спектр частот является эквидистантным в области низкочастотных фононов. При переходе в более коротковолновую часть спектра расстояние между соседними разрешёнными значениями частот фононов уменьшается и стремится к нулю при стремлении ω к $\omega_{\max}$.

Для цепочки атомов можно ввести частоту ω_0^*, соответствующую колебаниям одного атома в цепочке при закреплённых остальных. Положим в формуле (5.2.3) $\xi_{n+1} = \xi_{n-1} = 0$. Тогда $\partial^2\xi_n/\partial t^2 = -2\beta_1\xi_n$, откуда $\omega_0^* = \sqrt{2\beta_1/m} = \omega_{\max}/\sqrt{2}$. Эта частота расположена внутри квазинепрерывного спектра частот ближе к $\omega_{\max}$.

Из соотношения (5.2.7) следует, что если к любому значению k_q из интервала $0 \leqslant |k_q| \leqslant \pi/a$ прибавить $2\pi/a$, $4\pi/a, \ldots$ и так далее, то волновые векторы $|k_q| + 2\pi/a$, $|k_q| + 4\pi/a, \ldots$ дадут то же самое значение ω_q, что и число $|k_q|$. Поэтому закон дисперсии фононов $\omega = \omega(k)$ полностью определяется значениями k_q, расположенными в интервале $-\pi/a \leqslant k_q \leqslant \pi/a$. Этот интервал значений k_q принято называть первой *зоной Бриллюэна*.

5.2.4. Изменение закона дисперсии акустических фононов при учёте взаимодействия вторых соседей. Выясним, к чему приводит более полный учёт взаимодействия между атомами. Для этого учтём кроме взаимодействия ближайших атомов с силовой постоянной β_1 ещё прямое взаимодействие атома со вторыми соседями, т. е. атома с номером n с атомами с номерами $n-2$ и $n+2$. Обозначим соответствующую силовую постоянную как β_2 (рис. 5.2.4).

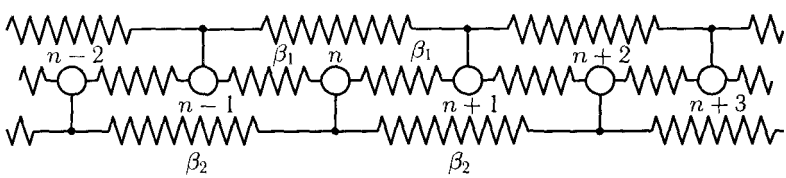


Рис. 5.2.4. Схематическое изображение взаимодействия атомов в цепочке с ближайшими и следующими соседями с упругими постоянными β_1 и β_2

Сила, действующая на атом n, определяется теперь суммарным взаимодействием атома n с атомами $n-2$, $n-1$, $n+1$, $n+2$:

$$f_n = \sum_{i=\pm 1}^{\pm 2} \beta_{|i|}(\xi_{n-1} - \xi_n). \tag{5.2.13}$$

Ищем решение уравнения

$$m\frac{\partial^2 \xi_n}{\partial t^2} = f_n \tag{5.2.14}$$

для n-го атома в виде

$$\xi_n = \xi_0 \exp\left[i(\omega t - nka)\right]. \tag{5.2.15}$$

Подставив (5.2.15) в (5.2.14), находим

$$\omega^2 = \omega_1^2 + \omega_2^2 = \frac{4}{m}\left[\beta_1 \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right) + \beta_2 \sin^2(ka)\right]. \tag{5.2.16}$$

Полученное выражение отличается от (5.2.7) наличием члена с коэффициентом β_2, который описывает вклад в колебания атомов взаимодействия с периодом $2a$. Построить зависимость ω^2 от k проще всего методом графического суммирования. На рис. 5.2.5, *а* просуммированы колебания — слагаемые в формуле (5.2.16).

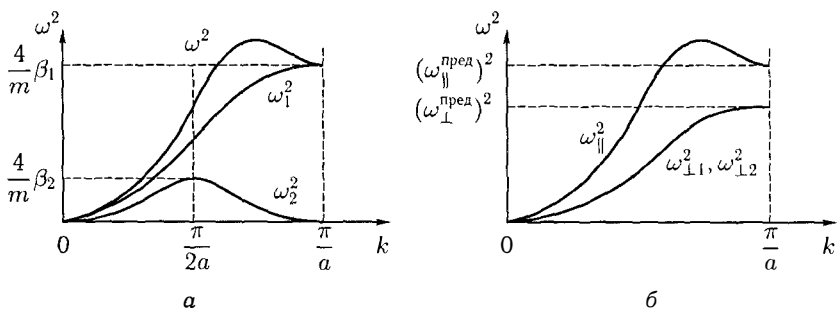


Рис. 5.2.5. Зависимости $\omega^2(k)$ для цепочки одинаковых атомов: *а*) учёт взаимодействия с ближайшими (ω_1^2) и следующими (ω_2^2) соседями для продольных колебаний; *б*) для продольных и поперечных колебаний (обе ветви поперечных колебаний совпадают)

Характерной особенностью зависимости ω^2 от k для продольных колебаний является появление максимума (если β_2 не слишком мало по сравнению с β_1) расположенного внутри зоны Бриллюэна в интервале $\pi/2a < k < \pi a$ как показано на рис. 5.2.5, *б*. Роль коэффициента β_2 проявляется обычно наиболее сильно в продольных волнах (волнах сжатия и разряжения). Например у свинца для продольных волн $\beta_2 \approx \beta_1/3$.

Аналогично легко качественно оценить характер изменения зависимости $\omega^2(k)$ при учёте взаимодействия с периодом $3a, 4a$ и так далее. При этом в выражении (5.2.16) для $\omega^2(k)$ появляются дополнительные

слагаемые с периодичностью по k, равной $2\pi/(3a)$, $\pi/(2a)$ и т. д. Так как силы взаимодействия атомов быстро убывают с увеличением расстояния между атомами, то коэффициент β_3, учитывающий взаимодействие следующих соседей с периодом $3a$, уже достаточно мал. Например, у свинца он составляет $\beta_3 \approx \beta_2/13$.

Из (5.2.16) следует, что при $|k| = \pi/a$

$$\frac{\partial\omega^2}{\partial k} = 2\omega\frac{\partial\omega}{\partial k} = 0, \tag{5.2.17}$$

и поэтому на границе зоны кривая $\omega(k)$ имеет горизонтальную касательную.

Появление максимума внутри зоны Бриллюэна представляется парадоксальным с точки зрения условия Вульфа–Брегга и является результатом особенностей колебания атомов в решётке при наличии достаточно медленно изменяющихся с расстоянием сил взаимодействия. Появление максимума означает, что при соответствующем значении k в кристалле групповая скорость продольной волны обращается в нуль и возникает стоячая волна с длиной волны $2a < \lambda < 4a$.

Для поперечных фононов закон дисперсии отличается величиной коэффициента перед $\sin(ka/2)$, определяющего скорость распространения волны, и, как правило, отсутствием максимума внутри зоны Бриллюэна, так как в волнах сдвига вклад от взаимодействия с периодом $2a$ значительно меньше аналогичного вклада в волнах сжатия и приводит лишь к небольшой деформации зависимости частоты поперечных фононов $\omega_\perp(k)$, полученной без учёта этого взаимодействия (см. рис. 5.2.5, *б*).

Рассмотрим теперь ситуацию, когда каждый атом в цепочке обладает двумя или тремя степенями свободы. В первом случае атомы могут смещаться в плоскости, содержащей цепочку, во втором — в любом направлении в пространстве. Движение атомов в цепочке с двумя степенями свободы можно разложить на две взаимно перпендикулярные составляющие, направленные вдоль и перпендикулярно оси цепочки. У цепочки с тремя степенями свободы движение атомов разложимо на три составляющие: вдоль оси цепочки и в двух взаимно перпендикулярных направлениях в плоскости, перпендикулярной оси цепочки.

Таким образом, наличие у цепочки нескольких степеней свободы приводит к новому качеству — возможности распространения в ней *волн* двух типов: *продольных и поперечных*. В продольных волнах вектор смещения атомов (вектор поляризации колебаний и соответственно фононов) совпадает с направлением распространения волны — вектором $\mathbf{k}$. В поперечных волнах векторы смещения направлены перпендикулярно вектору $\mathbf{k}$.

Скорость звука $V_{\text{зв}\|}$ продольно поляризованной волны всегда превышает скорость звука $V_{\text{зв}\perp}$ волны с поперечной поляризацией, так как при продольных колебаниях упругие силы больше, чем при поперечных.

Для малых k законы дисперсии продольных и поперечных фононов имеют вид

$$\omega_{\parallel} = V_{\text{зв}\parallel} k, \quad \omega_{\perp} = V_{\text{зв}\perp} k. \tag{5.2.18}$$

Так как $V_{\text{зв}\parallel} > V_{\text{зв}\perp}$, то продольным волнам соответствуют бо́льшие значения частоты на границах зон Бриллюэна (для цепочки атомов — при $k = \pi/a$).

В связи с тем, что колебания цепочки в плоскости, перпендикулярной к её оси, изотропны, $V_{\text{зв}\perp}$ не зависит от ориентации вектора поляризации в поперечной волне. Поэтому закон дисперсии фононов у трёхмерной цепочки совпадает с законом дисперсии двумерной, если считать, что для трёхмерной цепочки ветвь $\omega_{\perp}(k)$ двукратно вырождена (см. рис. 5.2.5, *б*).

§ 5.3. Акустические фононы в трёхмерных кристаллических решётках

Особенности акустических фононов в реальных кристаллах определяются особенностями распространения соответствующих им звуковых волн. Любую кристаллическую решётку можно бесконечным числом способов разбить на семейство эквидистантных атомных плоскостей так, чтобы все атомы располагались только на этих плоскостях. Пример такого разбиения для плоской кубической решётки показан в следующей главе на рис. 6.6.6. Одновременно с уменьшением периода уменьшается плотность атомов, расположенных в каждой плоскости. Все плоскости повёрнуты относительно друг друга вокруг оси [100] на некоторый угол $\Delta\varphi$. Угол между двумя соседними семействами плоскостей (минимальное значение угла $\Delta\varphi$) чрезвычайно мал: $\Delta\varphi_{\min} \approx \approx a/L$, где a — постоянная решётки, L — размер кристалла. Поэтому практически для каждого направления в решётке существует семейство перпендикулярных ему эквидистантных плоскостей.

Звуковую волну в кристалле, распространяющуюся в направлении $\mathbf{k}$, можно рассматривать как результат смещения атомных плоскостей в семействе, перпендикулярном $\mathbf{k}$, друг относительно друга. Такие плоскости по определению являются плоскостями постоянной фазы, атомы в каждой из них движутся синфазно. Скорость волны определяется силами, возникающими при смещении плоскостей относительно друг друга, в соответствующем данному направлению $\mathbf{k}$ семействе. Эти силы для каждого семейства плоскостей зависят от анизотропии упругих постоянных решётки. Анизотропия упругих постоянных связана с анизотропией трёхмерных потенциальных ям, определяющих равновесное положение атомов в решётке. Вид потенциальной ямы формируется взаимодействием данного атома с окружающими его соседями в области, имеющей размеры нескольких межатомных расстояний, и, таким образом, зависит от расположения атомов в этой области.

Потенциальные ямы всегда анизотропны, даже в простой кубической решётке.

При распространении волны атомы в n-й плоскости движутся под действием силы со стороны атомов, расположенных в смещающихся соседних ($n \pm 1$, $n \pm 2$, $n \pm 3, \ldots$) плоскостях.

Анизотропия потенциальных ям приводит к тому, что атомы в каждой атомной плоскости семейства смещаются в общем случае под углом к вектору $\mathbf{k}$. Только при определённых направлениях волнового вектора относительно кристаллографических осей (например [100] в простой кубической решётке) направления смещения атомов параллельны или перпендикулярны $\mathbf{k}$. Это означает, что при этих направлениях $\mathbf{k}$ в решётке могут распространяться строго продольно или поперечно поляризованные волны, которые можно возбуждать независимо. При любых других направлениях вектора $\mathbf{k}$ в решётке это сделать невозможно.

Для того, чтобы определить, какой характер имеют колебания при произвольной ориентации вектора $\mathbf{k}$ в решётке, рассмотрим, что произойдёт, если слегка изменить ориентацию волнового вектора относительно одного из рациональных направлений, при которых существуют волны строго продольной (L) или строго поперечной (T_1, T_2) поляризации. Взаимное расположение вектора $\mathbf{k}$ и трёх направлений поляризации продольных и поперечных волн в исходном состоянии изображено на рис. 5.3.1.

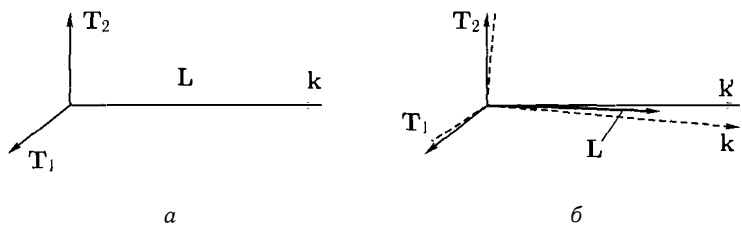


Рис. 5.3.1. Взаимное расположение вектора $\mathbf{k}$ и трёх направлений поляризации продольных ($\mathbf{L}$) и поперечных ($\mathbf{T}_1, \mathbf{T}_2$) волн при распространении в направлении $\mathbf{k}$ (*а*) и при небольшом отклонении вектора $\mathbf{k}'$ от $\mathbf{k}$ (*б*)

Рассмотрим вначале продольную волну, распространяющуюся в рациональном кристаллографическом направлении (см рис. 5.3.1, *а*). Изменим направление распространения волны, т. е. отклоним немного вектор $\mathbf{k}$ от рационального направления. При этом в результате анизотропии потенциальных ям направление смещения атомов не будет совпадать с $\mathbf{k}$, но в силу малости изменения ориентации отклонение вектора поляризации колебаний атомов от $\mathbf{k}$ будет также мало (см. рис. 5.3.1, *б*). Возникающую при этом волну принято называть квазипродольной, так как она переходит в строго продольную при повороте вектора $\mathbf{k}$ в исходное положение.

Рассмотрим теперь поперечные волны. В начальном положении вектора **k** колебания атомов в поперечной волне имеют две взаимно перпендикулярные поляризации $\mathbf{T}_1$ и $\mathbf{T}_2$, направленные перпендикулярно **k**. При отклонении **k** векторы $\mathbf{T}_1$ и $\mathbf{T}_2$ также отклонятся на небольшие углы от своего первоначального положения (см. рис. 5.3.1, *б*). В соответствующих им волнах векторы поляризации колебаний уже не перпендикулярны **k**. Такие волны принято называть квазипоперечными.

В общем случае каждому вектору **k** соответствуют только три направления поляризации колебаний атомов **L**, $\mathbf{T}_1$, $\mathbf{T}_2$, образующие ортогональную тройку векторов, повёрнутых на некоторый угол относительно вектора **k**.

Скорости распространения квазипродольных (L) или квазипоперечных (T_1 и T_2) волн в кристаллической решётке зависят от направления. Эта зависимость имеет место и в простой кубической решётке. Скорость распространения поперечных волн, вообще говоря, зависит от направления поляризации. Только при ориентации **k** вдоль оси третьего или более высокого порядка эта зависимость пропадает.

Скорость квазипродольных волн всегда выше, чем скорость квазипоперечных волн, так как в квазипродольной волне преобладает деформация решётки типа сжатия, а в квазипоперечных — типа сдвига.

Таким образом, в кристаллах не существует строго продольных и строго поперечных акустических фононов. Если же эти термины употребляются, то следует иметь в виду, что в действительности речь идёт о квазипродольных и квазипоперечных фононах.

5.3.1. Энергетический спектр акустических фононов. Как уже говорилось, в кристалле могут распространяться только три волны, направление поляризации которых однозначно определяется вектором **k**. Каждой из этих волн соответствует одна ветвь зависимости $\omega(\mathbf{k})$ в спектре колебаний. Поэтому спектр акустических колебаний решётки при каждом фиксированном направлении волнового вектора описывается тремя ветвями акустических фононов.

Характер спектра акустических фононов иллюстрируется рис. 5.3.2, на котором изображены дисперсионные кривые для алюминия при **k**, параллельном направлению [100].

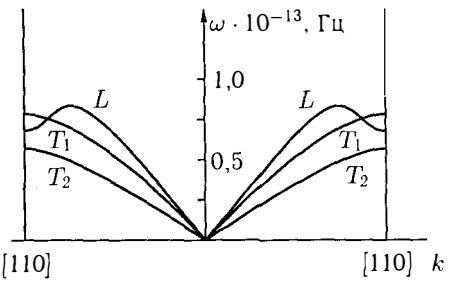


Рис. 5.3.2. Зависимости $\omega(k)$ акустических фононов для алюминия, L — продольных, T_1, T_2 — поперечных

Зависимости $\omega(\mathbf{k})$ определяют спектр только при фиксированных направлениях вектора **k** и не характеризуют спектр в целом, так как характер этих зависимостей и значения частот (при одном и том же $|\mathbf{k}|$)

меняются при изменении направления $\mathbf{k}$. В связи с этим частотный спектр колебаний кристалла обычно описывается поверхностями постоянной частоты $\omega = \omega_i(\mathbf{k})$, относящимися к различным ветвям i спектра. Так как форма этих поверхностей меняется при увеличении $|\mathbf{k}|$ в результате дисперсии, то принято строить совокупность поверхностей постоянной частоты при различных значениях ω для каждой ветви отдельно.

Ранее указывалось, что зависимость частоты от волнового вектора $\mathbf{k}$ является периодической функцией в $\mathbf{k}$-пространстве, причём величина периода в данном направлении определяется размерами зоны Бриллюэна. Для цепочки атомов зона Бриллюэна представляет собой отрезок на оси k, расположенный симметрично относительно начала координат. Длина этого отрезка для одноатомной цепочки с периодом a равна $2\pi/a$.

Для двумерных решёток зона Бриллюэна является частью плоскости (k_x, k_y), расположенной симметрично относительно начала координат и ограниченной замкнутой линией, соответствующей предельным значениям k в этой плоскости. В частности, для плоской квадратной решётки с периодом a зона Бриллюэна представляет собой квадрат со стороной $2\pi/a$. Для трёхмерных решёток зонами Бриллюэна являются многогранники, центры которых в k-пространстве расположены в начале координат. Форма этих многогранников однозначно определяется симметрией кристаллической решётки. Наиболее простой вид зона Бриллюэна имеет для простой кубической решётки. Если период решётки равен a, то зона Бриллюэна представляет собой куб с центром в начале координат и длиной ребра $2\pi/a$. Как и для цепочки атомов трёхмерная зона Бриллюэна содержит все физически различные значения волновых векторов. Поэтому поверхности постоянной частоты, построенные для данной ветви колебаний внутри зоны Бриллюэна, полностью определяют частотный спектр этой ветви. Таким образом, в пространстве волновых векторов частота ω колебаний решётки является периодической функцией, период которой определяется вектором обратной решётки $\mathbf{g}$ (см. гл. 3, § 3.6). Векторы обратной решётки определяют периодичность изменения частоты в основных направлениях. Векторы $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k} + n\mathbf{g}$, где n — целое число, соответствуют одинаковым значениям частоты и являются физически эквивалентными.

Для наглядности обычно приводятся сечения зоны Бриллюэна и поверхностей постоянной частоты различными плоскостями. Рассмотрим зону Бриллюэна для простой кубической решётки с периодом a. Ближе всего к центру зоны расположены центры боковых граней куба, более удалены центры рёбер и наиболее удалены вершины куба. Дисперсионные кривые для акустических фононов при $\mathbf{k} \parallel [100]$ и $\mathbf{k} \parallel [110]$ приведены на рис. 5.3.3, a. Различный наклон кривых в области малых частот отражает различие в значениях скоростей звука в этих направлениях.

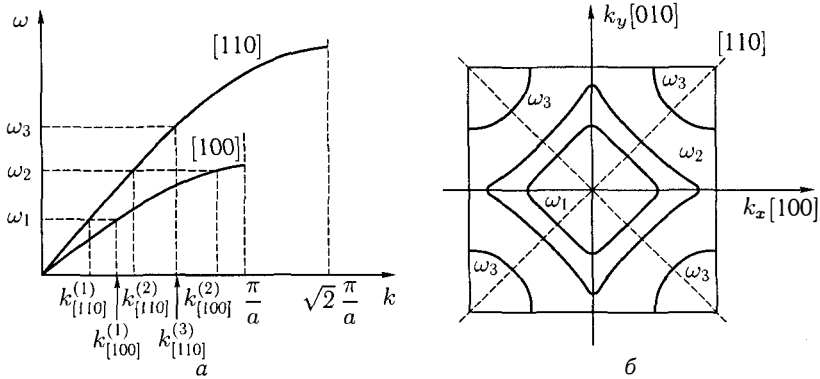


Рис. 5.3.3. *а*) Зависимости $\omega(k)$ для двух характерных направлений в сечении зоны Бриллюэна плоскостью $k_z = 0$; *б*) различные сечения поверхности $\omega = \omega(\mathbf{k})$ плоскостью $k_z = 0$

Для определения формы сечения поверхности постоянной частоты плоскостью [010] ($k_z = 0$) рассматриваются различные фиксированные значения частоты ω (например ω_1, ω_2, ω_3) и определяются соответствующие им значения волновых векторов для различных направлений в решётке. Частоте ω_1 на рис. 5.3.3, *а* соответствует минимальное значение волнового вектора в направлении [110] и максимальное в направлении [100]. Сечение поверхности $\omega_1 = \omega_1(k)$ плоскостью $k_z = \text{const}$ изображено на рис. 5.3.3, *б*.

В области малых $|\mathbf{k}|$, где закон дисперсии линеен для всех направлений, форма сечения не меняется при увеличении $|\mathbf{k}|$ и поверхность постоянной частоты увеличивается, оставаясь подобной самой себе. При некотором значении $|\mathbf{k}|$ начинает сказываться дисперсия в направлениях типа [100]. При этом производная $\partial\omega/\partial k_{[100]}$ уменьшается, что приводит к более сильному возрастанию $|\mathbf{k}|$ в направлении [100] при одном и том же приращении частоты ω. В результате этого форма сечения поверхности $\omega = \omega(\mathbf{k})$ искажается: поверхность $\omega = \omega(\mathbf{k})$ приближается к центрам граней зоны Бриллюэна. Характер этого искажения иллюстрируется на рис. 5.3.3, *б* кривой для частоты ω_2. Причина искажения заключается в следующем. Расстояние от начала координат до границ зоны Бриллюэна различно для различных направлений. Для каждой зоны Бриллюэна существуют направления, вдоль которых расстояние до границы минимально, и направления, вдоль которых оно максимально. В направлении к ближайшим точкам на границе зоны Бриллюэна дисперсия начинает сказываться раньше, чем в направлениях к более удалённым точкам. Из рис. 5.3.3, *б* следует, что существует некоторая критическая частота $\omega_{\text{пред}}$ для ветви спектра в направлении [100], при которой поверхность постоянной частоты должна коснуться границ зоны Бриллюэна. Как уже говорилось,

групповая скорость $V_g = \partial\omega/\partial k$ бегущей волны в цепочке обращается в нуль на границе зоны Бриллюэна.

В трёхмерном случае направление групповой скорости определяется градиентом $\mathrm{grad}_k\,\omega$, который всегда направлен вдоль внешней нормали к поверхности постоянной частоты. Отсутствие в кристалле, в общем случае, строго продольных или строго поперечных волн приводит к тому, что на границе зоны Бриллюэна нормальная компонента групповой скорости может не обратиться в нуль. Однако в направлениях вдоль осей симметрии, когда векторы поляризации колебаний строго параллельны или перпендикулярны $\mathbf{k}$, нормальная к границе компонента групповой скорости всегда обращается в нуль, что сопровождается возникновением стоячей волны. В этих направлениях поверхность постоянной частоты не может касаться границ зоны Бриллюэна, так как касание означало бы неравенство нулю нормальной компоненты V_g на границе. По этой причине, как только частота достигает предельного значения вдоль осей симметрии, поверхность постоянной частоты разрывается (кривая для частоты ω_3 на рис. 5.3.3, *б*). Образующиеся незамкнутые в пределах зоны Бриллюэна куски поверхности $\omega = \omega(\mathbf{k})$, вообще говоря, могут пересекать границу зоны под углами, не обязательно равными 90°, так как направления $\mathbf{k}$ в любой точке на линии пересечения $\omega = \omega(\mathbf{k})$ с границей зоны не являются рациональными (пересечения границы зоны поверхностью постоянной частоты под углом, неравным 90°, означает, что в любой точке на линии пересечения $\mathrm{grad}_k\,\omega$ направлен под углом к границе зоны и нормальная составляющая V_g не равна нулю). Как указывалось ранее, в некоторых случаях частота может достигать своего максимального значения в точках, расположенных внутри зоны Бриллюэна (см. рис. 5.2.5, 5.3.2). Рассматривая значения $\mathbf{k}$ при фиксированной частоте, близкой по величине к значению частоты в максимуме кривой $\omega_{\|}(\mathbf{k})$, нетрудно убедиться, что вокруг этих точек образуются замкнутые поверхности постоянной частоты.

На рис. 5.3.4 в качестве примера приведены сечения зоны Бриллюэна и поверхностей постоянной частоты для алюминия плоскостями [100] (*а*) и [110] (*б*). Алюминий имеет гранецентрированную кубическую решётку, зона Бриллюэна для которой представляет собой кубооктаэдр.

Все отмеченные особенности структуры поверхностей постоянной частоты для продольных акустических фононов присутствуют на рис. 5.3.4.

5.3.2. Спектральная плотность акустических фононов. Как указывалось в предыдущем разделе, энергетический спектр акустических фононов в реальных веществах очень сложен и для его описания необходимо знать детальный вид поверхностей постоянной частоты $\omega(\mathbf{k}) = \mathrm{const}$ в зоне Бриллюэна для всех ветвей спектра $i = 1, 2, 3$. Поверхности постоянной частоты определяют очень важную

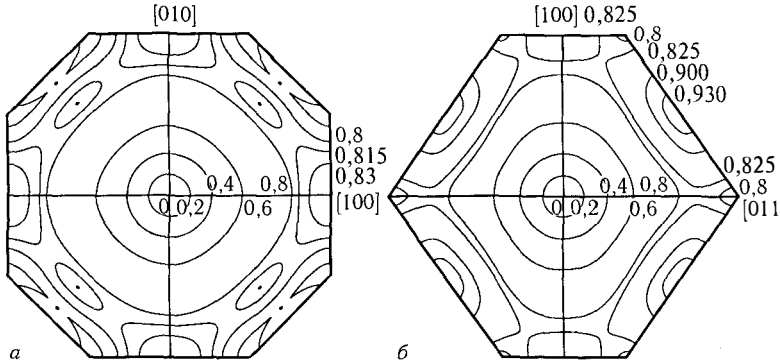


Рис. 5.3.4. Поверхности постоянной частоты для акустических продольных фононов у алюминия в сечении зоны Бриллюэна плоскостями [100] (*а*) и [110] (*б*). Цифры у кривых — значения частоты относительно максимальной частоты, принятой за единицу

интегральную характеристику фононного спектра — функцию $D(\omega)$ *спектральной плотности фононов*, задающую распределение числа фононов с различными энергиями на шкале частот:

$$D(\omega) = \frac{dn}{d\omega}, \tag{5.3.1}$$

где n — общее число состояний во всех ветвях спектра акустических фононов, соответствующее частоте ω

$$n(\omega) = n_{\parallel} + n_{\perp 1} + n_{\perp 2}. \tag{5.3.2}$$

Из соотношений (5.3.1) и (5.3.2) следует, что полную спектральную плотность фононов $D(\omega)$ можно разбить на парциальные плотности $D_i(\omega)$, каждая из которых относится к одной ветви i в спектре колебаний

$$D(\omega) = \sum_{i=1}^{3} \frac{dn_i(\omega)}{d\omega} = \sum_{i=1}^{3} D_i(\omega). \tag{5.3.3}$$

Суммирование ведётся по трём акустическим ветвям спектра.

Таким образом, функция $D(\omega)$ является аддитивной функцией и её удобно строить, рассматривая функции $D_i(\omega)$ в отдельности. Каждая функция $D_i(\omega)$ при этом определяет число состояний (число волновых векторов), приходящихся на единичный интервал частот в i-й ветви спектра колебаний.

Как следует из определения функции плотности состояний, интеграл $\int\limits_0^{\infty} D(\omega)\, d\omega$ должен быть равен полному числу разрешённых состояний в спектре (в зоне Бриллюэна). Для одноатомного кристалла с размерами L_x, L_y, L_z и с периодами решётки a, b, c по осям x, y, z,

соответственно, проекции волновых векторов колебаний определяются формулами, аналогичными (5.2.2):

$$k_{q_x} = 2\pi\frac{q_x}{L_x}, \quad q_x = \pm 1, \pm 2, \pm\frac{L_x}{2a}, \tag{5.3.4}$$

$$k_{q_y} = 2\pi\frac{q_y}{L_y}, \quad q_y = \pm 1, \pm 2, \pm\frac{L_y}{2a}, \tag{5.3.5}$$

$$k_{q_z} = 2\pi\frac{q_z}{L_z}, \quad q_z = \pm 1, \pm 2, \pm\frac{L_z}{2a}. \tag{5.3.6}$$

Разрешённые значения векторов $\mathbf{k}$ заполняют прямоугольный параллелепипед объёмом $(2\pi)^3/(abc)$, являющийся первой зоной Бриллюэна для ромбической решётки с примитивной ячейкой, имеющей вид прямоугольного параллелепипеда (рис. 5.3.5, *а*). Элементарный объём, приходящийся на одно состояние, соответствующее одному из раз-

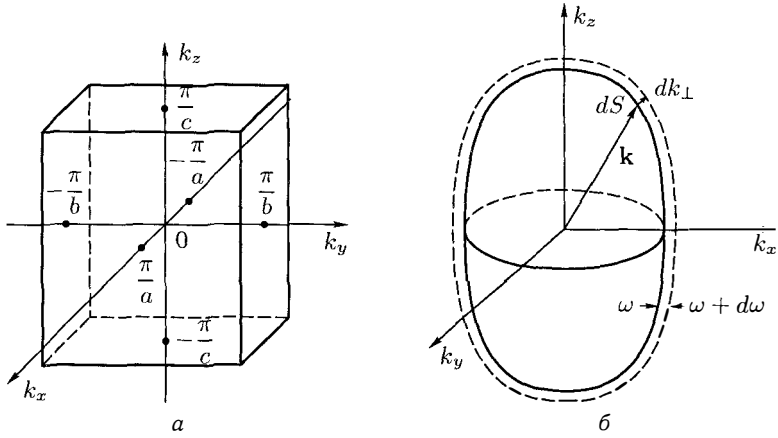


Рис. 5.3.5. *а*) Первая зона Бриллюэна для ромбической решётки; *б*) поверхность постоянной частоты $\omega = \text{const}$ (сплошная линия) и её прирост при изменении частоты на $d\omega$ (пунктир)

решённых значений волнового вектора, составляет $(2\pi)^3/(L_xL_yL_z) = (2\pi)^3/V$, где V — объём кристалла.

Число различных состояний в зоне Бриллюэна равно отношению объёма зоны Бриллюэна к элементарному объёму и совпадает, для одноатомных решёток, с числом N атомов в решётке:

$$\frac{(2\pi)^3}{abc}\Big/\frac{(2\pi)^3}{V} = \frac{V}{abc} = N. \tag{5.3.7}$$

Напомним, что каждый волновой вектор в решётке рассматриваемого типа определяет три акустические волны, отличающиеся поляризацией. Поэтому общее число волн акустического типа, соответствующих полному объёму зоны Бриллюэна, равно $3N$. Это заключение справедливо

для всех одноатомных решёток. Нетрудно убедиться, что для решёток с размерностью R число состояний в зоне равно RN ($R = 1, 2, 3$).

Функция $D_i(\omega) = dn_i/d\omega$ однозначно определяется законом дисперсии $\omega_i(k)$ для i-й ветви спектра, который характеризуется совокупностью поверхностей постоянной частоты в зоне Бриллюэна. Чтобы получить общее выражение для $D_i(\omega)$, нужно вычислить изменение dn_i числа состояний при изменении частоты на $d\omega$. Рассмотрим с этой целью две поверхности $\omega_i(\mathbf{k}) = \text{const}$ и $\omega_i(k) + d\omega = \text{const}$ (рис. 5.3.5, *б*) и определим объём, заключённый между ними. Выделим на поверхности $\omega_i(_k) = \text{const}$ элементарную площадку dS, положение которой задаётся вектором $\mathbf{k}$.

Соответствующий ей элементарный объём, заключённый между двумя поверхностями, равен $dSdk_\perp$, где $dk_\perp$ — расстояние между поверхностями в точке $\mathbf{k}$. Весь объём Δ между поверхностями выражается интегралом по поверхности и имеет вид

$$\Delta = \int\limits_{S(\omega)} dS\, dk_\perp = \int\limits_{S(\omega)} \frac{d\omega dS}{|V_g(k)|} = d\omega \int\limits_{S(\omega)} \frac{dS}{|V_g(k)|}, \tag{5.3.8}$$

где использовано выражение для групповой скорости V_g (k)$= d\omega/dk_\perp$. Объём, приходящийся на одно состояние в пространстве волновых векторов, равен $(2\pi)^3/V$, и, следовательно,

$$dn = \frac{\Delta V}{(2\pi)^3} = \frac{V d\omega}{(2\pi)^3} \int\limits_{S(\omega)} \frac{dS}{|V_g(k)|}, \tag{5.3.9}$$

откуда

$$D_i(\omega) = \frac{dn_i}{d\omega} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int\limits_{S(\omega_i)} \frac{dS}{|V_{gi}(k)|}. \tag{5.3.10}$$

Интегрирование ведётся по замкнутой поверхности $S(\omega_i)$ для i-й ветви спектра, соответствующей частоте ω. Для высоких частот спектра, близких к предельным, поверхность $S(\omega_i)$ может быть незамкнутой (см. рис. 5.3.3, 5.3.4). В этом случае разрывы поверхности на границах зоны заполняются кусками плоскостей, ограничивающих зону Бриллюэна, на которые опираются поверхности.

Учитывая, что каждая ветвь спектра акустических колебаний ограничена сверху по частоте предельным значением $\omega_i^{\text{пред}}$, функцию парциальной плотности состояний в трёхмерном кристалле можно определить следующим образом:

$$D_i^{\text{III}}(\omega) = \begin{cases} \dfrac{V}{(2\pi)^3} \oint\limits_{S(\omega_i)} \dfrac{dS}{|V_{gi}(k)|} & \text{при} \quad \omega \leqslant \omega_i^{\text{пред}}; \\ 0 & \text{при} \quad \omega > \omega_i^{\text{пред}}. \end{cases} \tag{5.3.11}$$

В общем случае для решёток размерности R

$$\int_0^\infty D(\omega)\,d\omega = RN, \tag{5.3.12}$$

причём этот интеграл не зависит от числа атомов j в элементарной ячейке. Число ветвей в спектре равно jR. При $j = 1$ оно определяется только размерностью решётки R. Поэтому число состояний в каждой ветви спектра равно общему числу состояний RN, делённому на число ветвей в спектре jR, т. е. N/j.

При известном законе дисперсии $\omega_i = \omega_i\ (\mathbf{k})$ предельное значение $\omega_i^{\text{пред}}$ частоты находится из условия нормировки

$$\int_0^\infty D_i(\omega)\,d\omega = \int_0^{\omega_i^{\text{пред}}} D_i(\omega)\,d\omega = \frac{N}{j}. \tag{5.3.13}$$

Проводя аналогичные рассуждения для случая двух- и одномерных кристаллов, можно получить выражения для соответствующих спектральных плотностей фононов D_i^{II} и D_i^{I}

$$D_i^{\text{II}}(\omega) = \begin{cases} \dfrac{S}{(2\pi)^2} \displaystyle\oint_{l(\omega_i)} \dfrac{dl}{|V_{g_i}(k)|} & \text{при} \quad \omega \leqslant \omega_i^{\text{пред}}, \\ 0 & \text{при} \quad \omega > \omega_i^{\text{пред}}, \end{cases} \tag{5.3.14}$$

$$D_i^{I}(\omega) = \begin{cases} \dfrac{L}{2\pi}\,\dfrac{1}{V_g(k)} & \text{при} \quad \omega \leqslant \omega_i^{\text{пред}}, \\ 0 & \text{при} \quad \omega > \omega_i^{\text{пред}}, \end{cases} \tag{5.3.15}$$

где S — площадь двумерного кристалла, dl — элемент линии постоянной частоты ω для i-й ветви спектра, $V_{\text{g}i}(k)$ — нормальная составляющая скорости в текущей точке на контуре $l(\omega_i)$ i-й ветви спектра, L — размер одномерного кристалла, $V_{\text{g}}(k)$ — скорость фононов в одномерной цепочке.

Вычисление функции $D(\omega) = \sum\limits_{i=1}^{3j} D_i(\omega)$ в общем случае является очень сложной задачей. Однако знание точного вида $D(\omega)$ и, в особенности, положения максимумов этой функции на шкале частот оказывается весьма важным при интерпретации различных физических эффектов в твёрдых телах.

Представление об общем виде функции $D(\omega)$ можно получить, рассматривая сначала простейшую модель спектра, для которой функцию $D(\omega)$ можно вычислить строго, а затем внести поправки, качественно учитывающие рассмотренные выше особенности фононного спектра в реальных кристаллах.

Простейшей моделью, для которой функция спектральной плотности акустических фононов может быть вычислена точно, является модель Дебая изотропного кристалла без дисперсии со сферической зоной Бриллюэна (т. е. с одними и теми же значениями $k_{\text{пред}}$ и $\omega_i^{\text{пред}}$ для всех направлений), в котором $V_{\text{зв}\perp 1} = V_{\text{зв}\perp 2}$ и $V_{\text{зв}\|}$ не зависят от направления $\mathbf{k}$. Такая модель является чистой абстракцией. Ни одно из сделанных предположений не применимо даже к простой кубической решётке. Однако использование такой модели позволяет правильно понять некоторые особенности поведения спектральной плотности и ввести далее соответствующие корректировки.

Энергетический спектр в такой модели описывается двумя ветвями для акустических продольных и поперечных колебаний

$$\omega_{\|} = V_{\text{зв}\|}\,|\mathbf{k}|, \quad \omega_{\perp} = V_{\text{зв}\perp}\,|\mathbf{k}|, \tag{5.3.16}$$

одна из которых дважды вырождена. Поверхности постоянной частоты представляют собой сферы с радиусами

$$k_{\|} = \frac{\omega_{\|}}{V_{\text{зв}\|}}, \quad k_{\perp} = \frac{\omega_{\perp}}{V_{\text{зв}\perp}}. \tag{5.3.17}$$

В этом случае групповая скорость $|V_g| = \text{const}$ и интеграл в формуле (5.3.11) равняется площади сферы. Выражение для $D_i^{\text{III}}(\omega)$ принимает простой вид

$$D_i^{\text{III}}(\omega) = \begin{cases} \dfrac{V\omega^2}{2\pi^2 V_{\text{зв}}^3} & \text{при} \quad \omega \leqslant \omega_i^{\text{пред}}; \\ 0 & \text{при} \quad \omega \geqslant \omega_i^{\text{пред}}. \end{cases} \tag{5.3.18}$$

Графики функций $D_i^{\text{III}}(\omega)$ изображены на рис. 5.3.6.

Значение предельной частоты $\omega_i^{\text{пред}}$ находится из условия нормирования (5.3.13). В данном случае оно сводится к равенству

$$\frac{V(\omega_i^{\text{пред}})^3}{6\pi^2 V_{\text{зв}}^3} = N, \tag{5.3.19}$$

откуда для предельной частоты $\omega_i^{\text{пред}}$ i-й ветви получаем выражение

$$\omega_i^{\text{пред}} = V_{\text{зв}} \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{1/3}. \tag{5.3.20}$$

Предельные значения частот зависят от скорости распространения колебаний и различны для разных ветвей спектра:

$$\omega_{\|}^{\text{пред}} > \omega_{\perp 1}^{\text{пред}} = \omega_{\perp 2}^{\text{пред}}. \tag{5.3.21}$$

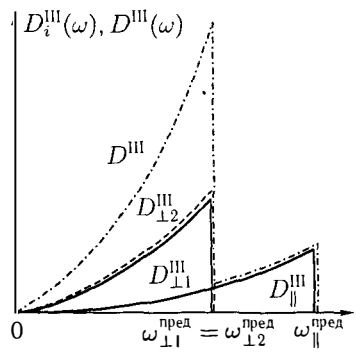


Рис. 5.3.6. Спектральная плотность $D_{\|}$ продольных и $D_{\perp 1}$, $D_{\perp 2}$ поперечных акустических фононов и их суммы (штрихпунктирная линия) для трёхмерного случая в модели Дебая

Заметим, что условие нормировки (5.3.13) эквивалентно условию, что полное число разрешённых состояний внутри сферы радиуса $k^{\text{пред}}$ равно числу колебательных мод в одной ветви спектра

$$\frac{4}{3}\frac{\pi(k^{\text{пред}})^3}{(2\pi)^3 V} = N. \tag{5.3.22}$$

В результате вырождения поперечных ветвей спектра ($V_{\text{зв}\perp 1} = V_{\text{зв}\perp 2}$) функции $D^{\text{III}}_{\perp 1}(\omega)$ и $D^{\text{III}}_{\perp 2}(\omega)$ идентичны. Штрих-пунктиром показана полная плотность состояний $D^{\text{III}}(\omega)$, равная сумме $D^{\text{III}}_{\perp 1}(\omega) + D^{\text{III}}_{\perp 2}(\omega) + D^{\text{III}}_{\parallel}(\omega)$. Обратим внимание на то, что скорость возрастания плотности состояний в каждой ветви спектра очень сильно зависит от величины соответствующей скорости звука, так как в коэффициент при ω^2 скорость звука входит в 3-й степени. Поэтому, чем больше $V_{i\text{зв}}$, тем положе идёт кривая $D^{\text{III}}_i(\omega)$.

Пик функции $D^{\text{III}}_{\perp}(\omega)$ выше, чем пик функции $D^{\text{III}}_{\parallel}(\omega)$. По существу это является отражением того факта, что площади под кривыми $D^{\text{III}}_i(\omega)$ должны быть равны между собой. Результирующая функция $D^{\text{III}}(\omega)$ имеет два чётко выраженных максимума, соответствующих наибольшей плотности состояний поперечных и продольных фононов.

В рассматриваемой модели можно получить выражение для плотности состояний фононов для двумерной решётки площадью S:

$$D^{\text{II}}_i(\omega) = \begin{cases} \dfrac{S\omega}{2\pi V^2_{i\text{зв}}} & \text{при} \quad \omega \leqslant \omega^{\text{пред}}_{\text{ш}}; \\ 0 & \text{при} \quad \omega > \omega^{\text{пред}}_{\text{ш}}. \end{cases} \tag{5.3.23}$$

Из условия нормировки получаем

$$\omega^{\text{пред}}_i = V_{i\text{зв}}\sqrt{\frac{4\pi N}{S}}. \tag{5.3.24}$$

Графики функций $D^{\text{II}}_i(\omega)$ показаны на рис. 5.3.7, *а*, штрих-пунктирная линия изображает полную плотность состояний $D^{\text{II}}_i(\omega) = D^{\text{II}}_{\perp}(\omega) + D^{\text{II}}_{\parallel}(\omega)$.

Аналогично для одномерной цепочки получаем

$$D^{I}(\omega) = \begin{cases} \dfrac{L}{2\pi V_{i\text{зв}}} & \text{при} \quad \omega \leqslant \omega^{\text{пред}}_i \\ 0 & \text{при} \quad \omega > \omega^{\text{пред}}_i. \end{cases} \tag{5.3.25}$$

Плотность акустических фононов у одномерных цепочек без учёта дисперсии не зависит от частоты.

Рассмотренная модель является единственной, для которой выражения для плотности состояний могут быть получены в простом аналитическом виде. В действительности такая простая модель далека от реальности. Прежде всего у кристаллов не существует одного определённого значения $k^{\text{пред}}$, так как разрешённые значения волновых

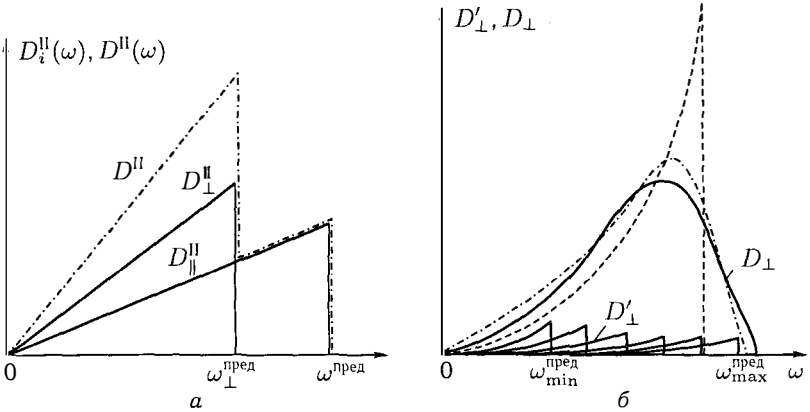


Рис. 5.3.7. *а*) Спектральная плотность продольных $D_{\parallel}$, поперечных $D_{\perp}$ и их сумма (штрих-пунктирная линия) акустических фононов для двумерного случая в модели Дебая; *б*) спектральные плотности $D_{\perp}$ поперечных акустических фононов для трёхмерного случая в модели Дебая (пунктир), для реального кристалла без дисперсии (сплошная линия) и с учётом дисперсии (штрих-пунктирная линия)

векторов заполняют не сферу, а зону Бриллюна, имеющую форму многогранника. Вследствие этого зависимости $\omega(k)$ обрываются при значениях $|\mathbf{k}|$, определяющих расстояние от центра зоны до её границ в данном направлении. Будем пока по-прежнему считать, что среда изотропна и закон дисперсии линеен во всех направлениях.

Представим себе, что вся поверхность зоны Бриллюэна разделена на небольшие участки, каждый из которых является основанием узкой пирамиды с вершиной в центре зоны. Совокупность таких пирамид заполняет весь объём зоны Бриллюэна. Каждой пирамиде соответствует определённое значение $k^{\text{пред}}$. Для удобства считаем, что объёмы всех элементарных пирамид одинаковы. Выберем какую-нибудь одну ветвь спектра, например $\omega_{\perp}(\mathbf{k})$. Для каждой пирамидки закон дисперсии линеен, а $k^{\text{пред}}$ определяется расстоянием от центра до границы зоны в соответствующем направлении. Зависимости $D'_{\perp}(\omega)$ имеют вид (5.3.18) и обрывается при $k^{\text{пред}}$. Так как площади под всеми элементарными кривыми $D'_{\perp}(\omega)$ одинаковы, то кривые $D'_{\perp}(\omega)$ для направлений с большими $k^{\text{пред}}$ идут более полого и им соответствуют меньшие значения $D'_{\perp}(\omega^{\text{пред}})$. Несколько таких элементарных кривых $D'_{\perp}(\omega^{\text{пред}})$ из интервала $\omega_{\min}^{\text{пред}} < |\omega| < \omega_{\max}^{\text{пред}}$ изображены на рис. 5.3.7, *б*.

Функция $D_{\perp}(\omega)$, являющаяся суммой всех элементарных зависимостей $D'_{\perp}(\omega)$, изображена на рис. 5.3.7, *б* сплошной линией. Штриховая линия на этом рисунке соответствует простейшей модели изотропного кристалла со сферической зоной Бриллюэна (см. 5.3.18).

Характерными отличиями построенной таким образом функции плотности состояний являются пологий максимум, расположенный

внутри интервала частот $0 \leqslant \omega \leqslant \omega_{\max}^{\text{пред}}$, и монотонное уменьшение плотности состояний при приближении частоты к предельному значению для данной ветви спектра в зоне.

Появление плавного, спадающего после максимума участка на зависимости $D_{\perp}(\omega)$ связано со следующим обстоятельством. В центральной области зоны Бриллюэна прирост числа dn состояний при увеличении частоты на $d\omega$ происходит по всё увеличивающейся поверхности постоянной частоты, что приводит к росту $D(\omega)$. Однако по мере приближения к границам зоны поверхность постоянной частоты разрывается на отдельные части (см. рис. 5.3.3, 5.3.4), общая площадь которых постепенно уменьшается при возрастании частоты и обращается в нуль, когда ω достигает предельного значения. Соответственно уменьшается dn (при тех же $d\omega$) и величина плотности состояний.

Таким образом, монотонное уменьшение функции $D(\omega)$ при $\omega \to \omega^{\text{пред}}$ является следствием характера расположения поверхностей постоянной частоты в зоне Бриллюэна и зависит от их формы.

Учтём теперь анизотропию реальных кристаллов, пренебрегая попрежнему дисперсией. Анизотропия выражается в том, что скорость звука зависит от направления волнового вектора $\mathbf{k}$ и скорости поперечных волн в разных направлениях отличаются.

Рассмотрим, как при этом изменяются кривые, построенные на рис. 5.3.7, *б*. Скорость звука в пределах каждой элементарной пирамиды можно считать постоянной, так что элементарные зависимости $D'_{\perp}(\omega)$ по прежнему описываются выражением (5.3.18), но с различными для разных пирамид значениями скоростей. В результате этого сместятся предельные значения частот для каждой пирамиды ($\omega^{\text{пред}} = V_{\text{зв}} k^{\text{пред}}$) и по разному изменятся соответствующие коэффициенты при ω^2 в выражениях для $D'_{\perp}(\omega)$. Однако эти изменения могут привести лишь к некоторой деформации результирующей кривой $D_{\perp}(\omega)$, не изменив её общего вида.

Учёт дисперсии приводит к дальнейшему изменению формы кривой $D(\omega)$. Ранее указывалось, что по мере приближения к границам зоны Бриллюэна групповая скорость фононов $\partial\omega/\partial k$ уменьшается, хотя для реальных решёток она не обязательно обращается в нуль на границе зоны. Уменьшение групповой скорости приводит к увеличению плотности фононных состояний при приближении к границе зоны Бриллюэна (см. (5.3.11), (5.3.14), 5.3.15). Причину возрастания $D(\omega)$ легко понять. Уменьшение групповой скорости означает, что при одном и том же изменении частоты $d\omega$ величина изменения волнового вектора dk увеличивается и, таким образом, увеличивается толщина слоя, заключённого между двумя поверхностями постоянной частоты, для которых ω отличается на величину $d\omega$. Поскольку плотность состояний в k-пространстве постоянна, то увеличение объёма слоя приводит к увеличению dn и, следовательно, $D(\omega)$ на границе зоны Бриллюэна. Одновременно дисперсия приводит к уменьшению частоты $\omega^{\text{пред}}$. Поэтому увеличение плотности состояний вблизи $\omega_{\min}^{\text{пред}}$ компенсируется

уменьшением $\omega_{\max}^{\text{пред}}$ так, что площадь под кривой $D(\omega)$ сохранилась постоянной, что следует из условия нормировки функции $D(\omega)$. Таким образом, пик на сплошной кривой на рис. 5.3.7, *б* с учётом дисперсии сместится вправо, несколько увеличится, а частота $\omega^{\text{пред}}$ — уменьшится.

Наличие двух скоростей для поперечных волн с разной поляризацией приведёт к снятию вырождения кривых $D_{\perp}(\omega)$ и появлению двух различных зависимостей $D_{\perp 1}(\omega)$ и $D_{\perp 2}(\omega)$ с различными значениями предельной частоты у каждой ветви спектра.

В точках зоны Бриллюэна, где $\partial\omega/\partial k = 0$, плотность состояний обращается в бесконечность. Реально это приводит к появлению узких пиков на зависимости $D(\omega)$. Очевидно, что всё сказанное относится ко всем трём ветвям спектра акустических фононов.

Результирующая функция спектральной плотности получается путём сложения функций $D_{\parallel}(\omega)$, $D_{\perp 1}(\omega)$, $D_{\perp 2}(\omega)$, изображённых на рис. 5.3.8, *а*. Результат сложения представлен на рис. 5.3.8, *б*. Для срав-

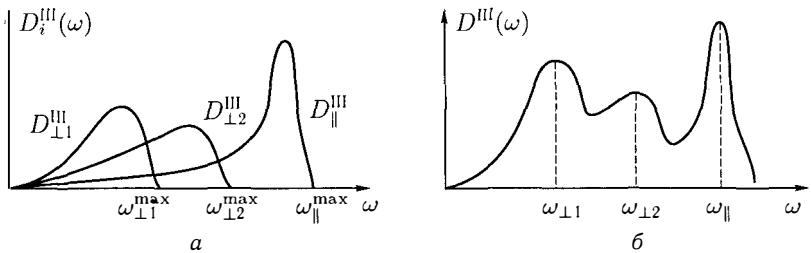


Рис. 5.3.8. Плотности фононных состояний для алюминия: *а*) парциальные, *б*) полная

нения на рис. 5.3.9, *а* показаны парциальные плотности фононных состояний, а на рис. 5.3.9, *б* — полная функция $D(\omega)$ для алюминия, вычисленные Уолкером.

Таким образом, функция спектральной плотности для акустических фононов изображается кривой, имеющей обычно три достаточно чётко выраженных максимума. Первый относится к низкочастотным поперечным фононам, следующий — к высокочастотным поперечным фононам и последний — к продольным фононам. Положению каждого пика соответствуют характерные значения частот. В этом смысле принято говорить о частотах поперечных и продольных фононов, предполагая, что большим группам фононов, соответствующих максимумам на зависимости $D(\omega)$, можно приписать определённое значение частоты. Кроме того, фононный спектр характеризуется также значением частоты $\omega^{\text{пред}}$, при которой плотность фононных состояний обращается в нуль.

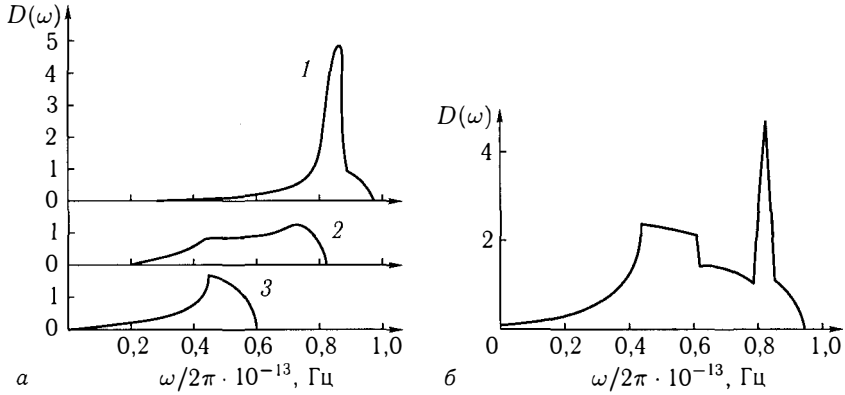


Рис. 5.3.9. Вычисленные для алюминия парциальные плотности фононных состояний (*а*): *1* — продольная ветвь, *2* — высокочастотная поперечная ветвь, *3* — низкочастотная поперечная ветвь и полная плотность фононных состояний (*б*)

§ 5.4. Особенности ван Хова

Сравнивая зависимости для плотности состояний на рис. 5.3.8 и 5.3.9, легко заметить их качественное сходство. Однако точный расчёт даёт кривую с резкими изломами, которые нельзя получить в результате проведённого в предыдущем параграфе рассмотрения. Дело заключается в том, что изломы на зависимости $D(\omega)$ являются следствием особенностей в плотности состояний, которые возникают на частотах, соответствующих значениям частоты в критических точках в зоне Бриллюэна. Характерной особенностью критических точек является то, что в них обращается в нуль групповая скорость фононов $V_g = \mathrm{grad}_k\, \omega$, которая стоит в знаменателе в формулах (5.3.11), (5.3.14), (5.3.15).

Существует четыре типа особых точек. Два из них — это точки экстремумов, в которых зависимости $\omega(k)$ имеют локальный максимум или минимум (см. рис. 5.3.2). Кроме этого критическими являются два типа седловых точек: точки, в которых при увеличении ω образуется перемычка между двумя изолированными поверхностями постоянной частоты, и точки, в которых при тех же условиях происходит разрыв перемычки. Особенности плотности состояний в этих точках называются *особенностями ван Хова*.

5.4.1. Трёхмерная система. Рассмотрим подробнее какие особенности плотности состояний возникают в критических точках. Начнём с трёхмерного случая и разложим в окрестности критической точки зависимость частоты от волнового вектора в ряд Тейлора по степеням отклонения k от его значения k_0 в критической точке. Ограничиваясь

членами второго порядка по компонентам вектора $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0$, получим

$$\omega = \omega_0 + \alpha_x(k_x - k_{0x})^2 + \alpha_y(k_y - k_{0y})^2 + \alpha_z(k_z - k_{0z})^2, \qquad (5.4.1)$$

где ω_0 — значение частоты в критической точке, α_x, α_y, α_z — коэффициенты разложения. В (5.4.1) линейные по $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$ члены отсутствуют, так как при $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ $\operatorname{grad}_k \omega = 0$. Коэффициенты α_i в членах второго порядка положительны, если функция $\omega(\mathbf{k})$ имеет в точке $\mathbf{k}_0$ локальный минимум и отрицательны, если — локальный максимум. Как в том, так и в другом случае квадратичная форма (5.4.1) представляет собой уравнение поверхности постоянной частоты в зоне Бриллюэна в виде трёхосного эллипсоида. В окрестности точки минимума полуоси a, b, c эллипсоида равны

$$a = \sqrt{\frac{\omega - \omega_0}{\alpha_x}}, \quad b = \sqrt{\frac{\omega - \omega_0}{\alpha_y}}, \quad c = \sqrt{\frac{\omega - \omega_0}{\alpha_z}}. \qquad (5.4.2)$$

В окрестности точки максимума полуоси эллипсоида равны

$$a = \sqrt{\frac{\omega - \omega_0}{-\alpha_x}}, \quad b = \sqrt{\frac{\omega - \omega_0}{-\alpha_y}}, \quad c = \sqrt{\frac{\omega - \omega_0}{-\alpha_z}}. \qquad (5.4.3)$$

Объём Ω_ω в зоне Бриллюэна, ограниченный поверхностью постоянной частоты для окрестности минимума или максимума, можно записать в виде

$$\Omega_\omega = \frac{4}{3}\pi abc = \frac{4\pi}{3}\frac{|\omega - \omega_0|^{3/2}}{\sqrt{|\alpha_x||\alpha_y||\alpha_z|}}. \qquad (5.4.4)$$

Число фононных состояний N внутри объёма Ω_ω равно $N = V\Omega_\omega/(2\pi)^3$. Добавка $\Delta D^{\mathrm{III}}(\omega)$ к общей плотности состояний, возникающая вблизи точки локального экстремума,

$$\Delta D^{\mathrm{III}}(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \frac{V}{(2\pi)^2}\frac{|\omega - \omega_0|^{1/2}}{\sqrt{|\alpha_x||\alpha_y||\alpha_z|}}. \qquad (5.4.5)$$

В окрестности минимума частоты добавка $\Delta D^{\mathrm{III}}_{\min}(\omega)$ отлична от нуля при $\omega > \omega_0$ и равна нулю при $\omega < \omega_0$. Напротив, добавка $\Delta D^{\mathrm{III}}_{\max}(\omega)$ в окрестности максимума частоты отлична от нуля при $\omega < \omega_0$ и равна нулю при $\omega > \omega_0$. Частотные зависимости добавок $\Delta D^{\mathrm{III}}_{\min}(\omega)$ и $\Delta D^{\mathrm{III}}_{\max}(\omega)$ показаны на рис. 5.4.1.

Добавки $\Delta D^{\mathrm{III}}_{\min}(\omega)$ и $\Delta D^{\mathrm{III}}_{\max}(\omega)$ не нарушают непрерывность общей плотности состояний $D^{\mathrm{III}}(\omega)$ в критических точках, однако приводят к появлению сингулярностей производной $dD^{\mathrm{III}}(\omega)/d\omega$, которая в этих точках обращается в бесконечность.

Характер добавок к плотности состояний в окрестности седловых точек можно также описать с помощью разложения (5.4.1). При двух отрицательных и одном положительном коэффициенте α_i $(i = x, y, z)$ уравнение (5.4.1) описывает поверхность двухполостного гиперболоида

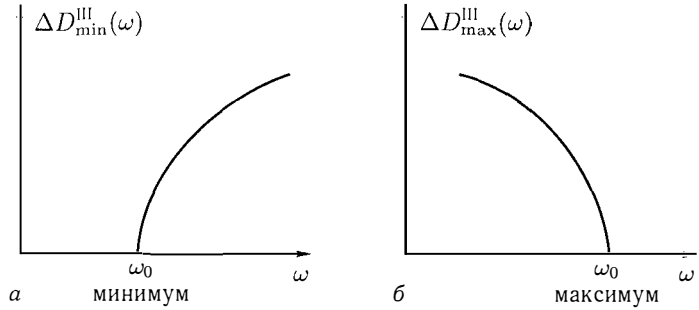


Рис. 5.4.1. Добавки к плотности состояний, возникающие в результате особенностей ван Хова в точках минимума (*а*) и максимума (*б*) частоты

(случай, когда при увеличении частоты образуется перемычка между двумя изолированными поверхностями постоянной частоты).

Характер добавок к плотности состояний иллюстрирует рис. 5.4.2. Поясним на качественном уровне возникновение добавок к $D^{\mathrm{III}}(\omega)$. Наличие седловой точки в фононном спектре означает, что в одном из

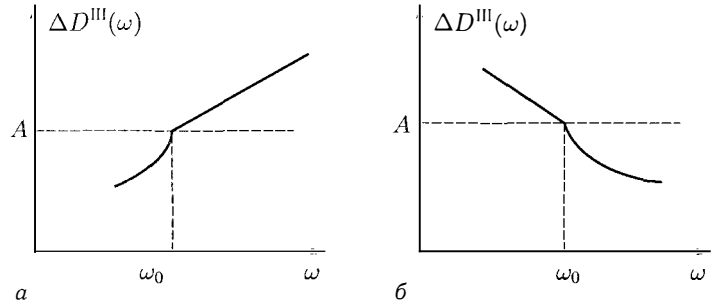


Рис. 5.4.2. Особенности ван Хова в спектральной плотности состояний при образовании перемычки (*а*) и разрыве перемычки (*б*)

направлений в зоне Бриллюэна закон дисперсии имеет два локальных минимума в близких точках $\mathbf{k}_0'$ и $\mathbf{k}_0''$ (рис. 5.4.3).

В малых окрестностях этих точек поверхности постоянной частоты представляют собой, в первом приближении, изолированные эллипсоиды. При увеличении частоты на $\delta\omega$ ($\omega > \omega_{\min}$) объёмы, ограниченные этими поверхностями, увеличиваются и расстояния между ними и седловой точкой уменьшаются. Поскольку в седловой точке $\partial\omega/\partial k = 0$, то увеличение частоты на $\delta\omega$ приводит к тому, что вектора $\mathbf{k}^{*\prime}$ и $\mathbf{k}^{*\prime\prime}$, определяющие расстояние от центров эллипсоидов до их поверхности, должны увеличиваться больше в направлении к седловой точке, нежели в противоположном направлении (см. рис. 5.4.3). При этом число состояний dN в слое, заключённом между поверхностями $\omega = \mathrm{const}$ и $\omega + \delta\omega = \mathrm{const}$, будет резко возрастать по сравнению со

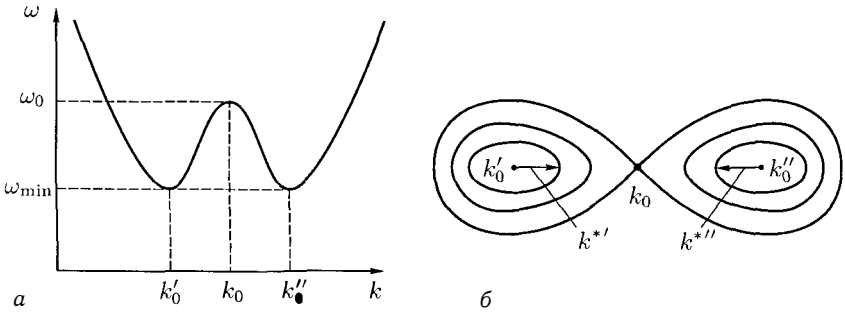


Рис. 5.4.3. Закон дисперсии (*а*) и поверхности постоянной частоты (*б*) вблизи седловой точки

случаем, когда поверхности увеличивались бы, оставаясь подобными самим себе. В результате этого к монотонной составляющей функции $D^{\mathrm{III}}(\omega)$ добавляется $\Delta D^{\mathrm{III}}(\omega)$, быстро увеличивающаяся при $\omega \to \omega_0$ (см. рис. 5.4.2, *а*). В точке $\omega = \omega_0$ две поверхности соединяются в одну, а при $\omega > \omega_0$ возникает гантелеобразная поверхность.

При разрыве перемычки (представим себе, что кривая на рис. 5.4.3 перевёрнута на 180°) процесс идёт в обратном направлении: плотность состояний быстро уменьшается, так как по мере удаления от седловой точки $\omega = \omega_0$ возникшие две изолированные поверхности быстро удаляются друг от друга. Как в этом, так и в первом случае на монотонной зависимости $D^{\mathrm{III}}(\omega)$ появляются изломы (см. рис. 5.4.2).

5.4.2. Двумерная система. Рассмотрим теперь двумерную решётку. При переходе от 3-мерной к 2-мерной системе поверхности постоянной частоты вырождаются в линии постоянной частоты на плоскости. Вблизи точек локальных экстремумов линии постоянной частоты представляют собой эллипсы, площади которых равны

$$S_\omega = \pi ab = \frac{\pi|\omega - \omega_0|}{\sqrt{|\alpha_x||\alpha_y|}}. \tag{5.4.6}$$

Число фононных состояний N внутри площади S_ω составляет $S_\omega S/(2\pi)^2$ (S — площадь кристалла). Добавка $\Delta D^{\mathrm{II}}(\omega)$ к общей плотности состояний, возникающая вблизи точки локального экстремума, имеет вид

$$\Delta D^{\mathrm{II}}(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \frac{S}{4\pi\sqrt{|\alpha_x||\alpha_y|}} \tag{5.4.7}$$

и не зависит от частоты.

Таким образом, при появлении нового эллипса в точке минимума $\omega = \omega_0$ плотность состояний скачком увеличивается на величину (5.4.7), которая остаётся постоянной при $\omega > \omega_0$. При исчезновении эллипса в точке максимума $\omega = \omega_0$ плотность состояний скачком уменьшается на величину (5.4.7). Описанное поведение добавок $\Delta D^{\mathrm{II}}(\omega)$ в точках экстремума иллюстрируется на рис. 5.4.4.

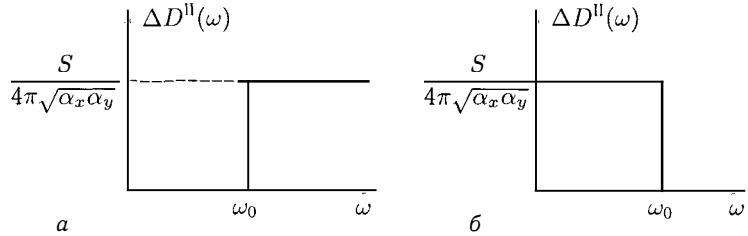


Рис. 5.4.4. Изменение плотности состояний в особых точках у двумерной системы; *а*) минимум частоты, *б*) максимум частоты

5.4.3. Одномерная система. Перейдём к одномерной системе. Вблизи точки экстремума частоты при $k = k_0$ функцию $\omega(k)$ можно разложить в ряд

$$\omega(k) = \omega_0(k_0) + \alpha(k - k_0)^2 + \ldots \tag{5.4.8}$$

В окрестности точки k_0 скорость звука становится линейной функцией $k - k_0$

$$V_g = \frac{\partial\omega}{\partial k} = 2\alpha(k - k_0), \tag{5.4.9}$$

вследствие чего плотность состояний $D^{\text{I}}(\omega)$ (см. 5.3.15) быстро возрастает при $k \to k_0$ и обращается в бесконечность при $k = k_0$

$$D^{I}(\omega) = \frac{L}{2\pi}\,\frac{1}{2|\alpha||k - k_0|} = \frac{L}{4\pi\sqrt{|\alpha||\omega - \omega_0|}}. \tag{5.4.10}$$

В одномерном случае характер особенностей в плотности состояний в экстремальной точке не зависит от того, имеет ли частота в этой точке локальный максимум или минимум. Седловых точек в одномерном спектре нет.

§ 5.5. Статистика акустических фононов

В решётке может быть возбуждено одновременно неограниченное число одинаковых фононов, т. е. в каждом квантовом состоянии с энергией $E = \hbar\omega$ может находится любое число фононов. Это значит, что фононы подчиняются статистике Бозе независимо от спина атомов, составляющих решётку. Поскольку полное число фононов N не является заданным, а есть величина переменная, то число возбуждённых фононов определяется из условия теплового равновесия. Одним из необходимых условий минимальности свободной энергии F газа фононов (при заданных температуре и объёме кристалла) является условие

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = 0. \tag{5.5.1}$$

Но $(\partial F/\partial N)_{T,V}$ определяет величину химического потенциала μ ансамбля частиц. Таким образом, химический потенциал фононного газа равен нулю.

Рассмотрим какую-либо моду фононного спектра, например, с частотой $\omega_{\mathbf{q}}$. Будем рассматривать соответствующую этой моде колебаний волну как квантовый осциллятор с энергией $E^{\mathbf{q}}_{n_q} = \hbar\omega_{\mathbf{q}}(n_q + 1/2)$. Здесь индекс q нумерует разрешённые частоты, $n_q = 0, 1, 2, \ldots$ Согласно распределению Гиббса вероятность того, что при температуре T осциллятор с собственной частотой $\omega_{\mathbf{q}}$ находится в квантовом состоянии n_q с энергией E_{n_q}, равна

$$W_{n_q} = A_q \exp\left(-\frac{E^q_{n_q}}{k_\mathrm{B}T}\right). \tag{5.5.2}$$

Нормировочная постоянная A_q находится из условия $\sum\limits_{n_q=0}^{\infty} W_{n_q} = 1$, откуда, суммируя по n_q бесконечно убывающую геометрическую прогрессию, получаем

$$A_{\mathbf{q}} = \frac{1}{\sum\limits_{n_q=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E^{\mathbf{q}}_{n_q}}{k_\mathrm{B}T}\right)} = \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_q}{k_\mathrm{B}T}\right)\right] \exp\left(\frac{\hbar\omega_q}{2k_\mathrm{B}T}\right). \tag{5.5.3}$$

Таким образом, выражение для W_{n_q} имеет вид

$$W_{n_q} = \left[1 - \exp\left(\frac{\hbar\omega_q}{kT}\right)\right] \exp\left(-\frac{n_q\hbar\omega_q}{k_\mathrm{B}T}\right). \tag{5.5.4}$$

5.5.1. Среднее число фононов. Среднее число n_q^{cp} возбуждённых квантов фононов с энергией $\hbar\omega_q$ при температуре T равно

$$n_q^{\mathrm{cp}} = \sum_{n_q=0}^{\infty} n_q W_{n_q}. \tag{5.5.5}$$

Для вычисления суммы в (5.5.5) обозначим $\hbar\omega_q/(k_\mathrm{B}T) = x$. Тогда получаем

$$\sum_{n_q=0}^{\infty} n_q \exp\left(-\frac{n_q\hbar\omega_q}{k_\mathrm{B}T}\right) = \sum_{n_q=0}^{\infty} n_q \exp(-n_q x) =$$

$$= -\frac{d}{dx}\left(\sum_{n_q=0}^{\infty} \exp(-n_{\mathbf{q}} x)\right) = -\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{1 - \exp(-x)}\right) \tag{5.5.6}$$

и

$$n_q^{\mathrm{cp}} = \frac{[1 - \exp(-x)]\exp(-x)}{[1 - \exp(-x)]^2} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_q}{k_\mathrm{B}T}\right) - 1}. \tag{5.5.7}$$

5.5.2. Средняя энергия. Аналогично, средняя энергия $E_q^{\text{ср}}$ возбуждённого осциллятора с частотой ω_q или, в нашем случае, средняя энергия фононов с частотой ω_q, возбуждённых при температуре T, т. е. энергия, отнесённая к ω_q-й фононной моде, равна

$$E_q^{\text{ср}} = \sum_{n_q}^{\infty} E_{n_q}^q W_{n_q} = \frac{\hbar\omega_q}{2} + \hbar\omega_q \sum_{n_q=0}^{\infty} n_q W_{n_q}. \qquad (5.5.8)$$

Отсюда согласно (5.5.5) и (5.5.7) получаем

$$E_q^{\text{ср}} = \frac{\hbar\omega_q}{2} + n_q^{\text{ср}}\hbar\omega_q = \frac{\hbar\omega_q}{2} + \frac{\hbar\omega_q}{\exp\left(\dfrac{\hbar\omega_q}{k_{\text{B}}T}\right) - 1} = \frac{\hbar\omega_q}{2} + u_q^{\text{ср}}. \qquad (5.5.9)$$

Первое и второе слагаемые в (5.5.9) представляют собой энергию нулевых колебаний и среднюю тепловую энергию $u_q^{\text{ср}}$ возбуждённых акустических фононов с частотой ω_q, соответственно. При низких температурах $T \ll \hbar\omega_q/k$ величины $n_q^{\text{ср}}$ и $u_q^{\text{ср}}$ экспоненциально малы:

$$n_q^{\text{ср}} \cong \exp\left(-\frac{\hbar\omega_q}{k_{\text{B}}T}\right), \quad u_q^{\text{ср}} \cong \hbar\omega_q \exp\left(-\frac{\hbar\omega_q}{k_{\text{B}}T}\right). \qquad (5.5.10)$$

При высоких температурах $T > \hbar\omega_q/k_{\text{B}}$ обе эти величины возрастают пропорционально T,

$$n_q^{\text{ср}} \cong \frac{k_{\text{B}}T}{\hbar\omega_q}, \quad u_q^{\text{ср}} \cong k_{\text{B}}T. \qquad (5.5.11)$$

Напомним, что число мод (волн с частотами ω_q) в каждой ветви акустических фононов у одноатомных решёток равно числу N атомов в решётке. Общее число мод равно $3N$. Для каждой моды есть своя предельная частота $\omega^{\text{пред}}$, причём всегда $\omega_{\parallel}^{\text{пред}}$ продольных фононов больше $\omega_{\perp 1}^{\text{пред}}$ и $\omega_{\perp 2}^{\text{пред}}$ поперечных фононов. Число же фононов в каждой моде с определённой частотой ω_q неограничено и определяется только температурой.

Из выражения (5.5.4) следует, что при температуре $T^* = \hbar\omega^{\text{пред}}/k_{\text{B}}$ вероятность возбуждения одного фонона с частотой $\omega_{\max}$ равна 0,232; двух фононов — 0,086; трёх — 0,032 и т. д. При увеличении температуры эта вероятность быстро растёт. При некоторой температуре $T > T^*$ возбуждаются все фононные моды от $\omega^{\min}$ до $\omega^{\text{пред}}$ в соответствующей ветви спектра. При дальнейшем увеличении температуры возрастает только число фононов в каждой моде.

5.5.3. Температура Дебая. *Температурой Дебая* T_{D} называется некоторая характерная для каждого вещества температура, при которой энергия тепловых колебаний решётки становится сравнимой с энергией высокочастотных фононных мод. Несмотря на то, что температура T_{D} не может быть определена в общем случае точно, она является весьма удобным параметром и входит в выражения для многих интегральных характеристик твёрдых тел, как например, теплоёмко-

сти, теплопроводности и так далее. Температуру Дебая как параметр, связывающий предельную частоту колебаний $\omega^{\text{пред}}$ с соответствующей тепловой энергией классического осциллятора, можно ввести однозначно только для одномерной цепочки атомов:

$$T_{\text{D}} = \frac{\hbar\omega^{\text{пред}}}{k_{\text{B}}} = \frac{\Theta_{\text{D}}}{k_{\text{B}}}. \tag{5.5.12}$$

Предельную частоту $\omega^{\text{пред}}$ называют *дебаевской частотой* ω_{D}. Но уже и здесь нужно знать закон дисперсии $\omega(k)$, чтобы выразить $\omega^{\text{пред}}$ через силовые постоянные или другие параметры, например, через скорость звука.

У реальных кристаллов ситуация усложняется тем, что, во-первых, имеются три различные ветви спектра с различными значениями $\omega^{\text{пред}}$ и, во-вторых, для каждой ветви спектра нет одного предельного значения частоты, т. е. $\omega^{\text{пред}}$ расположены в интервале

$$\omega_{\min}^{\text{пред}} < \omega^{\text{пред}} < \omega_{\max}^{\text{пред}}. \tag{5.5.13}$$

В связи с этим температура Дебая для кристаллов может быть введена лишь как некоторый усреднённый параметр, величина которого зависит от способа определения. Усреднения для каждой ветви спектра позволяют ввести температуру Дебая отдельно для продольных и поперечных ветвей спектра

$$\overline{\Theta}_{\text{D}II} = \hbar\overline{\omega}_{\|}^{\text{пред}}, \quad \overline{\bullet}_{\text{D}\perp 1} = \hbar\overline{\omega}_{\perp 1}^{\text{пред}}, \quad \overline{\Theta}_{\text{D}\perp 2} = \hbar\overline{\omega}_{\perp 2}^{\text{пред}}, \tag{5.5.14}$$

где $\overline{\omega}_{\|}^{\text{пред}}$, $\overline{\omega}_{\perp 1}^{\text{пред}}$, $\overline{\omega}_{\perp 2}^{\text{пред}}$ — некоторые усреднённые по определённой процедуре значения предельных частот в интервале (5.5.13). Естественно, что процедура усреднения требует определённых предположений о законе дисперсии $\omega(\mathbf{k})$.

Дебай предложил аппроксимировать каждую функцию $D_i(\omega)$ зависимостями (5.3.18) и определять значения $\overline{\omega}_i^{\text{пред}}$ из условий нормировки (5.3.13), считая, что $V_{i\text{зв}}$ постоянно для каждой ветви спектра.

Для реальных кристаллов (даже для простой кубической решётки) ситуация усложняется тем, что скорости $V_{\|\text{зв}}$ и $V_{\perp\text{зв}}$ звуковых волн являются функциями направления волнового вектора. Поэтому в каждой решётке существуют определённые диапазоны скоростей для волн разного типа, в связи с чем понятие «средняя» скорость звука $\overline{V}_{\text{зв}}$ является весьма неопределённым. Её можно ввести, например, при малых $|k|$ (в области линейности закона дисперсии), аппроксимируя поверхности постоянной частоты (см. рис. 5.3.3 и 5.3.4) для каждого типа волн сферами с некоторыми средними радиусами $|\mathbf{k}_i(\omega)|^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ и определяя $V_{i\text{зв}}$ по формуле

$$V_{i\text{зв}} = \frac{\omega}{k_i(\omega)}. \tag{5.5.15}$$

Считая теперь, что $V_{i\text{зв}} = \text{const}$, по формуле (5.3.20) находим

$$\overline{\omega}_i^{\text{пред}} = V_{i\text{зв}} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \tag{5.5.16}$$

и по формулам (5.5.14) вычисляем $\overline{\Theta}_{\text{D}i}$.

Некоторую единую среднюю температуру $\overline{\Theta}_{\text{D}}$ для кристалла можно ввести, аппроксимируя функцию $D(\omega)$ для общей плотности состояний параболической зависимостью (5.3.18), резко обрывающейся при $\overline{\omega}^{\text{пред}}$ (см. пунктир на рис. 5.3.7). Тогда $\overline{\omega}^{\text{пред}}$ находится из условия (см. 5.3.13)

$$\int\limits_0^{\overline{\omega}^{\text{пред}}} D(\omega)\, d\omega = 3N, \tag{5.5.17}$$

где

$$D(\omega) = \sum_{i=1}^{3} D_i(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2} \left\{ \frac{1}{V_{\text{зв}||}^3} + \frac{1}{V_{\text{зв}\perp 1}^3} + \frac{1}{V_{\text{зв}\perp 2}^3} \right\}. \tag{5.5.18}$$

Отсюда

$$\overline{\omega}^{\text{пред}} = \overline{V}_{\text{зв}} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \tag{5.5.19}$$

где

$$\frac{3}{\overline{V}_{\text{зв}}^3} = \left\{ \frac{1}{V_{\text{зв}||}^3} + \frac{1}{V_{\text{зв}\perp 1}^3} + \frac{1}{V_{\text{зв}\perp 2}^3} \right\}$$

и

$$\overline{\Theta}_{\text{D}} = \hbar \overline{\omega}^{\text{пред}}. \tag{5.5.20}$$

Из сказанного следует, что введённая таким образом температура $\overline{\Theta}_{\text{D}}$ является условным параметром, величина которого определяется рассмотренной процедурой и зависит от принятой модели. Естественно, что и любая другая схема определения одного значения температуры Дебая для реального кристалла будет столько же условной, так как предельные значения частоты колебаний для различных направлений $\mathbf{k}$ и ветвей спектра всегда занимают достаточно широкий интервал частот. Поэтому физический смысл частоты Дебая как параметра, характеризующего энергетическое состояние кристалла, заключается в том, что $\overline{\Theta}_{\text{D}}$ условно разделяет шкалу температур на две области: при $k_{\text{B}}T \ll \overline{\Theta}_{\text{D}}$ в кристалле возбуждены лишь длинноволновые колебания с энергией, малой по сравнению с $\overline{\Theta}_{\text{D}}$; при $k_{\text{B}}T \gg \overline{\Theta}_{\text{D}}$ в кристалле существуют все колебания, включая колебания с предельно возможной частотой, энергия которых порядка $\overline{\Theta}_{\text{D}}$.

§ 5.6. Оптические фононы

Наряду с акустическими волнами и соответствующими им *акустическими фононами*, в кристаллах, состоящих из атомов разного сорта, (например из атомов различной массы), а также в кристаллах, состоящих из атомов одного сорта, но имеющих несколько атомов в элементарной ячейке, существует ещё один тип коллективных возбуждений, при котором соседние атомы независимо от длины волны колеблются в противофазе. Такие моды колебаний для цепочки, состоящей из атомов двух сортов, показаны на рис. 5.6.1.

Вертикальные пунктирные линии показывают положения атомов одного сорта. Впервые такой тип колебаний был обнаружен в ионных кристаллах (таких, как NaCl, KBr) при воздействии на кристалл световой волны, вследствие чего он получил название *оптических колебаний*.

Таким образом, в кристаллах, где возможны оптические колебания, одному и тому же значению волнового вектора $k_{\mathbf{q}} = 2\pi/\lambda_{\mathbf{q}}$ соответствуют две волны с одной и той же поляризацией: акустическая и оптическая.

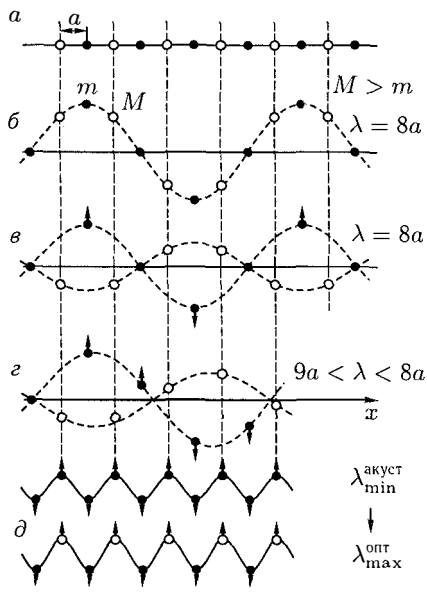


Рис. 5.6.1. Возможные поперечные колебания цепочки (*а*), состоящей из двух сортов атомов: *б*) акустические колебания с длиной волны $\lambda = 8\ a$; *в*, *г*) оптические колебания с длиной волны $\lambda = 8\ a$ и $8a < \lambda < 9a$; *д*) преобразование акустических колебаний с минимальной длиной волны в оптические с максимальной длиной волны

Оптические колебания, как и акустические, квантуются. Кванты энергии оптических колебаний называются *оптическими фононами*. Характерной особенностью оптических колебаний является то, что во всех оптических модах, независимо от длины волны, соседние атомы колеблются практически в противофазе и поэтому частоты оптических фононов близки к значению предельной частоты акустических фононов $\omega_{\max}$ и слабо зависят от величины волнового вектора.

В общем случае в трёхмерных решётках возможны три типа акустических колебаний: продольные и два типа поперечных и, соответственно, три типа оптических. Таким образом, спектр колебаний кристаллической решётки при каждом заданном волновом векторе $\mathbf{k}$ описывается шестью ветвями: тремя акустическими и тремя оптическими.

5.6.1. Закон дисперсии оптических фононов для линейной цепочки чередующихся атомов двух сортов с одной степенью свободы. Основные особенности закона дисперсии оптических фононов проще всего выяснить, рассматривая колебания одномерной цепочки, образованной N атомами двух сортов с одной степенью свободы. Будем считать, что атомы на рис. 5.6.2 могут смещаться только вдоль цепочки.

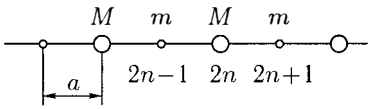


Рис. 5.6.2. Одномерная цепочка атомов

Пусть атомы с массами M и m ($M > m$) расположены соответственно в чётных и нечётных узлах цепочки на расстоянии a. Уравнения движения двух соседних атомов с номерами $2n$ и $2n+1$ по аналогии с (5.2.4) можно записать следующим образом:

$$M\frac{\partial^2\xi_{2n}}{\partial t^2} = \beta_1(\xi_{2n+1} + \xi_{2n-1} - 2\xi_{2n}), \tag{5.6.1}$$

$$m\frac{\partial^2\xi_{2n+1}}{\partial t^2} = \beta_1(\xi_{2n+2} + \xi_{2n} - 2\xi_{2n+1}), \tag{5.6.2}$$

где ξ_{2n} и ξ_{2n+1} — соответствующие смещения $2n$-го и $(2n+1)$-го атомов из положения равновесия, β_1 имеет тот же смысл, что и ранее. Решение уравнений (5.6.1) и (5.6.2) будем искать в виде, аналогичном (5.2.5), принимая во внимание, что теперь колебания атомов разных масс могут происходить с различными амплитудами μ и η

$$\xi_{2n} = \mu\exp[i(\omega t + 2nka)], \tag{5.6.3}$$

$$\xi_{2n+1} = \eta\exp\{i[\omega t + (2n+1)ka]\}, \tag{5.6.4}$$

где ω — циклическая частота. Подставляя (5.6.3), (5.6.4) в (5.6.1) и (5.6.2) приходим к системе уравнений

$$-M\mu\omega^2 = \beta_1\eta[\exp ika + \exp(-ika)] - 2\beta_1\mu, \tag{5.6.5}$$

$$-m\eta\omega^2 = \beta_1\mu[\exp ika + \exp(-ika)] - 2\beta_1\eta. \tag{5.6.6}$$

Система уравнений (5.6.5), (5.6.6) имеет нетривиальное решение только тогда, когда детерминант из её коэффициентов равен нулю:

$$\begin{vmatrix} (2\beta_1 - \omega^2 M)(-2\beta_1\cos ka) \\ (-2\beta_1\cos ka)(2\beta_1 - \omega^2 m) \end{vmatrix} = 0. \tag{5.6.7}$$

Раскрывая (5.6.7), получим биквадратное уравнение для частоты колебаний ω, решение которого даёт две различные ветви спектра собственных частот ω_+ и ω_-

$$\omega_\pm^2 = \beta_1\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right) \pm \beta_1\sqrt{\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right)^2 - \frac{4\sin^2 ka}{Mm}}. \tag{5.6.8}$$

Обратим внимание на то, что ω_+ и ω_- также как в цепочке одинаковых атомов не зависят от номера n и являются собственными частотами колебаний любого из атомов цепочки. Рассмотрим поведение ω_+ и ω_- при малых значениях аргумента $ka \ll 1$. В этом приближении

$$\omega_+ \cong \sqrt{2\beta_1\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right)}, \quad \omega_- \cong \left(\frac{2\beta_1}{M+m}\right)^{1/2} ka. \tag{5.6.9}$$

Из формулы (5.6.9) для ω_- можно заключить, что зависимость $\omega_-(k)$ соответствует закону дисперсии продольных фононов с величиной скорости звука

$$V_{\text{зв}} = a\sqrt{\frac{2\beta_1}{M+m}}. \tag{5.6.10}$$

При $m = M$ выражение (5.6.10) переходит в выражение (5.2.10) для скорости звука в цепочке атомов одного сорта $V_{\text{зв}} = a\sqrt{\beta_1/m}$.

Кроме акустической ветви $\omega_-(k)$ в спектре колебаний появилась дополнительная ветвь $\omega_+(k)$. Для того, чтобы выяснить её физический смысл, сопоставим между собой отношения амплитуд μ/η колебаний в одной и другой ветвях при малых значениях k ($ka \ll 1$). Отношение μ/η может быть найдено при подстановке в любое из уравнений (5.6.5), (5.6.6) соответствующего значения частоты ω_- или ω_+. Подставляя ω_-, находим $\mu/\eta = 1$. Полученное выражение означает, что колебания соседних атомов цепочки происходят в фазе и имеют одинаковые амплитуды. Такой тип колебаний характерен для акустической волны. При подстановке выражения (5.6.9) для ω_+ в (5.6.5), (5.6.6) получаем, что $\mu/\eta = -M/m$, что соответствует выражению $M\mu + m\eta = 0$. Отсюда следует, что амплитуда смещения центра масс в элементарной ячейке равна нулю. Это означает, что ветвь $\omega_+(k)$ при $ka \ll 1$ соответствует таким колебаниям атомов цепочки, при которых центр масс каждой элементарной ячейки остаётся неподвижным, т. е. соседние атомы колеблются в противофазе. Такие колебания характерны для оптических фононов.

Построим теперь дисперсионные кривые $\omega_-(k)$ и $\omega_+(k)$ для акустических и оптических фононов. При малых положительных и отрицательных значениях волнового вектора k частота ω_- возрастает пропорционально $|k|$ (см 5.6.9). При дальнейшем увеличении $|k|$ (см. формулу (5.6.8)) величина $\sin(ka)$ растёт, достигая максимума при $k = \pm\pi/(2a)$. Соответственно частота ω_- возрастает, достигает максимального значения $\omega_{-\,\max} = \sqrt{2\beta_1/M}$ при $k = \pm\pi/(2a)$ (рис. 5.6.3, нижняя кривая).

Частота оптических фононов ω_+ при $k = 0$ имеет максимальное значение (см. 5.6.8), равное

$$\omega_+^{\max} = \sqrt{2\beta_1\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right)}. \tag{5.6.11}$$

Нетрудно показать, что $\partial\omega_+/\partial k = 0$ при $k = 0$. При увеличении k частота ω_+ уменьшается, достигая $\omega_+^{\min} = \sqrt{2\beta_1/m}$ при $k = \pm\pi/(2a)$ (рис. 5.6.3, верхняя кривая). При $k = \pi/(2a)$ величина $\partial\omega_+/\partial k = 0$.

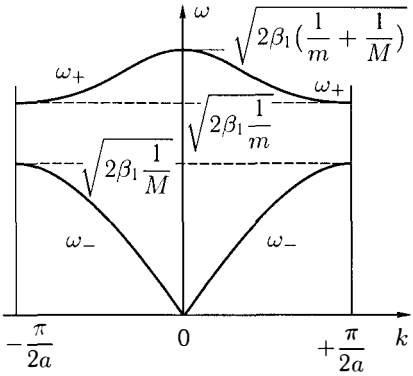


Рис. 5.6.3. Зависимость $\omega(k)$ для одномерной цепочки атомов двух сортов

Как видно из рис. 5.6.3, весь спектр разрешённых частот колебаний цепочки заключён в интервале от 0 до $\sqrt{2\beta_1/M}$ для акустических фононов и в интервале от $\sqrt{2\beta_1/m}$ до $\sqrt{2\beta_1(1/M+1/m)}$ для оптических. Между этими интервалами в пределах от $\sqrt{2\beta/M}$ до $\sqrt{2\beta/m}$ расположена полоса запрещённых частот. Интервал частот оптических фононов одномерной цепочки атомов расположен выше частотного интервала акустических фононов и становится очень узким при $M \gg m$. Все частоты оптических фононов в этом случае близки к предельному значению частоты

$$\omega_+^{\max} = \sqrt{2\beta_1\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right)} \approx \left(1+\frac{m}{2M}\right)\sqrt{2\beta_1\frac{1}{m}}\,. \qquad (5.6.12)$$

Для цепочки, состоящей из атомов двух сортов, зависимости $\omega_+(k)$ и $\omega_-(k)$ являются периодическими функциями с периодом $\pi/(2a)$, а не π/a, как у цепочки атомов одного сорта.

Дискретный набор волновых чисел может быть найден из условия цикличности $\xi_{2n} = \xi_{2n+N}$ или $\xi_{2n+1} = \xi_{2n+1+N}$, которые приводят к соотношению

$$k_q = 2\pi\frac{q}{Na} = 2\pi\frac{q}{L}, \quad q = \pm1, \pm2, \ldots, \pm\frac{N}{4}. \qquad (5.6.13)$$

Каждому значению модуля k_q из формулы (5.6.13) соответствует определённое значение длины волны $\lambda_q = 2\pi/k_q$, заключённое в интервале от $4a$ до L.

Число различных мод колебаний (волн) в каждой ветви спектра определяется числом дискретных значений волновых чисел k_q, расположенных в интервале от $-\pi/(2a)$ до $\pi/(2a)$, и равно $(\pi/a)/(2\pi/L) = L/(2a) = N/2$. Полное число различных состояний, соответствующих акустической и оптической ветвям спектра, как и в случае цепочки одинаковых атомов, равно полному числу атомов N. Обратим внимание на то, что условие $M\mu + m\eta = 0$, означающее, что центр масс каждой элементарной ячейки остаётся неподвижным при оптических колебаниях, эквивалентно условию $\partial\omega_+/\partial k = 0$. Поэтому при оптических колебаниях, когда соседние атомы колеблются в противофазе,

амплитуда колебаний центра масс каждой элементарной ячейки равна нулю только при значениях $k = 0$ и $k = \pi/(2a)$ и близка к нулю в окрестности этих значений волнового вектора. Для промежуточных значений волнового вектора групповая скорость $\partial\omega_+/\partial k \neq 0$, так что оптическим колебаниям в этой области соответствуют бегущие оптические волны, которые могут переносить энергию.

Дискретный (или, точнее, квазидискретный, поскольку расстояния между соседними значениями очень малы) спектр частот ω_q определяется набором абсолютных значений (модулей) волновых чисел из интервала $-\pi/(2a) \leqslant k \leqslant \pi/(2a)$, являющегося зоной Бриллюэна для двухатомной цепочки. В акустической и оптической ветвях колебаний каждому такому значению ω_q соответствуют две бегущие волны с волновыми числами k_q и $-k_q$. Поэтому зависимость $\omega_-(k)$ обычно представляется кривой, расположенной симметрично относительно начала координат $k = 0$ в зоне Бриллюэна.

Вместе с тем необходимо учитывать, что период решётки, равный в данном случае $2a$, определяет период функции $\omega(k)$, равный размерам зоны Бриллюэна: $2\pi/(2a) = \pi/a$. Это позволяет транслировать зависимость $\omega(k)$ по оси k на произвольное число периодов π/a.

При предельном переходе от цепочки, состоящей из атомов двух сортов ($m \neq M$), к цепочке, состоящей из атомов одного сорта энергетическая щель между ветвями ω_- и ω_+ обращается в нуль, и оптические ветви в интервалах $\pi/(2a) \leqslant k \leqslant \pi/a$ и $-\pi/a \leqslant k \leqslant -2\pi a$ становятся продолжением акустических ветвей в интервалах $0 \leqslant k \leqslant \pi/(2a)$ и $-\pi/(2a) \leqslant k \leqslant 0$, соответственно. Так как при этом меняется период трансляции, то исчезают оптические ветви в интервале $-\pi/(2a) \leqslant k \leqslant \leqslant \pi/(2a)$ (см. рис. 5.6.3) и акустические ветви в интервалах $-\pi/a \leqslant \leqslant k \leqslant -\pi/(2a)$ и $\pi/2a \leqslant k \leqslant \pi/a$. Таким образом, при переходе к пределу $m \to M$ спектр акустических и оптических колебаний вырождается в две акустические ветви и $\omega_{||}$, расположенные в интервалах $-\pi/a, 0$ и $0, \pi/a$.

Возникновение ветви оптических колебаний в цепочке, состоящей из атомов двух сортов, можно объяснить следующим простым способом. При $m = M$ волны испытывают брэгговские отражения при $k = \pm\pi/a$. При таком значении k групповая скорость акустического возбуждения $\partial\omega/\partial k = 0$. Предположим теперь, что масса чётных атомов постепенно увеличивается. Как только массы чётных и нечётных атомов стали различаться, в цепочке появляется новый период, равный $2a$. Условие отражения Вульфа–Брэгга для этого нового периода выполняется при значении $k = \pm\pi/2a$. Если массы атомов различаются незначительно, то при $k \neq \pm\pi/2a$ зависимость $\omega(k)$ практически не изменяется. Групповая скорость возбуждений уменьшается только при $|k| \to \pi/2a$ и обращается в нуль при равенстве $|k| = \pi/2a$. В результате зависимость $\omega(k)$ разрывается при $k = \pm\pi/(2a)$ таким образом, чтобы пересечь вертикальные линии $k = \pm\pi/(2a)$ под прямым углом. Кривая $\omega(k)$ распадается на две ветви, разделённые областью запрещённых

частот ω. Нижняя ветвь соответствует акустическим, а верхняя — оптическим колебаниям. Ширина этой области увеличивается при увеличении разницы между m и M.

Одновременно с удвоением периода цепочки уменьшается в два раза период функции $\omega(k)$ и становится равным π/a (вместо $2\pi/a$ для цепочки, состоящей из атомов одного сорта). Полученные куски кривой $\omega(k)$ можно транслировать по оси k на этот период, приходя к картине, изображённой на рис. 5.6.3.

Обратим внимание, что при удвоении периода точки $k = 0$ и $k = \pi/a$ становятся эквивалентными. Однако до этой операции значение $k = \pi/a$ соответствовало предельно короткой длине волны $\lambda = 2a$ для акустических колебаний цепочки, состоящей из одинаковых атомов. Значение $k = 0$ соответствовало длине волны $\lambda = \infty$. Вместе с тем при малом изменении массы чётных атомов характер колебаний не может существенно измениться. В связи с этим может возникнуть вопрос, каким образом коротковолновые акустические колебания при $k = \pi/a$ трансформируются в оптические с $\lambda = \infty$. Ответ на этот вопрос заключается в том, что при изменении массы чётных атомов кроме удвоения периода возникают две подрешётки, состоящие из лёгких и тяжёлых атомов. В результате противофазные колебания соседних атомов, представляющие коротковолновые ($\lambda = 2a$) акустические колебания, становятся эквивалентными колебанию двух подрешёток друг относительно друга в противофазе, что соответствует $\lambda \to \infty$ в оптической ветви как это изображено на рис. 5.6.1, *д* (напомним, что для наглядности волны сжатия и растяжения заменены поперечными).

5.6.2. Закон дисперсии оптических фононов для линейной цепочки двух чередующихся сортов атомов с тремя степенями свободы. Рассмотрим теперь, как изменится закон дисперсии цепочки атомов, изображённый на рис. 5.6.4, *а*, в которой кроме продольных возможны и поперечные колебания, при переходе к цепочке с двумя разными атомами в элементарной ячейке. Это можно сделать двумя способами. Сначала предположим, что каждый чётный атом цепочки постепенно утяжеляется. Любое, даже незначительное, утяжеление чётных атомов приводит сразу же к удвоению периода, в результате чего изменяется условие Вульфа–Брэгга для упругих волн (при учёте взаимодействия только с ближайшими соседями), которое приобретает вид $\lambda = 4a$. Это изменение эквивалентно появлению новых границ зоны Бриллюэна, вблизи которых зависимость частоты от импульса изменяется таким образом, чтобы производная $\partial\omega/\partial k$ обратилась в нуль при $k = \pm\pi/(2a)$ как это изображено на рис. 5.6.4, *б*.

Учтём теперь, что в результате уменьшения размеров зоны Бриллюэна вдвое период трансляций (периодичность зависимости $\omega(k)$) уменьшился в два раза и стал равным $\pi/(2a)$. Чтобы картина, изображённая на рис. 5.6.4, *б*, удовлетворяла новой периодичности $\omega(k)$, нужно протранслировать полученные куски кривых на расстояние π/a

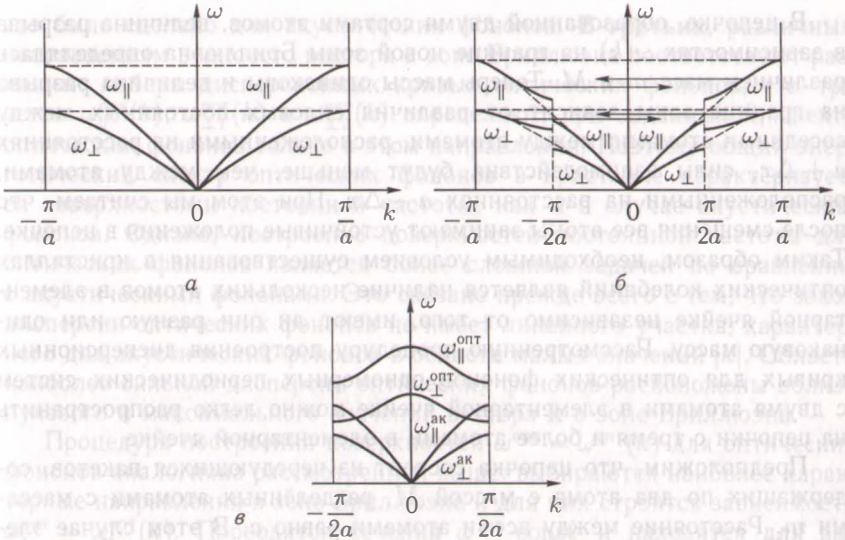


Рис. 5.6.4. Изменение закона дисперсии при удвоении периода в одномерной цепочке атомов

по оси k. Направление и величина трансляций показаны стрелками на рис. 5.6.4, *б*. После трансляций возникает спектр, представленный на рис. 5.6.4, *в*. Построенный спектр состоит из продольных ($\omega_{\parallel}^{\text{ак}}(k)$) и поперечных ($\omega_{\perp}^{\text{ак}}(k)$) акустических фононов, продольных ($\omega_{\parallel}^{\text{опт}}(k)$) и поперечных ($\omega_{\perp}^{\text{опт}}(k)$) оптических фононов. У цепочки с тремя степенями свободы ветви спектра $\omega_{\perp}^{\text{ак}}(k)$ и $\omega_{\perp}^{\text{опт}}(k)$ двукратно вырождены.

Обратим внимание на то, что величина разрыва частоты в продольных и поперечных ветвях спектра при $k = \pm\pi/(2a)$ определяется различием масс лёгких и тяжёлых атомов (см. рис. 5.6.3). Если различие масс невелико, то величина разрывов мала, и ветви $\omega_{\parallel}^{\text{ак}}(k)$ и $\omega_{\perp}^{\text{опт}}(k)$ могут перекрываться (рис. 5.6.4, *в*). При увеличении разницы масс атомов величина разрыва растёт. Верхняя граница спектра акустических фононов понижается при увеличении M, а нижняя граница спектра оптических фононов увеличивается при уменьшении m. Это может привести к тому, что в спектре фононов появится интервал запрещённых частот, разделяющий оптические и акустические колебания.

Цепочку с двумя атомами в элементарной ячейке можно получить также и другим способом: сместим каждый чётный атом вдоль цепочки на некоторое расстояние Δx. В результате возникает структура с двумя одинаковыми атомами в элементарной ячейке. Период в цепочке удваивается, и зона Бриллюэна сокращается в два раза. Как изменится в этом случае вид первоначальных дисперсионных кривых на рис. 5.6.4, *а*?

В цепочке, образованной двумя сортами атомов, величина разрыва в зависимостях $\omega(k)$ на границе новой зоны Бриллюэна определялась различием масс m и M. Теперь массы одинаковы и величина разрыва на границе зоны зависит от различия силовых постоянных между соседними атомами: между атомами, расположенными на расстояниях $a + \Delta x$, силы взаимодействия будут меньше, чем между атомами, расположенными на расстояниях $a - \Delta x$. При этом мы считаем, что после смещения все атомы занимают устойчивые положения в цепочке. Таким образом, необходимым условием существования в кристаллах оптических колебаний является наличие нескольких атомов в элементарной ячейке независимо от того, имеют ли они разную или одинаковую массу. Рассмотренную процедуру построения дисперсионных кривых для оптических фононов одномерных периодических систем с двумя атомами в элементарной ячейке можно легко распространить на цепочки с тремя и более атомами в элементарной ячейке.

Предположим, что цепочка состоит из чередующихся пакетов, содержащих по два атома с массой M, разделённых атомами с массами m. Расстояние между всеми атомами равно a. В этом случае элементарная ячейка содержит три атома. Период такой структуры равен $3a$, и соответственно размер зоны Бриллюэна составляет $2\pi/(3a)$, т. е. в три раза меньше зоны для решётки с периодом a. Границы зоны Бриллюэна определяются значениями $k = \pm\pi/(3a)$, $k = \pm 2\pi/(3a)$, $k = \pm 3\pi/(3a)$. При этих значениях k дисперсионные кривые для исходной цепочки из одинаковых атомов (см. рис. 5.6.4, *а*) испытывают разрывы. Перенос образовавшихся кусков кривых $\omega(k)$ на новый период трансляций, равный $2\pi/(3a)$, приводит к образованию трёх ветвей акустических фононов ($\omega_{\parallel}^{\text{ак}}(k)$ и $\omega_{\perp 1}^{\text{ак}}(k) = \omega_{\perp 2}^{\text{ак}}(k)$) и шести ветвей оптических фононов ($\omega_{\perp 1}^{\text{опт}}(k) = \omega_{\perp 2}^{\text{опт}}(k)$, $\omega_{\parallel 1}^{\text{опт}}(k)$ и $\omega_{\perp 3}^{\text{опт}}(k) = \omega_{\perp 4}^{\text{опт}}(k), \omega_{\parallel 2}^{\text{опт}}(k)$).

Таким образом, для решётки, содержащей j атомов в элементарной ячейке, спектр акустических и оптических фононов состоит из трёх акустических ветвей и $3j - 3$ оптических ветвей. При $j = 1$ оптические ветви отсутствуют. При $j = 2$ спектр содержит три оптические ветви. При $j = 3$ их будет шесть и так далее.

5.6.3. Оптические фононы в трёхмерных кристаллах. Можно выделить три основных особенности оптических фононов в кристаллах. **Во-первых**, в решётке частоты поперечно поляризованных оптических колебаний в общем случае различаются, что приводит к существованию двух различных дисперсионных кривых для поперечных оптических фононов. **Во-вторых**, в результате анизотропии потенциальных ям, определяющих кристаллическую решётку, в кристаллах не существует строго продольных и строго поперечных оптических колебаний, за исключением определённых направлений поляризации колебаний, совпадающих с осями высокой симметрии. Поэтому оптические фононы, в общем случае, имеют смешанный характер и их можно условно разделить на квазипродольные и квазипоперечные, так же, как

это было сделано для акустических фононов. **В-третьих**, различным направлениям волнового вектора в зоне Бриллюэна соответствуют различные наборы дисперсионных кривых оптических фононов, т. е. три ветви $\omega_{\parallel}^{\text{опт}}(k)$, $\omega_{\perp 1}^{\text{опт}}(k)$ и $\omega_{\perp 2}^{\text{опт}}(k)$ определяют, при заданных k, спектр оптических фононов только в этом направлении. Поэтому общий энергетический спектр оптических фононов в кристалле характеризуется поверхностями постоянной частоты, как и в случае акустических фононов. Однако, построение поверхностей постоянной частоты для оптических фононов является более сложной задачей по сравнению с акустическими фононами. Это связано прежде всего с тем, что закон дисперсии оптических фононов не имеет линейного участка, характерного для акустических фононов в области малых значений $|k|$. Области наиболее сильной дисперсии оптических фононов расположены вблизи нулевого и максимального значений вектора $\mathbf{k}$ в зоне Бриллюэна.

Процедура построения поверхностей $\omega^{\text{опт}} = \omega^{\text{опт}}(k)$ для оптических фононов аналогична рассмотренной выше: выбираются наиболее характерные направления в зоне Бриллюэна и для них строятся зависимости $\omega_i^{\text{опт}} = \omega_i^{\text{опт}}(k)$. Проводятся сечения $\omega = \text{const}$ и находятся для выбранных направлений значения $|\mathbf{k}|$, которые определяют анизотропию поверхности постоянной частоты.

Следует ещё раз подчеркнуть, что для появления ветви оптических колебаний не обязательно, чтобы решётка состояла из атомов разной массы. Существенно лишь, чтобы положение всех атомов в решётке не было одинаковым, что позволяет выделить две (или более) подрешётки, в которых силовые постоянные различны. Такая ситуация имеет место в решётках с двумя (или более) атомами в элементарной ячейке, независимо от того, одинаковы эти атомы или нет.

Таким образом, полное представление о частотном спектре колебаний решётки даёт совокупность $3j$ (j — число атомов в элементарной ячейке) поверхностей постоянной частоты, построенных отдельно для всех ветвей спектра: трёх акустических и $(3j-3)$ оптических. Построение этих поверхностей для реальных кристаллов является сложной задачей. В настоящее время поверхности постоянной частоты теоретически построены только для отдельных веществ.

5.6.4. Статистика оптических фононов. Оптические фононы как и акустические образуют бозе-газ. Но характерной особенностью оптических фононов является то, что их минимальная энергия по порядку величины соответствует максимальной энергии акустических фононов, т. е. близка к тепловой энергии kT_{D}, соответствующей температуре Дебая Θ_{D}. Число возбуждённых оптических фононов экспоненциально быстро уменьшается при понижении температуры ниже дебаевской.

Общее число мод в трёх ветвях оптических фононов равно $3N/2$, где N — общее число атомов в решётке (в каждой ветви число мод равно $N/2$). Столько же мод в трёх ветвях акустических фононов.

Общее число мод $3N/2 + 3N/2 = 3N$. В общем случае число мод оптических фононов равно $N(3j-3)/j$, акустических — $3N/j$. Ещё раз подчеркнём, что число оптических фононов, которое может быть возбуждено в каждой моде колебаний, неограниченно. Вероятность возбуждения одного оптического фонона в каждой моде при $T \approx T_{\mathrm{D}}$ близка к единице. Это означает, что при такой температуре возбуждено около $3N/2$ оптических фононов, в среднем приблизительно по одному в каждой моде колебаний, т. е. при заданном ω_q. При $T \approx \approx T_{\mathrm{D}}/2$ число возбуждённых оптических фононов составляет $\approx 10\%$ от этой величины; при $T \approx T_{\mathrm{D}}/3$ — около 5%, а при $T \approx T_{\mathrm{D}}/50$ число оптических фононов составляет $\approx 10^{-20}N$. Принято говорить, что оптические фононы быстро вымерзают при понижении температуры.

5.6.5. Спектральная плотность оптических фононов. Оптические колебания в целом занимают сравнительно узкий интервал частот и, как правило, расположены по частоте выше границы спектра ($\omega^{\text{пред}}$) акустических фононов или слабо с ним перекрываются. Для оптических колебаний характерны малые значения $\partial\omega/\partial k$ во всём диапазоне частот в каждой ветви спектра и, как правило, уменьшение $\partial\omega/\partial k$ при $|k| \to 0$ и $|k| \to k^{\text{пред}}$ (см. рис. 5.6.3, 5.6.4). Функции спектральной плотности оптических фононов $D_i^{\text{опт}}(\omega)$ представляют собой достаточно узкие кривые с резкими максимумами. Форма пиков зависит от структуры кристаллической решётки и в общем случае может иметь сложный вид. Однако в центре зоны Бриллюэна в окрестности точки $k = 0$, где частота оптических колебаний обычно максимальная (хотя и не обязательно), функции $D_i^{\text{опт}}(\omega)$ имеют общие черты.

Будем считать, что при $k = 0$ частота оптических фононов максимальна, и отсчитывать изменение частоты $(\omega_{\max} - \omega)$ при увеличении k от этого значения. Поверхности постоянной частоты в центре зоны всегда замкнуты. Для простоты будем считать, что они имеют сферическую форму. Их объём равен $4\pi k^3/3$. Для длинноволновых колебаний (малых k) скорость $V_g = \partial\omega/\partial k$ в центре зоны Бриллюэна обычно равна нулю. Поэтому естественно предположить, что зависимость $(\omega_{\max} - \omega)$ от $|k|$ в окрестности центра зоны имеет вид $(\omega_{\max} - \omega) = \alpha k^2$. Тогда объём, ограниченный поверхностью $\omega = \mathrm{const}$, будет равен $4\pi(\omega_{\max} - \omega)^{3/2}/(3\alpha^{3/2})$. Деля его на $(2\pi)^3/V$ и дифференцируя по ω, находим

$$D_i^{\text{опт}}(\omega)_{k\to 0} = \frac{V\sqrt{(\omega_{\max} - \omega)}}{16\pi^2\alpha^{3/2}}. \tag{5.6.14}$$

Это значит, что функция $D_i^{\text{опт}}(\omega)$ при значении частоты, соответствующей $k = 0$, имеет вертикальную касательную.

На границе зоны, в точке $k = k^{\text{пред}}$, где $\omega_i^{\text{опт}}$ имеет экстремальное значение, скорость $V_{gi}(k)$ может не обращаться в нуль. Считаем, что для этого направления $\mathbf{k}$ зависимость $\omega^{\text{опт}}$ от $(k^{\text{пред}} - k)$ вблизи границы линейна, $V_g(k)$ постоянна и в (5.3.11) её можно вынести из под знака интеграла. Для замкнутых поверхностей постоянной частоты

$\oint\limits_{S_\omega} dS \sim |k^{\text{пред}} - k|^2$, в результате чего $D_i^{\text{опт}}(\omega)$ вблизи экстремальной частоты будет изменяться пропорционально $(\omega_{\text{ext}} - \omega)^2$. Простейший вид пиков $D_i^{\text{опт}}(\omega)$ показан на рис. 5.6.5 пунктиром. Сплошная кривая на этом рисунке изображает суммарную спектральную плотность $D^{\text{опт}}(\omega)$ оптических колебаний. Естественно, что функции $D_i^{\text{опт}}(\omega)$ нормированы

$$\int\limits_{\omega_{\min}^{\text{опт}}}^{\omega_{\max}^{\text{опт}}} D_i^{\text{опт}}(\omega)\, d\omega = \frac{N}{j}. \qquad (5.6.15)$$

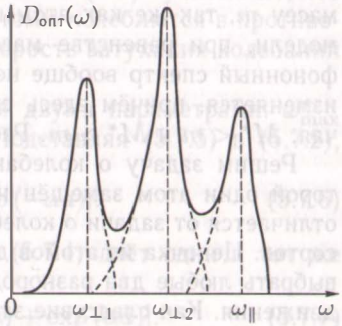


Рис. 5.6.5. Спектральная плотность оптических фононов

У решёток, состоящих из атомов двух сортов, диапазон оптических колебаний $\Delta\omega = \omega_{\max}^{\text{опт}} - \omega_{\min}^{\text{опт}}$ становится весьма узким при большой разнице в массе атомов (см. рис. 5.6.3). В этом случае $D^{\text{опт}}(\omega)$ представляет собой узкий пик шириной $\Delta\omega$, детали структуры которого не играют существенной роли. Площадь под этим пиком (для $j = 2$) равна $N/2$ и, следовательно, его высота имеет порядок $N/\Delta\omega$. Простейшим приближением для описания спектра оптических колебаний является модель, в которой различные частоты в интервале $\omega_{\max}^{\text{опт}} \geqslant \omega \geqslant \omega_{\min}^{\text{опт}}$ заменяются одной характерной частотой.

§ 5.7. Локальные и квазилокальные фононы

Этот тип фононов связан с присутствием в решётке примесных атомов, с массой, существенно отличающейся от массы атомов, образующих решётку. Примесные атомы совершают сложные колебательные движения, квантами энергии которых и являются *локальные* или *квазилокальные фононы*. В общем случае возмущение, которое вносит примесный атом, зависит от его массы, величины силовых постоянных, связывающих примесный атом с окружающими атомами кристалла, и положения примесного атома в решётке. Расчёт этого возмущения представляет собой сложную и, в известной степени, неопределённую задачу, так как для её решения необходима точная информация о величине и анизотропии силовых постоянных в первой и, по крайней мере, второй координационных сферах, окружающих примесный атом, а также о его местонахождении в решётке.

Чтобы исключить неопределённость в положении примесных атомов, будем считать, что они замещают собственные атомы кристалла. Для металлов с чисто металлическим характером связи можно предположить, что силовые постоянные должны зависеть от радиуса

и анизотропии внутренних электронных оболочек примесного иона и его валентности. Однако эти изменения обычно невелики, и для того, чтобы выяснить физическую картину колебаний примесных атомов, учитывать их не будем.

Итак, пусть примесный атом с массой M^* находится в одном из узлов решётки и взаимодействует с окружающими атомами, имеющими массу m, так же как атомы матрицы между собой. Очевидно, в этой модели, при равенстве массы примесного атома и атомов матрицы, фононный спектр вообще не изменяется. Если же $M^* \neq m$, то спектр изменяется, причём здесь существует два физически различных случая: $M^* < m$ и $M^* > m$. Рассмотрим случай $M^* < m$.

Решим задачу о колебаниях цепочки атомов с периодом a, в которой один атом замещён на примесный. Посмотрим, чем эта задача отличается от задачи о колебаниях цепочки, состоящей из атомов двух сортов. Цепочка из атомов двух сортов была однородна, и можно было выбрать любые два разнородных атома и записать для них уравнения движения. Как следствие этого, решение не зависело от номера атома. Теперь ситуация другая. Примесный атом вносит локальное возмущение в колебания цепочки. Поскольку масса M^* примесного атома меньше массы m атомов цепочки, а силовые постоянные везде одни и те же, естественно предположить, что предельная частота колебаний примесного атома $\omega^*_{\max}$ превышает предельную частоту колебаний в цепочке, образованной только атомами с массой m, и равную при $k = \pm\pi/a$ (см. рис. 5.2.3)

$$\omega_{\max} = 2\sqrt{\frac{\beta_1}{m}}\,. \tag{5.7.1}$$

Обозначим координату примесного атома $\xi_n = \xi_0$, силовую постоянную, как и раньше, через β_1 и будем учитывать только взаимодействие с ближайшими соседями.

По аналогии с (5.2.4) запишем уравнение движения для примесного атома в виде

$$M^*\frac{\partial \xi_0^2}{\partial t^2} = \beta_1(\xi_1 + \xi_{-1} - 2\xi_0). \tag{5.7.2}$$

Для соседнего атома

$$m\frac{\partial \xi_1^2}{\partial t^2} = \beta_1(\xi_2 + \xi_0 - 2\xi_1). \tag{5.7.3}$$

Для следующего за соседним атома

$$m\frac{\partial \xi_2^2}{\partial t^2} = \beta_1(\xi_3 + \xi_1 - 2\xi_2). \tag{5.7.4}$$

Очевидно, что для атомов с номерами -1 и -2 уравнения будут идентичны уравнениям (5.7.3) и (5.7.4). Для однородной цепочки решение искалось в виде бегущей волны. Здесь же будем искать решение

для колебаний с частотой $\omega^*_{\max}$ в форме экспоненциально затухающей по мере удаления от примесного атома ($n = 0$) функции

$$\xi_n = \xi(-1)^n \exp(i\omega^*_{\max} t) \exp(-\alpha|n|a), \tag{5.7.5}$$

считая, что собственная частота колебаний атомов m равна предельной частоте колебаний атомов в цепочке. Множитель $(-1)^n$ учитывает, что в зарезонансной области частот соседние атомы колеблются в противофазе, α — коэффициент, определяющий скорость затухания колебаний при удалении от атома с номером $n = 0$.

Локальные колебания характеризуются двумя параметрами: $\omega^*_{\max}$ и α, которые и подлежат определению. Подставляя (5.7.5) в (5.7.2), находим

$$(\omega^*_{\max})^2 = 2\frac{\beta_1}{M^*}[1 + \exp(-\alpha a)]. \tag{5.7.6}$$

Подстановка (5.7.5) в уравнения (5.7.3) и (5.7.4) даёт один и тот же результат:

$$(\omega^*_{\max})^2 = 2\frac{\beta_1}{m}[2 + \exp(-\alpha a) + \exp(\alpha a)]. \tag{5.7.7}$$

Уравнения (5.7.6) и (5.7.7) совместимы при условии

$$\exp(\alpha a) = \frac{(2m - M^*)}{M^*}, \tag{5.7.8}$$

откуда имеем

$$(\omega^*_{\max})^2 = 4\frac{\beta_1}{m}\left[\frac{m^2}{2mM^* - M^{*2}}\right]. \tag{5.7.9}$$

Легко заметить, что при $M^* = m$, $(\omega^*_{\max})^2 = (\omega_{\max})^2 = 4(\beta_1/m)$. При $M \ll m$

$$(\omega^*_{\max})^2 \approx \omega^2_{\max}\frac{m}{2M^*} = \frac{2\beta_1}{M^*}. \tag{5.7.10}$$

Но это соотношение означает, что примесный атом в цепочке колеблется так, как если бы соседние с ним атомы были неподвижны, т.е. частота колебаний примесного атома равна частоте парциальных колебаний $\sqrt{2\beta_1/M^*}$ атома с массой M^* в цепочке с силовой постоянной β_1.

Посмотрим, как при уменьшении массы примесного атома изменяется область, в которой локализуются колебания с частотой $\omega^*_{\max}$. Ширина этой области определяется множителем $\exp(-\alpha|n|a)$. Амплитуды высокочастотных колебаний убывают при удалении от примесного атома (при росте n) по закону (см. (5.7.8))

$$\xi \exp(\alpha a)^{-|n|} = \xi\left(\frac{2m - M^*}{M^*}\right)^{-|n|}. \tag{5.7.11}$$

При $M^* = 0{,}5m$ амплитуда колебаний соседнего атома в три раза меньше амплитуды ξ, следующего — в 9 раз; при $M^* = 0{,}2m$ амплитуда колебаний соседнего атома в 10 раз меньше амплитуды колебаний

примесного атома, следующего — в 100 раз и так далее. Обратим внимание, что при $M^* = m$ амплитуда перестаёт зависеть от n.

Таким образом, лёгкий примесный атом в решётке колеблется с частотой, превышающей предельную частоту акустических колебаний (а в кристаллах с несколькими атомами в элементарной ячейке — и оптических).

Высокочастотные колебания локализуются в очень малом объёме кристалла. Их амплитуда быстро затухает при удалении от лёгкого атома. Поскольку в решётке не существует коллективных возбуждений (акустических и оптических) такой частоты, примесный атом колеблется практически индивидуально, слабо возмущая, с одной стороны, колебания соседних атомов в решётке, а с другой — слабо изменяя частоту собственных колебаний в результате связи с ними. При этом разность фаз между колебаниями примесного атома и его соседей непрерывно изменяется.

Колебания примесного атома квантуются:

$$E_l^{\text{прим}} = \hbar\omega^*_{\max}(n + 1/2), n = 0, 1, 2, \ldots, \tag{5.7.12}$$

что позволяет говорить о локальных фононах с энергией $\hbar\omega^*_{\max}$. Колебаниям лёгких примесных атомов в решётке соответствует в спектре плотности фононных состояний очень узкий по частоте пик, расположенный правее предельной фононной частоты. Заметим, что примесный высокочастотный пик в плотности фононных состояний может возникнуть даже в том случае, если масса примесного атома близка к массе атомов матрицы, но силовые постоянные, связывающие примесный атом с соседними, по какой либо причине сильно увеличены.

Качественно отличная ситуация имеет место при рассмотрении колебаний тяжёлых примесных атомов, масса которых $M^* > m$. Дело заключается в том, что парциальная частота колебаний $\omega^*_{\max}$ тяжёлого атома лежит в области разрешённых фононных частот. Поэтому взаимодействие примесных колебаний с колебаниями решётки в общем случае является достаточно сложным. Задача несколько упрощается для очень тяжёлых примесей в пределе $M^* \gg m$. В этом случае примесный атом можно рассматривать как осциллятор с собственной частотой, близкой к $\omega^*_{\max}$. На этот осциллятор действует спектр возбуждающих сил с частотами, соответствующими области фононных частот от $\omega_{\min}$ до $\omega_{\max}$. Очевидно, из всей области фононных частот примесный атом наиболее эффективно (резонансно) взаимодействует только с модами колебаний, имеющими частоты, близкие к $\omega^*_{\max}$. Остальные моды оказывают слабое воздействие на его колебания. Обратим внимание, что резонансное возбуждение колебаний примесного атома происходит под действием продольных и поперечных мод (в трёхмерном случае), имеющих одну и ту же частоту $\omega^*_{\max}$, но разные длины волн.

Известно, что амплитуда колебаний осциллятора под действием вынуждающей силы при резонансе пропорциональна корню квадратному из его массы. Поэтому амплитуда колебаний примесного тяжёлого

атома в решётке превышает амплитуду фононных мод той же частоты приблизительно в $\sqrt{M^*/m}$ раз, что позволяет говорить о квазилокализованных резонансных колебаниях тяжёлых атомов в решётке. Подчеркнём, что большая амплитуда колебаний примесного атома соответствует уровню теплового возбуждения колебаний решётки при данной температуре и связана только с большей массой примеси. Сдвиг фаз между колебаниями примесного атома и соседних атомов, колеблющихся с частотой $\omega^*_{\max}$, должен быть близок (как при резонансе под действием возбуждающей силы) к $-\pi/2$.

Усиление амплитуды колебаний в некотором интервале частот вблизи $\omega^*_{\max}$ приводит к появлению на кривой спектральной плотности фононных состояний размытого максимума, накладывающегося на монотонную зависимость $D(\omega)$ в области низких частот. Поэтому такие колебания принято называть *квазилокальными* в отличие от чисто локальных колебаний, наблюдающихся при $M^* \ll m$. Кванты энергии квазилокальных колебаний можно рассматривать как *квазилокальные фононы*, локализованные в определённом частотном интервале, но способные перемещаться в решётке, если концентрация примесей достаточно велика и области, в которых тяжёлые атомы возмущают колебания решётки, перекрываются. Таким образом, квазилокальные фононы можно характеризовать своим законом дисперсии и значениями квазиимпульсов. Качественно их можно рассматривать как некоторый низкочастотный аналог оптических фононов.

Отметим ещё одну общую черту квазилокальных колебаний. Различие в амплитуде и фазе колебаний примесных атомов и окружающих их атомов решётки, а также изменение силовых постоянных, связывающих примесный атом с соседями, приводят к нарушению симметрии сил взаимодействия соседних атомов в направлении к примесному атому и в противоположном. Нарушение симметрии может приводить к возникновению сильного ангармонизма колебаний окружающих примесь атомов в радиальном направлении, который быстро затухает при удалении от центра. Таким образом, вокруг каждого примесного тяжёлого атома в решётке образуется область с усиленным ангармонизмом колебаний атомов, охватывающая 2–3 координационные сферы.

§ 5.8. Взаимодействие фононов

5.8.1. Ангармонизм колебаний атомов. Основной причиной, вызывающей рассеяние фононов на фононах, является *ангармонизм колебаний* атомов или ионов в кристаллической решётке. До сих пор колебания решётки рассматривались в гармоническом приближении, т. е. предполагалось, что потенциальная энергия взаимодействия атомов в кристалле (рис. 5.8.1, *а*) является квадратичной функцией смещения атомов из положения равновесия. Характерной особенностью

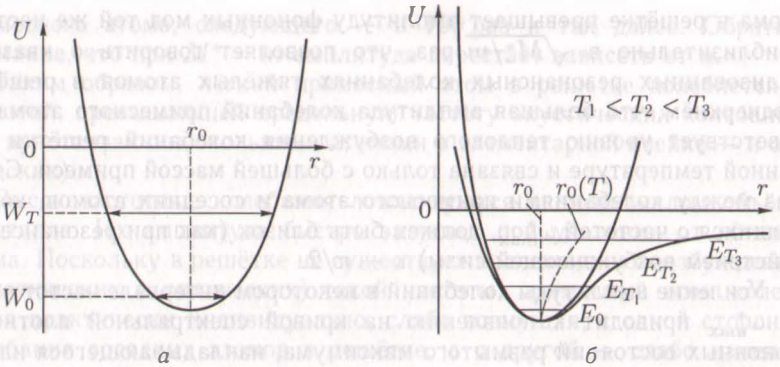


Рис. 5.8.1. Зависимость потенциальной энергии U взаимодействия атомов от расстояния r между ними. Квадратичная зависимость (*а*) и несимметричная зависимость (*б*). r_0 — расстояние до положения равновесия при разных температурах T_1, T_2, T_3, которым соответствуют энергии E_{T_i}

колебаний атомов в параболической потенциальной яме, где энергия U квадратично зависит от смещения ξ,

$$U(\xi) = \frac{\beta_1 \xi^2}{2}, \tag{5.8.1}$$

является сохранение симметрии колебаний относительно положения равновесия при увеличении амплитуды колебаний (при переходе осциллятора на более высокие уровни энергии). Поэтому возбуждение осциллятора в гармоническом приближении не приводит к изменению среднего по времени положения атома относительно точки равновесия $r = r_0$. Это означает отсутствие теплового расширения тела. Соответственно силы $f(\xi) = -\partial U/\partial \xi = -\beta_1 \xi$, возникающие при смещении атома из положения равновесия, имеют одну и ту же величину независимо от того, смещается ли атом в направлении к ближайшему соседу (т. е. расстояние между атомами уменьшается) или удаляется от него. В результате силовые постоянные не зависят от объёма кристалла (внешнего давления) и температуры. Кроме того, монохроматические волны не взаимодействуют между собой и, следовательно, монохроматические фононы не рассеиваются друг на друге.

В действительности колебания решётки не являются гармоническими. Физическая причина ангармонизма заключается в асимметрии сил, действующих на атом при его смещении из положения равновесия. Рассмотрим какой-либо атом в одномерной цепочке. Сместим атом из положения равновесия в направлении к соседу слева. При этом расстояние между выбранным атомом и соседом слева уменьшится, а расстояние до соседа справа увеличится. В результате нелинейности сил взаимодействия на смещённый атом со стороны левого соседа будет действовать большая сила, чем со стороны соседа справа, хотя обе силы стремятся вернуть атом в положение равновесия. То же

происходит и при тепловых колебаниях атомов, при которых расстояния между атомами в решётке изменяются нерегулярным образом: в любой момент времени каждый атом оказывается ближе к какому-то одному из своих соседей, чем к другим, и возникающие силы отталкивания всегда превышают силы притяжения. Такая асимметрия сил взаимодействия означает, что в выражение для потенциальной энергии взаимодействия U входят члены, содержащие смещение ξ в степени, большей чем вторая.

Зависимость потенциальной энергии от расстояния между атомами r показана на рис. 5.8.1, *б*. Энергия U возрастает при сближении атомов быстрее, чем по параболическому закону (пунктир), а при их удалении друг от друга — медленнее. Такой характер отклонения $U(\xi)$ описывается поправкой, пропорциональной ξ^3

$$U(\xi) = \frac{\beta_1 \xi^2}{2} - \frac{A\xi^3}{3}, \tag{5.8.2}$$

($A > 0$ — коэффициент ангармонизма).

В результате нелинейности сил взаимодействия по ξ силовые постоянные в решётке и частоты колебаний атомов зависят от их амплитуды, а следовательно, и от температуры. Ангармонизм колебаний определяет фонон-фононное взаимодействие, тепловое расширение тела, зависимость упругих постоянных от давления и температуры.

5.8.2. Механизм фонон-фононного рассеяния. Механизм фонон-фононного рассеяния заключается в следующем. Рассмотрим бегущую звуковую волну с волновым вектором $\mathbf{q}$. Волна создаёт в кристалле области сжатия и разряжения. В результате ангармоничности колебаний (нелинейности сил взаимодействия между атомами) коэффициент сжимаемости решётки зависит от объёма. Поэтому волна нарушает однородность среды: её можно рассматривать как движущуюся дифракционную решётку, образованную чередующимися областями с различной сжимаемостью (показателем преломления), на которой рассеиваются другие волны. Таким образом, рассеяние фононов является следствием интерференции звуковых волн, вызванной нелинейностью сил связи в решётке.

В процессе взаимодействия волны обмениваются энергией: две волны могут породить третью более высокой частоты, одна волна может распасться на две с более низкими частотами; две волны могут перейти в две с другими частотами и волновыми векторами и тому подобное. Этот процесс может быть описан как рассеяние фононов друг на друге. В результате взаимодействия двух фононов с частотами ω_1 и ω_2 возникает третий фонон с частотой ω_3, равной $\omega_1 + \omega_2$. Возникновение третьего фонона происходит в соответствии с законами сохранения энергии и импульса. Трёхфононные процессы связаны с кубическими членами в выражении для потенциальной энергии (5.8.1). Члены со степенями выше третьей определяют четырёхфононные и более сложные процессы рассеяния.

Переход от картины невзаимодействующих звуковых волн («гармонических» фононов) в гармоническом приближении к картине взаимодействующих звуковых волн в реальном кристалле требует введения «ангармонических» фононов. Взаимодействие фононов, в результате которого возникает передача энергии от одного фонона к другому, возможно только в том случае, когда частотный спектр каждого фонона становится непрерывным в некоторой области частот вблизи основной частоты ω_i. В гармоническом приближении частотный спектр фонона описывается дельта-функцией аргумента $\omega - \omega_i$. Возможность передачи энергии от одного фонона к другому определяется перекрытием между собой областей размытия спектра различных фононов, как это схематически показано на рис. 5.8.2. Чем больше степень ангармоничности колебаний, тем сильнее перекрываются эти области, тем эффективнее происходит процесс взаимодействия между фононами и тем быстрее устанавливается тепловое равновесие в твёрдом теле. При этом надо иметь в виду, что в действительности возможность рассеяния фононов друг на друге определяется не только степенью перекрытия их спектров, но и правилами отбора, которые существенно ограничивают взаимодействие в системе фононов.

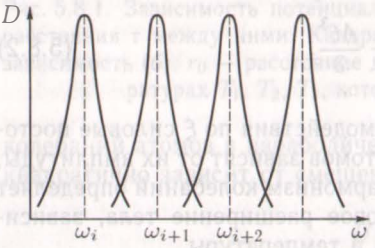


Рис. 5.8.2. Перекрытие спектров различных фононов

Поскольку степень ангармонизма колебаний атомов в решётке мала, особенно в области низких температур, где и применима фононная модель, удобно сохранить представление о практически идеальном газе фононов, приписывая каждому фонону некоторое эффективное сечение рассеяния. Таким образом, если невзаимодействующие гармонические фононы представляют собой идеальный газ квазичастиц бесконечно малых размеров, то ангармонические фононы можно рассматривать как слабо неидеальный газ квазичастиц конечных размеров.

Коэффициент $\mu_{\text{ф}-\text{ф}}$ фонон-фононного рассеяния для такой модели по аналогии с коэффициентом $\mu = \pi r_0^2 n$ рассеяния частиц с радиусом r_0 в идеальном газе с концентрацией n имеет вид

$$\mu_{\text{ф}-\text{ф}} = \pi A^2 n_{\text{ф}}, \tag{5.8.3}$$

где $n_{\text{ф}}$ — плотность фононов, πA^2 — эффективное рассеяние фононов, определяемое коэффициентом ангармонизма. Длина свободного пробега фононов $l_{\text{ф}}$ обратно пропорциональна $\mu_{\text{ф}-\text{ф}}$. При понижении температуры $l_{\text{ф}}$ возрастает вследствие сильного уменьшения $n_{\text{ф}}$ (эффект «вымораживания» фононов).

5.8.3. Нормальное рассеяние и процессы переброса. Все процессы взаимодействия фононов можно разделить на две группы: *нор-*

мальные процессы (N-процессы) *рассеяния*, в которых сохраняется абсолютное значение волнового вектора фононов

$$\mathbf{q} + \mathbf{q}' = \mathbf{q}'', \tag{5.8.4}$$

и *процессы переброса* (U-процессы, от немецкого слова Umklapp — переброс), в которых волновой вектор фонона $\mathbf{q}''$ изменяется на вектор обратной решётки $\mathbf{g}$ (см. (3.6.4))

$$\mathbf{q} + \mathbf{q}' = \mathbf{q}'' + \mathbf{g}. \tag{5.8.5}$$

Процессы переброса описывают ситуацию, при которой вектор, равный сумме векторов взаимодействующих фононов, выходит за пределы зоны Бриллюэна и попадает, таким образом, в соседнюю эквивалентную по набору волновых векторов зону. При этом выполняется условие (5.8.5), которое означает, что при взаимодействии фононов с волновыми векторами $\mathbf{q}$ и $\mathbf{q}'$ возникает фонон с волновым вектором $\mathbf{q}'' = \mathbf{q} + \mathbf{q}' - \mathbf{g}$, т. е. изменение волнового вектора $\mathbf{q}$ на относительно малую величину $\mathbf{q}'$ приводит к появлению фонона с резко отличным по направлению и величине вектором $\mathbf{q}''$ (рис. 5.8.3).

U-процессы можно рассматривать как рассеяние, сопровождающееся брэгговским отражением звуковой волны от решётки. При этом импульс фонона передаётся центру масс решётки. Заметим, что при N-процессах суммарный импульс всех фононов не изменяется, а происходит лишь перераспределение энергии в фононной системе. Принципиальное отличие U-процессов заключается в том, что каждый из них приводит к изменению общего импульса фононной системы. Однако в состоянии равновесия вероятности процессов с изменением импульса на величину $\mathbf{g}$ и $-\mathbf{g}$ одинаковы, так что в равновесных условиях в результате U-процессов общий импульс фононной системы также не изменяется.

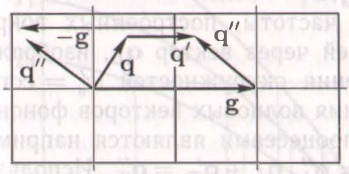


Рис. 5.8.3. Схематическое изображение процесса переброса фонона из одной зоны Бриллюэна в другую

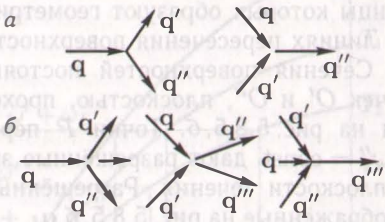


Рис. 5.8.4. Возможные трёхфононные (*а*) и четырёхфононные (*б*) процессы

При рассеянии фононов наиболее вероятны трёхфононные процессы. Менее вероятны четырёхфононные процессы, ещё менее вероятны пятифононные процессы. Возможные трёх- и четырёхфононные процес-

сы показаны на рис. 5.8.4, *а* и *б* соответственно. Поляризация фононов при рассеянии может изменяться.

5.8.4. Трёхфононные процессы. Рассмотрим подробнее трёхфононные N-процессы. Начнём с простейшей изотропной модели. Вероятность таких процессов определяется законами сохранения импульса и энергии

$$\mathbf{q}_s + \mathbf{q}'_s = \mathbf{q}''_s, \quad \omega_s + \omega'_s = \omega''_s. \tag{5.8.6}$$

Индекс s означает одно из значений L, T_1, T_2 (продольные и два типа поперечных фононов).

Зададим некоторое определённое значение вектора $\mathbf{q}_s = \mathbf{q}_L$ с энергией $\hbar\omega_s = \hbar\omega_L$ и посмотрим, какие требования накладываются на вектор $\mathbf{q}'_s$, соответствующий фонону с энергией $\hbar\omega'_s$, и вектор $\mathbf{q}''_s$, соответствующий фонону с энергией $\hbar\omega''_s$. Энергии $\hbar\omega'_s$ соответствует множество векторов $\mathbf{q}'_s$, концы которых расположены на трёх поверхностях постоянной частоты ω_L, ω_{T_1}, $\omega_{T_2} = \mathrm{const}$ (для изотропной модели — на сферах): для одной ветви продольных (L) и двух ветвей поперечных (T_1 и T_2) фононов. Аналогично энергия $\hbar\omega''_s$ определяет три поверхности постоянной частоты, которые задают все возможные значения векторов $\mathbf{q}''_L$, $\mathbf{q}''_{T_1}$ и $\mathbf{q}''_{T_2}$ продольных и поперечных фононов с энергией $\hbar\omega''_s$.

Из всего множества векторов $\mathbf{q}'_s$ и $\mathbf{q}''_s$ закону сохранения импульса удовлетворяют только те векторы, которые образуют с вектором $\mathbf{q}_s$ замкнутый треугольник как это показано на рис. 5.8.5, *а*. Для того, чтобы найти эти векторы, поместим начало системы координат, в которой построены поверхности $\omega'_s = \mathrm{const}$, в точку O', а начало системы координат, где построены поверхности $\omega''_s = \mathrm{const}$ в точку O'' (рис. 5.8.5, *б*). Концы векторов $\mathbf{q}'_s$ расположены на одной из поверхностей $\omega'_s = \mathrm{const}$, а концы векторов q''_s — на одной из поверхностей $\omega''_s = \mathrm{const}$. В то же время, в соответствии с законом сохранения импульса они должны сходиться в общей точке P. Этому требованию удовлетворяют векторы, концы которых образуют геометрическое место точек, расположенных на линиях пересечения поверхностей $\omega'_s, \omega''_s = \mathrm{const}$.

Сечения поверхностей постоянной частоты, построенных вокруг точек O' и O'', плоскостью, проходящей через вектор $\mathbf{q}_L$, изображены на рис. 5.8.5, *б*. Точки P пересечения окуружностей $\omega'_s = \mathrm{const}$ и $\omega''_s = \mathrm{const}$ дают разрешённые значения волновых векторов фононов в плоскости сечения. Разрешёнными процессами являются например изображённые на рис. 5.8.5, *б* $\mathbf{q}_L + \mathbf{q}'_{T_1} = \mathbf{q}''_L$, $\mathbf{q}_L + \mathbf{q}'_{T_2} = \mathbf{q}''_{T_1}$. Используя диаграмму, приведённую на рис. 5.8.6, легко проанализировать, как будут меняться правила отбора, если изменять параметры взаимодействующих фононов. Например, если, не изменяя энергии фононов, уменьшить скорость v_T поперечных фононов ветви T_1 (при этом уменьшается наклон кривой T_1 и точка $\mathbf{q}'_{T_1}$ смещается по оси абсцисс вправо, сначала приближаясь, а затем удаляясь от точки $\mathbf{q}''_L$), то, как только расстояние $|\mathbf{q}'_{\mathbf{T}_1} - \mathbf{q}''_L|$ превысит $\mathbf{q}_L$, процессы рассеяния типа $\mathbf{q}_L + \mathbf{q}'_{T_1} = \mathbf{q}''_L$ станут невозможны. Если же увеличить скорость V_T, то

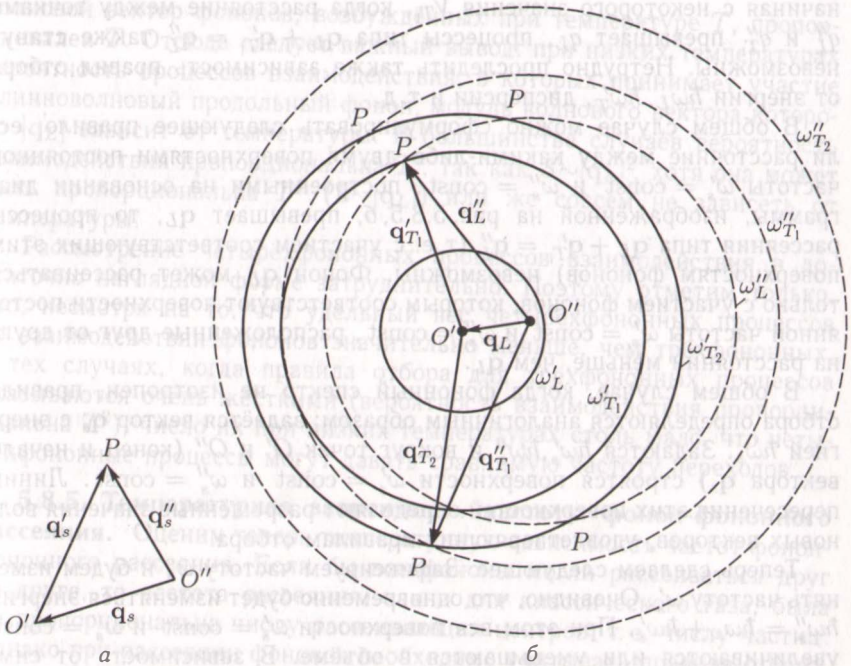


Рис. 5.8.5. Схема трёхфононного процесса (*а*). Возможные трёхфононные процессы (*б*) в простейшей модели поверхностей постоянной частоты в виде сфер $\omega'_s = \text{const}$ и $\omega''_s = \text{const}$

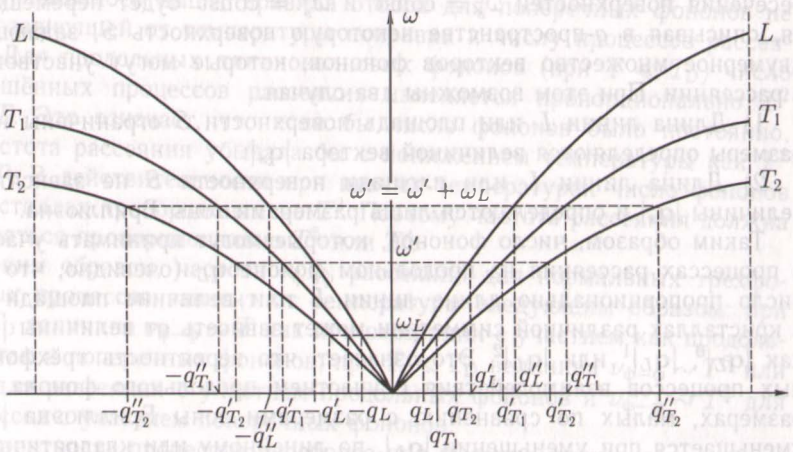


Рис. 5.8.6. Зависимость частот продольных и поперечных фононов с учётом дисперсии от волнового числа

начиная с некоторого значения V_{T_1}, когда расстояние между точками q''_L и q''_{T_1} превышает q_L, процессы типа $\mathbf{q}_L + \mathbf{q}'_{T_1} = \mathbf{q}''_L$ также станут невозможны. Нетрудно проследить также зависимость правил отбора от энергии $\hbar\omega_L, \hbar\omega'_T$, дисперсии и т. д.

В общем случае можно сформулировать следующее правило: если расстояние между какими-либо двумя поверхностями постоянной частоты $\omega'_s = \text{const}$ и $\omega''_s = \text{const}$, построенными на основании диаграммы, изображённой на рис. 5.8.5, *б*, превышает $\mathbf{q}_L$, то процессы рассеяния типа $\mathbf{q}_L + \mathbf{q}'_{T_1} = \mathbf{q}''_L$ (т. е. с участием соответствующих этим поверхностям фононов) невозможны. Фонон $\mathbf{q}_L$ может рассеиваться только с участием фононов, которым соответствуют поверхности постоянной частоты $\omega'_s = \text{const}$ и $\omega''_s = \text{const}$, расположенные друг от друга на расстоянии меньше, чем $\mathbf{q}_L$.

В общем случае, когда фононный спектр не изотропен, правила отбора определяются аналогичным образом: задаётся вектор $\mathbf{q}_s$ с энергией $\hbar\omega_s$. Задаются $\hbar\omega'_s, \hbar\omega''_s$ и вокруг точек O' и O'' (конец и начало вектора $\mathbf{q}_s$) строятся поверхности $\omega'_s = \text{const}$ и $\omega''_s = \text{const}$. Линии пересечения этих поверхностей определяют разрешённые значения волновых векторов, удовлетворяющих правилам отбора.

Теперь сделаем следующее. Зафиксируем частоту ω_s и будем изменять частоту ω'_s. Очевидно, что одновременно будет изменяться энергия $\hbar\omega''_s = \hbar\omega_s + \hbar\omega'_s$. При этом все поверхности $\omega'_s = \text{const}$ и $\omega''_s = \text{const}$ увеличиваются или уменьшаются в объёме. В зависимости от симметрии кристаллической решётки, определяющей форму поверхностей постоянной частоты и зоны Бриллюэна, геометрическое место точек P, определяющее разрешённые значения волновых векторов, может или сохранять одномерность (оставаться линией), или же линия L пересечения поверхностей $\omega'_s = \text{const}$ и $\omega''_s = \text{const}$ будет перемещаться, описывая в q-пространстве некоторую поверхность S, задающую двумерное множество векторов фононов, которые могут участвовать в рассеянии. При этом возможны два случая.

1) Длина линии L или площадь поверхности S ограничены и их размеры определяются величиной вектора $|\mathbf{q}_s|$.

2) Длина линии L или площади поверхности S не зависят от величины $|\mathbf{q}_s|$ и определяются лишь размерами зоны Бриллюэна.

Таким образом. число фононов, которые могут принимать участие в процессах рассеяния на продольном фононе $\mathbf{q}_L$ (очевидно, что это число пропорционально длине линии L или величине площади S), в кристаллах различной симметрии может зависеть от величины $|\mathbf{q}_L|$, как $|\mathbf{q}_L|^0$, $|\mathbf{q}_L|^1$ или $|\mathbf{q}_L|^2$. Это означает, что вероятность трёхфононных процессов взаимодействия с участием продольного фонона при размерах, малых по сравнению с размерами зоны Бриллюэна $|\mathbf{q}_L|$, уменьшается при уменьшении $|\mathbf{q}_L|$, по линейному или квадратичному закону или же вообще не зависит от величины $|\mathbf{q}_L|$. Поскольку при температуре T возбуждаются в основном фононы с энергией $\hbar\omega_s < k_\text{B}T$ (при малых $|\mathbf{q}_L|$ частота $\omega_s = v_s q_s$ и $q_s = \hbar\omega_s/\hbar v_\text{зв} \approx k_\text{B}T/\hbar v_\text{зв}$), то

волновой вектор фононов, возбуждённых при температуре T, пропорционален T. Отсюда следует важный вывод: при низких температурах вероятность процессов взаимодействия, в которых принимает участие длинноволновый продольный фонон, модуль волнового вектора которого $|\mathbf{q}_L|$ зависит от температуры. В большинстве случаев вероятность взаимодействия пропорциональна T^2, так как $S \sim |\mathbf{q}_L|^2$, хотя она может быть пропорциональна T^1 ($L \sim |\mathbf{q}_L|$) или же совсем не зависеть от температуры.

Рассмотрение четырёхфононных процессов взаимодействия в достаточно наглядной форме затруднительно. Поэтому отметим только, что, несмотря на то, что удельный вес четырёхфононных процессов во взаимодействии фононов значительно меньше, чем трёхфононных, в тех случаях, когда правила отбора для трёхфононных процессов оказываются очень жёсткими (вероятность взаимодействия пропорциональна T^2), число их при низких температурах столь мало, что четырёхфононные процессы могут давать сравнимую частоту переходов.

5.8.5. Температурная зависимость частоты фонон-фононного рассеяния. Оценим теперь температурную зависимость частот фонон-фононного рассеяния. Если бы все фононы могли рассеиваться друг на друге, то частота рассеяния, как и для классического газа, была бы пропорциональна числу рассеивающих центров, т. е. числу частиц. Однако при рассеянии фононов необходимо учитывать правила отбора, которые ограничивают вероятность рассеяния.

Число фононов при высоких температурах ($T > T_{\mathrm{D}}$) пропорционально T, при низких ($T \ll T_{\mathrm{D}}$) это число пропорционально T для одномерных систем, T^2 — для двумерных систем и T^3 — для трёхмерных. Как указывалось выше, правила отбора для поперечных фононов не дают зависящей от температуры поправки к числу процессов рассеяния. Для продольных длинноволновых фононов (при $T \ll T_{\mathrm{D}}$) число разрешённых процессов рассеяния изменяется пропорционально T^2 или T. Это означает, что если бы число фононов было постоянно, то частота рассеяния убывала бы с понижением температуры как T^2 или T. В действительности при низких температурах число фононов в кристаллах пропорционально T^3. Поэтому частота рассеяния должна изменяться пропорционально T^5 или T^4.

Таким образом, частота $\nu_{\text{ф}-\text{ф}}$ рассеяния для нормальных трёхфононных процессов зависит от температуры следующим образом: при $T > T_{\mathrm{D}}$ величина $\nu_{\text{ф}-\text{ф}} \sim T$ как при рассеянии с участием как продольных, так и поперечных фононов; при $T \ll T_{\mathrm{D}}$ величина $\nu_{\text{ф}-\text{ф}} \sim T^5$ или $\sim T^4$ для рассеяния с участием продольных фононов и $\nu_{\text{ф}-\text{ф}} \sim T^3$ для процессов с участием поперечных фононов.

Вероятность процессов переброса при высоких температурах такая же как и N-процессов: при больших $\mathbf{q}$ и $\mathbf{q}'$ равновероятно, что их сумма даёт вектор, расположенный внутри зоны Бриллюэна или же выходящий за её пределы. Поэтому вероятность процессов переброса

при $T > T_{\mathrm{D}}$ с участием продольных и поперечных фононов пропорциональна T, т. е. частота рассеяния с перебросом

$$\nu^{U}_{\text{ф}-\text{ф}} \sim \frac{1}{\tau^{U}_{\text{ф}-\text{ф}}} \sim T. \tag{5.8.7}$$

При понижении температуры число фононов с векторами $\mathbf{q}_s$ и $\mathbf{q}'_s$ уменьшается. Для низких температур, т. е. температур, при которых тепловая энергия фононов $k_{\mathrm{B}}T$ много меньше энергии фононов $\hbar\omega_s$ и $\hbar\omega'_s$, число фононов в каждой моде колебаний с волновыми векторами $\mathbf{q}_s$ и $\mathbf{q}'_s$ равно соответственно

$$n(\mathbf{q}_s) \approx \exp\left(-\frac{\hbar\omega_s}{k_{\mathrm{B}}T}\right), \quad n(\mathbf{q}'_s) \approx \exp\left(-\frac{\hbar\omega'_s}{k_{\mathrm{B}}T}\right). \tag{5.8.8}$$

Частота процессов переброса пропорциональна произведению вероятностей чисел заполнения

$$\nu^{U}_{\text{ф}-\text{ф}} \sim n(\mathbf{q}_s)n(\mathbf{q}'_s) \sim \exp\frac{-\hbar\omega_s - \hbar\omega'_s}{k_{\mathrm{B}}T}. \tag{5.8.9}$$

Учитывая закон сохранения энергии

$$\hbar\omega_s + \hbar\omega'_s = \hbar\omega''_s, \tag{5.8.10}$$

находим

$$\nu^{U}_{\text{ф}-\text{ф}} \sim \frac{1}{\tau^{U}_{\text{ф}-\text{ф}}} \sim \exp\left(-\frac{\hbar\omega''_s}{k_{\mathrm{B}}T}\right). \tag{5.8.11}$$

Вектор $\mathbf{q}''_s$ находится из соотношения

$$\mathbf{q}_s + \mathbf{q}'_s = \mathbf{q}''_s + \mathbf{g} \tag{5.8.12}$$

($\mathbf{g}$ — вектор обратной решётки, см. 1.3.14). Чтобы процессы переброса были возможны (см. рис. 5.8.3), сумма векторов $|\mathbf{q} + \mathbf{q}'|$ должна превышать $|\mathbf{g}/2|$. Поэтому вектор $\mathbf{q}''$ также должен иметь величину порядка $|\mathbf{g}/2|$. Фонону с вектором $\mathbf{g}/2$ соответствует предельная частота, которую можно определить через температуру Дебая: $\omega_{\max} \sim k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{D}}/\hbar$. Следовательно, $\hbar\omega''_s \sim \hbar\omega_{\max} \sim k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{D}}$ или $\hbar\omega''_s \sim \alpha k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{D}}$, где α — коэффициент порядка единицы. Подставляя это выражение в формулу (5.8.10) получаем

$$\nu^{U}_{\text{ф}-\text{ф}} \sim \frac{1}{\tau^{U}_{\text{ф}-\text{ф}}} \sim \exp\left(-\frac{\alpha T_{\mathrm{D}}}{T}\right). \tag{5.8.13}$$

Более точный расчёт даёт предэкспоненциальный множитель, так что

$$\nu^{U}_{\text{фф}} \sim T^{\xi} \exp\left(-\frac{\alpha T_{\mathrm{D}}}{T}\right), \tag{5.8.14}$$

где $1 \leqslant \xi \leqslant 3$.

§ 5.9. Теплоёмкость решётки

5.9.1. Энергия тепловых колебаний решётки. Тепловая энергия $\bar{U}^{\text{III}}$ трёхмерной решётки при температуре T является суммой средних энергий $E_q^{\text{ср}}$ (см. 5.5.9) фононных мод с энергиями фононов $\hbar\omega_q$ при среднем числе возбуждённых с этой энергией фононов $n_q^{\text{ср}}$, определяемом формулой (5.5.7). Число фононных мод с частотой ω_q, расположенных в интервале частот $d\omega$ равняется $D(\omega)\,d\omega$. Для определения тепловой энергии решётки суммирование по энергиям фононных мод можно заменить на интегрирование. В результате получаем

$$\bar{U}^{\text{III}} = \int\limits_0^\infty \frac{\hbar\omega}{\exp\dfrac{\hbar\omega}{k_{\text{B}}T} - 1}\, D(\omega)\, d\omega. \qquad (5.9.1)$$

К сожалению, даже для простых трёхмерных структур функцию спектральной плоскости фононов очень трудно получить в аналитическом виде. Поэтому вычисление энергии колебаний решётки по формуле (5.9.1) может быть проведено лишь для конкретных моделей, в которых делаются определённые предложения о характере функции $D(\omega)$, т.е. реальный вид плотности состояний аппроксимируется более простыми зависимостями $D(\omega)$. Наиболее широко используется модель Дебая, которая будет рассмотрена ниже.

Однако характер зависимости средней тепловой энергии решётки $\bar{U}^{\text{III}}$ от температуры при $T \ll T_{\text{D}}$ и $T > T_{\text{D}}$ можно получить без особых предположений. При $T \ll T_{\text{D}}$ оптические фононы не возбуждаются (их энергия порядка Θ_{D}) и основной вклад в энергию дают только низкочастотные акустические фононы, для которых поверхности постоянной частоты замкнуты в области малых $|\mathbf{q}|$ (в области линейности закона дисперсии эти поверхности изменяются с частотой, оставаясь подобными самим себе). Поэтому можно считать, что объём, ограниченный поверхностями постоянной частоты $\omega_q = \omega_q(\mathbf{q})$, в этой области $\mathbf{q}$ изменяется пропорционально $|\mathbf{q}|^3$. В области линейности закона дисперсии ($\omega_q \sim |\mathbf{q}|$) при температуре T возбуждаются в основном фононы с частотами $\omega_q(\mathbf{q}) \leqslant k_{\text{B}}T/\hbar$. Объём этой поверхности изменяется пропорционально q^3 и, следовательно, $\omega_q \sim T^3$. Плотность состояний волновых векторов в зоне Бриллюэна постоянна, вследствие чего число возбуждённых мод при температуре T изменяется также пропорционально T^3.

Средняя энергия возбуждения каждой моды q колебаний с частотой $\omega_q < k_{\text{B}}T/\hbar$ равна $k_{\text{B}}T$ (см. 5.5.11). Общая тепловая энергия возбуждённых фононных мод $\bar{U}^{\text{III}} \sim (k_{\text{B}}T)T^3 \sim T^4$.

При $T > T_{\text{D}}$ число мод акустических фононов не зависит от температуры и равно полному числу $3N$ состояний в зоне Бриллюэна. При изменении температуры энергия каждой моды изменяется пропорцио-

нально T. Общая энергия акустических фононов в этом случае имеет порядок $\overline{U}^{\text{III}} \sim 3Nk_{\text{B}}T$.

Если в спектре присутствуют оптические моды колебаний, то при температурах порядка T_{D} они могут давать заметный вклад в энергию тепловых колебаний решётки. Однако частоты оптических колебаний, как указывалось, обычно выше предельной частоты $\omega^{\text{пред}}$ акустических колебаний и, следовательно, превышают $k_{\text{B}}T_{\text{D}}/\hbar$. Поэтому число возбуждённых мод с частотой $\omega_i^{\text{опт}}$ оптических колебаний при $T \sim T_{\text{D}}$ экспоненциально зависит от температуры. Средняя энергия каждой моды оптических колебаний выражается формулой (5.5.9). Средняя энергия возбуждённых мод оптических колебаний в каждой ветви спектра экспоненциально зависит от температуры.

5.9.2. Теория теплоёмкости Дебая. Модель Дебая позволяет рассчитывать энергию тепловых колебаний и теплоёмкость C решётки в предположении, что спектральная плотность фононов имеет вид, изображённый на рис. 5.3.6 штрих-пунктирной линией, т. е. описывается формулой (5.3.18). Подставим $D(\omega)$ (5.3.18) в формулу (5.9.1) и получим тепловую энергию решётки в модели Дебая

$$\overline{U}_{\text{D}}^{\text{III}} = \frac{\hbar V}{2\pi^2 V_{\text{зв}}^3} \int\limits_0^{\overline{\omega}^{\text{пред}}} \frac{\omega^3\, d\omega}{\exp\left(\dfrac{\hbar\omega}{k_{\text{B}}T}\right) - 1}. \tag{5.9.2}$$

Заменим $\hbar\omega/(k_{\text{B}}T)$ на x:

$$\overline{U}_{\text{D}}^{\text{III}} = \frac{3Vk_{\text{B}}^4T^4}{2\pi^2\hbar^3V_{\text{зв}}^3} \int\limits_0^{x_m} \frac{x^3\, dx}{e^x - 1}, \tag{5.9.3}$$

где $x_m = \hbar\overline{\omega}^{\text{пред}}/(k_{\text{B}}T)$ и $\overline{\omega}^{\text{пред}}$ определяется формулой (5.5.19).

Выражение (5.9.3) носит название *интерполяционной формулы Дебая* и даёт возможность в рамках модели Дебая рассчитать $\overline{U}_{\text{D}}^{\text{III}}$ при различных температурах T. Формулу (5.9.3) можно преобразовать, введя температуру Дебая $T_{\text{D}} = \Theta_{\text{D}}/k_{\text{B}} = \hbar\overline{\omega}^{\text{пред}}/k_{\text{B}}$ и используя выражение (5.5.19) для $\overline{\omega}^{\text{пред}}$, к следующему виду:

$$\overline{U}_{\text{D}}^{\text{III}} = 9k_{\text{B}}N\left(\frac{T}{T_{\text{D}}}\right)^3 T \int\limits_0^{T_{\text{D}}/T} \frac{x^3\, dx}{e^x - 1}\, dx. \tag{5.9.4}$$

При $T \ll T_{\text{D}}$ верхний предел интегрирования можно устремить к бесконечности, так что

$$\overline{U}_{\text{D}}^{\text{III}} = 9k_{\text{B}}NT\left(\frac{T}{T_{\text{D}}}\right)^3 \int\limits_0^{\infty} \frac{x^3\, dx}{e^x - 1}. \tag{5.9.5}$$

Интеграл $\int\limits_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x-1} = 6\zeta(4) = \pi^4/15$, где $\zeta(z)$ — дзета функция Римана. Таким образом, при $T \ll T_D$ получаем

$$\bar{U}_D^{III} = 3\pi^4 \frac{k_B N T^4}{5T_D^3}. \tag{5.9.6}$$

Отсюда следует, что *теплоёмкость* C_D^{III} *трёхмерной решётки* в модели Дебая в области низких температур

$$C_D^{III} = \frac{\partial \bar{U}_D^{III}}{\partial T} = \frac{12\pi^4 k_B N}{5}\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \approx 234 k_B N \left(\frac{T}{T_D}\right)^3. \tag{5.9.7}$$

Выражение (5.9.7) носит название *закона Дебая* и численно хорошо согласуется с экспериментальными данными для решёточной теплоёмкости большинства твёрдых тел при температурах $T < 0{,}1T_D$. Численный коэффициент в законе Дебая естественно зависит от способа введения температуры Дебая T_D.

В области высоких температур $T > T_D$ переменная x интегрирования в (5.9.3) меньше единицы во всём интервале от 0 до x_m. В этом случае экспоненту под знаком интеграла можно разложить в ряд $e^x = 1 + x + x^2 + \ldots$ и ограничиться первыми двумя членами. При $T > T_D$ получаем

$$\bar{U}_D^{III} = 3k_B N T, \tag{5.9.8}$$

$$C_D^{III} = \frac{\partial \bar{U}_D^{III}}{\partial T} = 3k_B N. \tag{5.9.9}$$

Постоянное значение теплоёмкости решётки при высоких температурах соответствует известному *закону Дюлонга–Пти* для величины теплоёмкости при постоянном объёме C_v, справедливому для большинства простых тел. Дифференцируя (5.9.4) по T, можно получить так называемую *интерполяционную формулу для теплоёмкости* во всём интервале температур

$$C_D^{III} = \frac{\partial U_D^{III}}{\partial T} = 9k_B N T \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int\limits_0^{T_D/T} \frac{x^3\,dx}{e^x-1}\,dx. \tag{5.9.10}$$

Эта формула удовлетворительно описывает зависимость теплоёмкости от температуры у многих металлов (в частности, у Al и Cu) во всей области температур до температуры плавления.

5.9.3. Теплоёмкость двумерной решётки. Из предыдущего параграфа ясно, что в двумерных (плоских) решётках число возбуждённых мод изменяется пропорционально T^2 и тепловая энергия $\bar{U}^{II} \sim T^3$. Для одномерных цепочек $\bar{U}^{I} \sim T^2$.

Аналогичным способом можно получить *интерполяционную формулу Дебая* и для двумерной решётки:

$$\bar{U}_{\mathrm{D}}^{\mathrm{II}} = 4k_{\mathrm{B}}NT\left(\frac{T}{T_{\mathrm{D}}}\right)^2 T \int\limits_0^{T_{\mathrm{D}}/T} \frac{x^2\,dx}{e^x - 1}\,dx, \tag{5.9.11}$$

где

$$T_{\mathrm{D}} = \frac{\hbar\omega^{\text{пред}}}{k_{\mathrm{B}}} = \hbar V_{\text{зв}}(4\pi N/S)^{1/2}. \tag{5.9.12}$$

При высоких температурах $T > T_{\mathrm{D}}$ формула (5.9.11) переходит в $\bar{U}_{\mathrm{D}}^{\mathrm{II}} = 2k_{\mathrm{B}}NT$, откуда следует закон Дюлонга–Пти для двумерной решётки

$$C_{\mathrm{D}}^{\mathrm{II}} = 2k_{\mathrm{B}}N. \tag{5.9.13}$$

При низких температурах $T \ll T_{\mathrm{D}}$ выражение (5.9.11) переходит в

$$\bar{U}_{\mathrm{D}}^{\mathrm{II}} = 8\zeta(3)k_{\mathrm{B}}NT\left(\frac{T}{T_{\mathrm{D}}}\right)^2 \approx 9{,}6k_{\mathrm{B}}NT\left(\frac{T}{T_{\mathrm{D}}}\right)^2. \tag{5.9.14}$$

Отсюда

$$C_{\mathrm{D}}^{\mathrm{II}} = 24\zeta(3)k_{\mathrm{B}}N\left(\frac{T}{T_{\mathrm{D}}}\right)^2 \approx 28{,}8k_{\mathrm{B}}N\left(\frac{T}{T_{\mathrm{D}}}\right)^2. \tag{5.9.15}$$

При использовании формулы Дебая необходимо иметь ввиду, что сделанные при её выводе предположения весьма далеки от реальности. Поэтому нельзя ожидать, что интерполяционная формула будет хорошо согласовываться с экспериментальными данными в широком интервале температур. Даже наоборот — хорошее согласие её в некоторых случаях с экспериментом является удивительным. Однако, если в формулу (5.9.1) вместо дебаевской плотности состояний подставить истинный вид функции $D(\omega)$ то вычисленные значения теплоёмкости должны весьма точно описывать экпериментальные данные, так как по своей структуре формула (5.9.1) является точной.

§ 5.10. Теплопроводность решётки

Градиент температуры ∇T в твёрдом теле создаёт поток тепла $\mathbf{h}$ ($\mathbf{h}$ — вектор, величина которого равна потоку тепла через единичное сечение, перпендикулярное $\mathbf{h}$), пропорциональный градиенту температуры. В изотропном теле направления векторов ∇T и $\mathbf{h}$ совпадают и связь между ними даётся соотношением

$$\mathbf{h} = -\chi\nabla T, \tag{5.10.1}$$

где χ — коэффициент теплопроводности. Теплопроводность в твёрдом теле осуществляется как свободными электронами (например в металлах), так и фононами. Вклады в теплопроводность электронов и фоно-

нов аддитивны. В этом параграфе будет рассмотрена фононная составляющая теплопроводности, которая является основной в диэлектриках.

Общее представление о температурной зависимости *фононной теплопроводности* проще всего получить, используя наглядную кинетическую модель, основанную на решении уравнения Больцмана для идеального газа квазичастиц в приближении времени релаксации. Согласно этой модели коэффициент теплопроводности такого газа χ равен

$$\chi = \frac{1}{3} C \overline{V} l, \tag{5.10.2}$$

где C — теплоёмкость, отнесённая к единице объёма, $\overline{V}$ — средняя скорость квазичастиц, $l = \overline{V}\tau$ — длина свободного пробега квазичастиц, τ — время релаксации (промежуток времени между двумя актами рассеяния частиц друг на друге). Применим эту формулу к фононному газу. Теплоёмкость фононного газа — это теплоёмкость решётки, которая была рассмотрена ранее, $\overline{V}$ — средняя групповая скорость фононов, равная в области линейности закона дисперсии скорости звука $\omega/k = V_{\text{зв}}$. Тогда формулу (5.10.2) можно переписать в виде

$$\chi_{\text{ф}} = c_{\text{реш}} V_{\text{зв}} l_{\text{ф}} = c_{\text{реш}} V_{\text{зв}}^2 \tau_{\text{ф}}. \tag{5.10.3}$$

Существует несколько механизмов рассеяния фононов, каждый из которых характеризуется своим временем релаксации $\tau_{\text{ф}i}$. Обратная величина $(\tau_{\text{ф}i})^{-1}$ определяет частоту рассеяния, соответствующую времени $\tau_{\text{ф}i}$. Если существует несколько каналов рассеяния, то аддитивными величинами являются не $\tau_{\text{ф}i}$, а частоты $\nu_{\text{ф}i}$. Будем рассматривать *тепловое сопротивление*

$$W_{\text{ф}} = \frac{1}{\chi_{\text{ф}}} = \frac{1}{C_{\text{реш}} \overline{V}_{\text{зв}}^2 \tau_{\text{ф}}} = \frac{\nu_{\text{ф}}}{C_{\text{реш}} \overline{V}_{\text{зв}}^2}, \tag{5.10.4}$$

где

$$\nu_{\text{ф}} = \sum_i \nu_{\text{ф}i} = \nu_{\text{фф}} + \nu_{\text{фд}} + \nu_{\text{фг}}. \tag{5.10.5}$$

Основными механизмами рассеяния фононов являются фонон-фононное рассеяние с частотой $\nu_{\text{фф}}$, рассеяние фононов на электронах (характерно для металлов и здесь рассматриваться не будет), рассеяние фононов на дефектах с частотой $\nu_{\text{фд}}$ и рассеяние фононов на границах кристалла с частотой $\nu_{\text{фг}}$.

5.10.1. Вклад нормальных процессов рассеяния в теплопроводность. Тепловой поток — это направленное движение фононов. Поэтому под рассеянием при фонон-фононном взаимодействии следует понимать такой процесс, при котором фонон (или фононы) после соударения выбывает из этого потока, т. е. резко изменяет направление своего движения (импульса). Взаимодействия, при которых импульс изменяется незначительно, не приводят к рассеянию в этом смысле, т. е. не являются релаксационными. Поскольку тепловая энергия переносится в направлении групповой скорости фононов, N-процессы

не приводят к рассеянию: в наиболее эффективных трёхфононных процессах (см. п. 5.8.5) направление переноса энергии модой $\mathbf{q}_s''$ совпадает с направлением, в котором переносится энергия модами $\mathbf{q}_s + \mathbf{q}_s'$ (рис. 5.10.1, *а*). Это легко показать более строго для изотропной модели без дисперсии. Рассмотрим N-процесс, в котором в результате

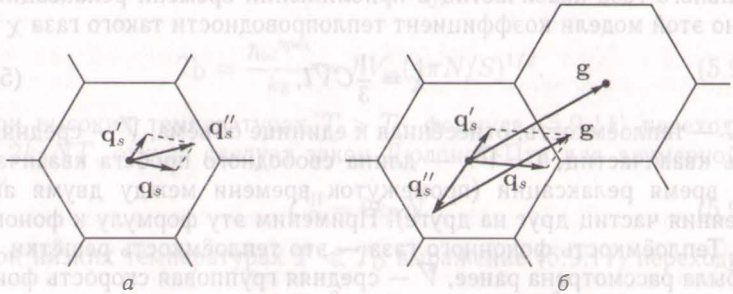


Рис. 5.10.1. N-процессы (*а*) и U-процессы при трёхфононном взаимодействии (*б*)

взаимодействия двух фононов рождается третий: $\mathbf{q} + \mathbf{q}_s' = \mathbf{q}_s''$. Для рассматриваемой модели $\omega_s = v_{\text{зв}} q_s$, $\omega_s' = v_{\text{зв}} q_s'$, $\omega_s'' = v_{\text{зв}} q_s''$. Энергия, переносимая фононами $\mathbf{q}_s$ и $\mathbf{q}_s'$ до взаимодействия, равна

$$\hbar\omega_s v_{\text{зв}} + \hbar\omega_s' v_{\text{зв}} = \hbar v_{\text{зв}}^2 (\mathbf{q}_s + \mathbf{q}_s'). \tag{5.10.6}$$

После взаимодействия фонон с волновым вектором $\mathbf{q}_s''$ несёт энергию

$$\hbar v_{\text{зв}}^2 \mathbf{q}_s'' = \hbar v_{\text{зв}}^2 (\mathbf{q}_s + \mathbf{q}_s'), \tag{5.10.7}$$

совпадающую с (5.10.6). В N-процессах сумма векторов $\mathbf{q}_s + \mathbf{q}_s' - \mathbf{q}_s''$ всегда равна нулю. Более строгое рассмотрение влияния N-процессов на тепловое сопротивление даёт тот же результат.

Тепловое сопротивление при фонон-фононном механизме теплопереноса определяется исключительно процессами переброса (U-процессами). При U-процессе $\mathbf{q}_s + \mathbf{q}_s' = \mathbf{q}_s'' + \mathbf{g}$ (см. 5.8.11). Сумма векторов $\mathbf{q}_s + \mathbf{q}_s' - \mathbf{q}_s''$ не равна нулю, и, следовательно, каждый U-процесс приводит к рассеянию энергии (см. рис. 5.10.1, *б*). Из рис. 5.10.1, *б* видно, что направление переноса энергии при U-процессе кардинально изменяется, т. е. вклад фононов $\mathbf{q}_s$ и $\mathbf{q}_s'$ в тепловой поток исчезает после U-процесса. Таким образом, в формуле (5.10.5) в $\nu_{\text{фф}}$ следует учитывать только частоту $\nu_{\text{фф}}^U$ U-процессов рассеяния.

При высоких температурах $\nu_{\text{фф}}^U \sim T$ и тогда $W_{\text{ф}} \sim T$. При уменьшении температуры ниже T_{D} вероятность U-процессов уменьшается, так как при низких температурах в переносе тепла участвуют в основном длинноволновые фононы с малыми $\mathbf{q}$. Число возбуждённых высокочастотных фононов с волновыми векторами порядка вектора обратной решётки $\mathbf{g}$, соответствующих температуре $T \sim T_{\text{D}}$, падает при уменьше-

нии температуры экспоненциально. Это приводит к экспоненциальному уменьшению частоты $\nu_{\text{фф}}^{U}$ рассеяния.

Однако, связанное с этим эффектом экспоненциальное уменьшение $W_{\text{ф}}$ принципиально можно наблюдать лишь у диэлектрических кристаллов, так как у металлов рост фононной теплопроводности ограничивается рассеянием фононов на электронах.

5.10.2. Рассеяние фононов на точечных дефектах. Рассмотрим теперь рассеяние фононов на точечных дефектах, которое, в основном, определяет низкотемпературную зависимость электронной составляющей теплопроводности. Под точечным подразумевается дефект, размеры которого имеют порядок межатомного расстояния a в кристалле. Длина волны возбуждённых высокочастотных фононов зависит от температуры и увеличивается при её понижении. При $T \sim T_{\text{D}}$ длина волны фононов минимальна и равна $2a(k_{\text{B}}T_{\text{D}} \approx \hbar\omega_{\max} \sim \hbar v_{\text{зв}}/(2a))$. При температуре T энергия характерных фононов $k_{\text{B}}T \sim \hbar V_{\text{зв}}/\lambda_{\text{ф}}$. Отсюда следует, что длина волны характерных фононов при температуре T равна aT_{D}/T и при низких температурах достигает сотен межатомных расстояний. Большая длина волны делает низкотемпературное рассеяние фононов на точечных дефектах малоэффективным. При высоких температурах оно также даёт малый вклад в тепловое сопротивление, если число дефектов мало по сравнению с числом атомов в решётке (числом фононных состояний). Поэтому вкладом $\nu_{\text{фд}}$ в рассеяние фононов (см. 5.10.5) можно пренебречь.

5.10.3. Рассеяние фононов на границах кристалла. Остаётся рассмотреть рассеяние фононов на границах кристалла (или кристаллитов в поликристалле). Уменьшение частоты рассеяния фононов при понижении температуры приводит к увеличению длины $l_{\text{ф}}$ их свободного пробега, в результате чего при достаточно низких температурах величина $l_{\text{ф}}$ достигает размеров кристалла или кристаллитов. При этом взаимодействие фононов с поверхностью кристалла становится определяющим.

Характер рассеяния фононов на границах кристалла зависит от отношения размеров шероховатостей поверхности и длины волны фононов, которая, как указывалось ранее, возрастает при понижении температуры. Поскольку точный расчёт взаимодействия фононов с поверхностью весьма сложен, рассмотрим предельный случай абсолютно шероховатой поверхности, на которой фононы рассеиваются диффузно. В этом случае частота рассеяния на границах образца, равная $\nu_{\text{фг}} = 1/\tau_{\text{фг}} = v_{\text{зв}}/d$ (d — размер образца), не зависит от температуры при $l_{\text{ф}} > d$ и мала при $l_{\text{ф}} \ll d$.

Таким образом, в области высоких температур частотами рассеяния $\nu_{\text{фд}}$ и $\nu_{\text{фг}}$ можно пренебречь. Учитывая, что в этой области теплоёмкость c не зависит от температуры, а частота $\nu_{\text{фф}}$ изменяется

пропорционально T, находим, что при $T \geqslant T_D$

$$W_ф \sim \frac{1}{v_{зв}^2} \sim T, \tag{5.10.8}$$

и коэффициент теплопроводности $\chi_ф \sim T^{-1}$.

При понижении температуры характер рассеяния фононов изменяется. Частота фонон-фононного рассеяния для процессов переброса определяется формулой (5.8.13). Пренебрегая по-прежнему слагаемыми $\nu_{фд}$ и $\nu_{фг}$ в (5.10.5) и учитывая, что при $T < T_D$ теплоёмкость решётки зависит от температуры, $c_{реш} = c(T)$, из (5.10.4) получаем

$$W_ф \sim \frac{1}{c(T)v_{зв}^2} T^{\xi} \exp\left(-\frac{\alpha T_D}{T}\right). \tag{5.10.9}$$

Пока теплоёмкость слабо изменяется при понижении температуры, $W_ф$ уменьшается, и решёточная теплопроводность увеличивается. При температурах $T \ll T_D$ зависимость теплоёмкости решётки от температуры становится кубической ($C \sim T^3$), частота $\nu_{фф}$ быстро уменьшается и начинает доминировать рассеяние на границах.

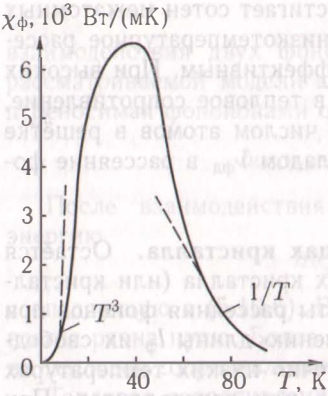


Рис. 5.10.2. Зависимость теплопроводности искусственного сапфира от температуры

Таким образом, $\chi_ф$ сначала (при $T > T_D$) возрастает при понижении температуры приблизительно как T^{-1}, затем скорость возрастания величины $\chi_ф$ увеличивается за счёт экспоненциально быстрого вымерзания U-процессов, дающих вклад в фонон-фононное рассеяние. После этого рост $\chi_ф$ замедляется, $\chi_ф$ достигает насыщения, и фононная теплопроводность начинает уменьшаться. При дальнейшем понижении температуры, когда длина свободного пробега фононов становится сравнимой с размерами кристалла или кристаллитов, $\chi_ф$ определяется частотой рассеяния $\nu_{фг}$. Независимость длины свободного пробега фононов от температуры приводит к тому, что $\chi_ф$ начинает убывать пропорционально T^3 при дальнейшем понижении температуры. Для иллюстрации на рис. 5.10.2 приведена температурная зависимость теплопроводности сапфира.

§ 5.11. Поверхностные фононы

Поверхностные фононы — кванты энергии особого вида упругих волн, поверхностных акустических волн, распространяющихся вдоль свободной поверхности твёрдых тел или вдоль границы твёрдых тел с другими средами и затухающих при удалении от границы вглубь

твёрдого тела. Поверхностные акустические волны бывают двух типов: с вертикальной поляризацией, у которых вектор смещения частиц среды расположен в вертикальной плоскости, перпендикулярной к граничной поверхности (*волны Рэлея*), и с горизонтальной поляризацией, у которых вектор смещения частиц параллелен граничной поверхности и перпендикулярен направлению распространения волны (*волны Лява*). Волны Лява распространяются на границе твёрдого полупространства с твёрдым слоем и не будут здесь рассматриваться. Волны Рэлея распространяются вдоль границы твёрдого тела с вакуумом или достаточно разреженной средой. В плоской волне Рэлея в одном изотропном упругом полупространстве имеются две компоненты смещения, одна из которых направлена вдоль направления распространения волны (ось x) и другая — перпендикулярно свободной границе по оси z.

Рассмотрим плоскую поверхность твёрдого тела (рис. 5.11.1), расположенную в плоскости xy. Координату z направим перпендикулярно поверхности. Внутри тела $z < 0$. Волновое уравнение для смещения ξ элемента среды имеет вид

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} - V^2 \Delta \xi = 0. \qquad (5.11.1)$$

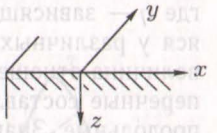


Рис. 5.11.1. Плоская поверхность xy, ось z направлена внутрь кристалла

Здесь ξ — какая-либо из компонент векторов смещения: в плоскости поверхности $\xi_\parallel$ или перпендикулярно ей $\xi_\perp$, а V — соответствующие им скорости $V_\parallel$ или $V_\perp$. Граничные условия предполагают отсутствие напряжений на поверхности $z = 0$ и возмущений в глубине твёрдого тела.

Будем искать решение в виде плоской монохроматической волны, распространяющейся вдоль оси x и затухающей при удалении от поверхности

$$\xi = Ae^{i(\omega t - kx)} e^{\alpha z}. \qquad (5.11.2)$$

Подставляя (5.11.2) в (5.11.1) находим выражение для коэффициента затухания

$$\alpha = \sqrt{k^2 - \omega^2/V^2}. \qquad (5.11.3)$$

Так как $z < 0$, затухающий волне соответствует знак «+» перед корнем (α). Истинный вектор смещения $\boldsymbol{\xi}$ в волне является суммой векторов $\boldsymbol{\xi}_\parallel$ и $\boldsymbol{\xi}_\perp$, компоненты каждого из которых удовлетворяет уравнению (5.11.1) с соответствующими скоростями $V_\parallel$ или $V_\perp$.

Для волн, распространяющихся в объёме кристалла, уравнение (5.11.1) разделяется на три, описывающих три независимо распространяющихся волны (одну продольную и две поперечные). В случае же поверхностной волны разделение уравнения (5.11.1) на три независимых уравнения из-за наличия границы кристалла становится невозможным.

В поверхностной волне вектор $\boldsymbol{\xi}$ является линейной комбинацией векторов $\boldsymbol{\xi}_\parallel$ и $\boldsymbol{\xi}_\perp$, которые теперь следует рассматривать как векто-

ры, определяющие направление вектора $\boldsymbol{\xi}$, а не векторы смещения в продольных и поперечных волнах. Используя граничные условия для граничной поверхности $z = 0$

$$\frac{\partial \xi_x}{\partial z} + \frac{\partial \xi_z}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial \xi_y}{\partial z} + \frac{\partial \xi_z}{\partial y} = 0, \quad \lambda\Delta + 2\mu\frac{\partial \xi_z}{\partial z} = 0, \tag{5.11.4}$$

(здесь λ — модуль всестороннего сжатия, μ — модуль сдвига, Δ — объёмное расширение), можно показать, что компонента смещения $\xi_y = 0$, откуда следует, что вектор $\boldsymbol{\xi}$ расположен в плоскости, проведённой через направление распространения волны (вектор $\mathbf{k}$) перпендикулярно к поверхности кристалла.

Отношение величин $\xi_\perp^{\max}$ и $\xi_\parallel^{\max}$ (амплитуд поперечной и продольной составляющих вектора $\boldsymbol{\xi}$) равно

$$\frac{\xi_\perp^{\max}}{\xi_\parallel^{\max}} = -\frac{2-\eta^2}{2\sqrt{1-\eta^2}}, \tag{5.11.5}$$

где η — зависящая от коэффициента Пуассона величина, изменяющаяся у различных веществ в пределах от 0,87 до 0,95. Соответственно величина отношения (5.11.4) изменяется в пределах от 1,25 до 1,7. Поперечные составляющие смещения в поверхностной волне превышают продольные. Знак минус в (5.11.5) соответствует $\xi_\perp < 0$.

Движение частиц среды в поверхностной акустической волне происходит по эллипсам, большая полуось которых перпендикулярна поверхности, а малая — параллельна направлению распространения волны. Таким образом, поверхностные волны нельзя отнести ни к поперечным ни к продольным. Скорость распространения поверхностных волн $V_{\text{пов}}$ определяется скоростью объёмных поперечных волн $V_\perp^{\text{об}}$ и значением η для данного кристалла $V_{\text{пов}} = V_\perp^{\text{об}}\eta$. Так как $\eta < 1$, то скорость $V_{\text{пов}}$ поверхностных волн несколько меньше скорости поперечных объёмных волн.

Для малых k частота волны $\omega_{\text{пов}}$ связана линейно с волновым числом k:

$$\omega_{\text{пов}} = V_\perp^{\text{об}}\eta k = V_{\text{пов}}^{\text{об}} k \tag{5.11.6}$$

как у обычных звуковых волн. Толщина поверхностного слоя, в котором распространяется поверхностная волна, определяется длиной волны. На расстоянии в одну длину волны от поверхности плотность энергии в волне составляет приблизительно 0,05 её плотности у поверхности. Однако, во всех случаях, поверхностный слой можно рассматривать как двумерную систему, для которой зона Бриллюэна является плоской. Например, для квадратной решётки с периодом a зона Бриллюэна представляет собой квадрат со стороной $2\pi/a$.

Поверхностные волны могут распространяться в поверхностном слое в любых направлениях (для каждого направления существует только одна поверхностная волна), хотя их скорость вообще говоря зависит от направления распространения. Спектр поверхностных волн определяет спектр *поверхностных фононов*. Закон дисперсии поверх-

ностных фононов аналогичен закону дисперсии квазипоперечных акустических фононов. При приближении k к границам зоны Бриллюэна скорость фононов уменьшается. В результате гибридного характера поверхностных фононов их скорость на границе зоны может быть отличной от нуля.

Плотность состояний поверхностных фононов при малых значениях k, когда линии постоянной частоты являются окружностями, определяется формулой

$$D_{\text{пов}}(\omega) = \frac{S\omega}{2\pi V_{\text{пов}}^2}, \tag{5.11.7}$$

т. е. линейно зависит от частоты фононов.

Для простейшей модели изотропного кристалла, у которого плоская зона Бриллюэна есть окружность ($k_{\text{пов}}^{\text{пред}}$, $\omega_{\text{пов}}^{\text{пред}}$ одни и те же во всех направлениях), без учёта дисперсии, функция $D_{\text{пов}}(\omega)$ изображена на рис. 5.11.2 штриховой линией *1*. Для реальной зоны Бриллюэна с учётом различных значений $k_{\text{пов}}^{\text{пред}}$ и частоты $\omega_{\text{пов}}^{\text{пред}}$, заключённых в интервале частот от $\omega_{\min}^{\text{пред}}$ до $\omega_{\max}^{\text{пред}}$, зависимость $D_{\text{пов}}(\omega)$ изображена штрихпунктирной линией *2*. Из-за дисперсии скорость возрастания плотности состояний увеличивается при приближении линии постоянной частоты к границе зоны Бриллюэна. В то же время, при учёте дисперсии, уменьшается значение предельных частот для всех направлений волнового вектора ($\omega_{\max}^{\text{пред}} \to \omega_{\max}^{*}$, $\omega_{\min}^{\text{пред}} \to \omega_{\min}^{*}$). Это приводит к деформации кривой *2*, которая переходит в кривую *3*. Очевидно, что при этом $\int D_{\text{пов}}(\omega)\,d\omega$ не изменяется вследствие условия нормировки $\int D_{\text{пов}}(\omega)\,d\omega = N^{\text{пов}}$, где $N^{\text{пов}}$ — общее число поверхностных мод. Это число определяет число различных, с разными значениями волновых векторов $\mathbf{k}$, поверхностных волн. Напомним, что специфика поверхностных волн заключается в том, что каждому значению $\mathbf{k}$ соответствует только одна поверхностная волна.

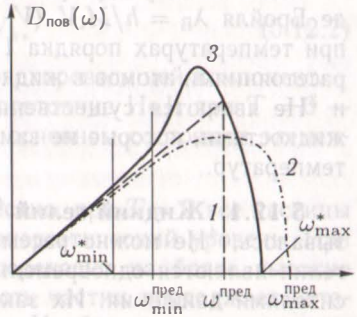


Рис. 5.11.2. Спектральная плотность поверхностных фононов для зоны Бриллюэна в виде окружности (*1*, штриховая линия); для реальной зоны Бриллюэна с различными $\omega^{\text{пред}}$ в интервале $\omega_{\min}^{\text{пред}} < \omega^{\text{пред}} < \omega_{\max}^{\text{пред}}$ (*2*, штрих-пунктир) и для реальной зоны Бриллюэна с учётом дисперсии (*3*, сплошная кривая)

Плотность поверхностных фононов существенно меньше по сравнению с плотностью объёмных акустических фононов. Поэтому поверхностные фононы не дают заметного вклада в термодинамические характеристики кристалла, определяющие его тепловую энергию, теплоёмкость и тому подобное. Однако, они играют важную роль при рассмотрении процессов рассеяния электронов на поверхности металлов.

§ 5.12. Фононы и ротоны в жидком гелии

Атомы гелия существуют в двух стабильных изотопных состояниях — ^{4}He и ^{3}He с массами 4 и 3 в атомных единицах. Электронные оболочки имеют структуру $1s^2$. Атомы гелия имеют малый радиус и очень малый дипольный момент. Поэтому ван-дер-ваальсовское взаимодействие между атомами очень мало и газообразный гелий является практически идеальным газом с очень низкой температурой конденсации. Температура кипения жидкого гелия ^{4}He при атмосферном давлении равна 4,2 К, ^{3}He — 3,34 К.

Ядерный спин у ^{4}He равен нулю, так что атомы ^{4}He образуют соответственно бозе-газ и бозе-жидкость. Спин ядра у ^{3}He равен 1/2 и атомы ^{3}He являются фермионами и подчиняются статистике Ферми–Дирака, так же как электроны.

В результате малости массы M_i (индексом $i = 4$ или $i = 3$ будем обозначать массу двух разных изотопов) атомов гелия их длина волны де Бройля $\lambda_B = h/M_iV$ (V — скорость теплового движения атомов) при температурах порядка 1 К становится сравнимой с межатомными расстояниями атомов в жидкости. Это означает, что жидкий гелий ^{4}He и ^{3}He являются существенно квантовыми объектами — квантовыми жидкостями, которые не замерзают при охлаждении до самых низких температур.

5.12.1. Жидкий гелий ^{4}He. В газообразном состоянии, как указывалось, ^{4}He можно рассматривать как идеальный бозе-газ. Атомы гелия являются одновременно и структурными единицами газа и носителями движения. Их закон дисперсии квадратичен $E = p^2/(2M_i)$. В жидком состоянии закон дисперсии меняется в результате возникновения коллективных мод движения атомов. Здесь следует различать две температурных области: (4,2–2,19) К и (2,19–0) К. В первой области, гелий представляет собой обычную (с точки зрения гидродинамики) жидкость, в которой звуковые волны достаточно быстро затухают. При температуре $T_\lambda = 2{,}19$ К происходит фазовый переход в *сверхтекучее состояние*. При этом на кривой температурной зависимости теплоёмкости возникает λ-образная аномалия (пик теплоёмкости) и поэтому температура 2,19 К получила название λ-точки. Чтобы различить эти области, в первой области гелий принято называть гелий I (He I), в низкотемпературной — гелий II (He II).

Сверхтекучесть гелия II проявляется в том, что он способен без трения (без сопротивления) протекать через узкие каналы. В то же время, если измерять его вязкость по затуханию колебаний погружённых в него дисков, то она оказывается отличной от нуля и уменьшается при понижении температуры. Такое поведение указывает на то, что жидкий He II способен одновременно совершать два различных движения: диссипативное и бездиссипативное. Это свойство He II можно описать, так же как и свойства электронов в сверхпроводниках, так называемой

двухжидкостной моделью. Согласно этой модели рассматриваются две компоненты гелия II — нормальная и сверхтекучая. При этом сразу же следует подчеркнуть, что эти две компоненты физически разделить нельзя. Неправильно считать, что некоторые атомы He II принадлежат к нормальной, а другие к сверхтекучей компоненте, так как все атомы He II одинаковы. Фактически, нормальная компонента представляет собой газ элементарных возбуждений в сверхтекучей жидкости, который характеризуется своей плотностью ρ_n и локальной скоростью V_n. Полная плотность ρ при температуре T является суммой плотности нормальной $\rho_n(T)$ и сверхтекучей $\rho_s(T)$ компонент

$$\rho(T) = \rho_n(T) + \rho_s(T). \tag{5.12.1}$$

При $T \to 0$ $\rho_n(T) \to 0$, $\rho_s(T) \to \rho(T)$. При $T \to T_\lambda$, $\rho_n(T) \to \to \rho(T)$, а $\rho_s(T) \to 0$. Заметим, что при $T < T_\lambda/2$ плотность нормальной компоненты становится пренебрежимо малой по сравнению с полной плотностью жидкости. Соответственно полная плотность потока равна

$$\mathbf{j} = \rho_n \mathbf{V}_n + \rho_s \mathbf{V}_s, \tag{5.12.2}$$

где $\mathbf{V}_n$ и $\mathbf{V}_s$ — скорости нормальной и сверхпроводящей компонент.

Из сказанного следует, что основное состояние He II при $T = 0$ — это полностью сверхтекучая жидкость. В основном состоянии элементарных возбуждений нет.

5.12.2. Фононы и ротоны. Как известно, при $T = 0$ все частицы идеального бозе-газа занимают низший энергетический уровень. При повышении температуры часть частиц переходит на более высокие энергетические уровни, хотя основная часть частиц продолжает оставаться на низшем энергетическом уровне. Наоборот, при достаточно высоких температурах практически все частицы находятся в возбуждённом состоянии и только очень небольшая часть частиц занимает низший уровень. Отсюда следует, что должна существовать некоторая температура T^*, ниже которой в системе макроскопического размера на низшем уровне находится макроскопически большое число частиц, а выше которой практически все частицы находятся на более высоких энергетических уровнях. Это температура называется *температурой бозе-конденсации*.

Заметим, что для неидеального бозе-газа при наличии взаимодействия между частицами конденсация всех частиц на нижнем уровне (при $T = 0$) становится энергетически невыгодной, так как при высокой плотности частиц в одном энергетическом состоянии возрастает потенциальная энергия системы (за счёт сил отталкивания). При этом становится энергетически выгодным переход части частиц на виртуальные уровни с энергией больше нуля. Это приводит, естественно, к возрастанию кинетической энергии системы, но такое возрастание компенсируется уменьшением потенциальной энергии. Возникающее в результате распределение частиц по энергетическим уровням соот-

ветствует минимуму общей энергии системы. Такая ситуация называется «истощением» конденсата (см. гл. 1). Поскольку любая жидкость, в том числе жидкий гелий, может образоваться только при наличии сил взаимодействия между частицами, основное состояние бозе-жидкости всегда является «истощённым». При $T = 0$ гелий II полностью сверхтекуч. Следовательно сверхтекучая компонента содержит и конденсат частиц на низшем уровне, и частицы, заполняющие виртуальные уровни, соответствующие истощению конденсата.

Возбуждённое состояние строится на фоне основного состояния конденсата. При этом, в силу наличия взаимодействия, возбуждённые состояния не являются одночастичными (в отличие от идеального бозе-газа), а являются квантами энергии возбуждённого состояния всей системы частиц как целого.

Для He II температура T^* бозе-конденсации совпадает с температурой λ-точки T_λ, т. е. является температурой, при которой начинается бозе-конденсация в жидком ^{4}He.

Таким образом, по сравнению с идеальным бозе-газом, взаимодействие атомов в жидком гелии проявляется двояким образом: **во-первых**, уменьшается число частиц, конденсирующихся на низший энергетический уровень и, **во-вторых**, меняется природа возбуждённых состояний системы. Они соответствуют не одночастичным состояниям, а элементарным возбуждениям всей жидкости. При небольших отклонениях от основного состояния элементарные возбуждения можно рассматривать как идеальный газ квазичастиц.

Квазичастицы и представляют собой нормальную компоненту в сверхтекучем He II. Поскольку речь идёт о тепловых возбуждениях, естественно использовать аналогию с элементарными возбуждениями в кристаллах — фононами.

Фононы, как кванты энергии звуковых волн, можно ввести лишь в том случае, если звуковые волны слабо затухают. В жидкостях могут существовать только продольные волны. В обычных жидкостях эти волны быстро затухают.

В сверхтекучем He II при $T \to 0$ звуковые волны практически не затухают. При отличных от нуля температурах возникает затухание, но в достаточно широком интервале температур ниже λ-точки затухание остаётся достаточно слабым. Для описания элементарных возбуждений в жидком гелии Л. Д. Ландау предложил закон дисперсии, приведённый на рис. 5.12.1, *а*.

Существование в He II слабозатухающих продольных волн позволяет описывать возбуждённые состояния жидкости спектром продольных акустических фононов. При низких температурах фононов мало и они образуют идеальный бозе-газ с линейным законом дисперсии

$$E = u_l p. \tag{5.12.3}$$

(u_l — скорость продольных звуковых волн, p — импульс фонона, связанный с волновым вектором волны соотношением $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$). При

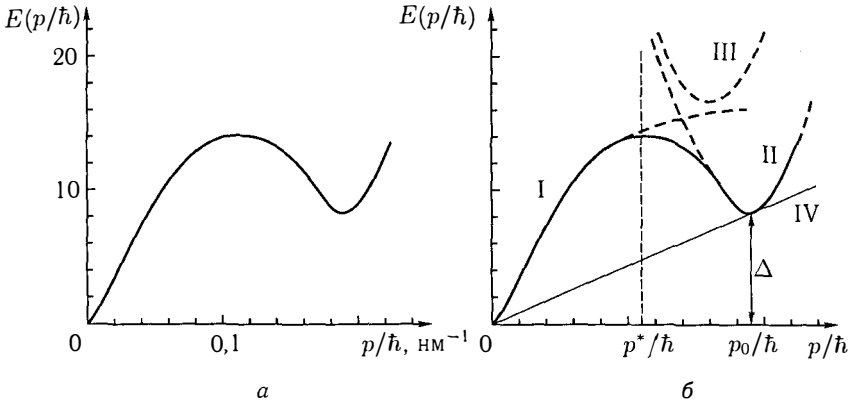


Рис. 5.12.1. Закон дисперсии элементарных возбуждений в жидком гелии: *а*) предложенный Л. Д. Ландау, *б*) модифицированный (Δ — минимальная энергия возбуждения ротонов)

повышении температуры, с одной стороны, увеличивается число длинноволновых фононов, с другой — возбуждаются всё более коротковолновые фононы. При уменьшении длины волны начинают сказываться хаотичность расположения атомов гелия и их тепловое движение, дискретность структуры жидкости, флуктуации плотности.

В результате волны перестают быть гармоническими и это приводит к взаимодействию фононов и уменьшению их времени жизни, связанному с увеличением затухания волн. Кроме того, когда длина звуковых волн приближается к межатомному расстоянию возникает дисперсия (рис. 5.12.1, *б*, кривая I).

При малых p закон дисперсии линеен: $E = v_1 p$ ($v_1 = 239$ м/с). Дисперсия начинается в области длин волн λ порядка удвоенного межатомного расстояния в жидкости (по аналогии с упругими волнами в кристаллах), равного в среднем $2 \cdot (0{,}36)$ нм $= 0{,}72$ нм. Этому значению соответствует величина волнового числа фонона $p^*/\hbar = 2\pi/\lambda \approx \approx 9 \cdot 10^9$ м$^{-1}$. Фононы с бóльшими импульсами, по-видимому, принципиально существовать не могут.

При попытке описать термодинамические свойства He II, используя только спектр фононов, оказалось, что одних фононов недостаточно. Ландау для объяснения экспериментальных значений термодинамических величин жидкого гелия II предположил существование в гелии II возбуждений другого типа, которые были названы *ротонами* (кривая II на рис. 5.12.1, *б*).

Вблизи минимума, расположенного в точке с координатами $p = p_0$, $E = \Delta$, энергия ротонов описывается выражением

$$E = \Delta + \frac{(p - p_0)^2}{2\mu}, \tag{5.12.4}$$

где μ — эффективная масса ротона, Δ — минимальная энергия ротонов.

В опытах по рассеянию нейтронов в жидком гелии получены следующие значения параметров спектра: $\Delta/k_B = 8{,}6$ К, $p_0/\hbar = 1{,}9 \times \times 10^{10}$ м$^{-1}$, $\mu = 0{,}16M_4$. Ротоны, также как и фононы, являются бозе-частицами. Значению импульса $p = p_0$ соответствует длина волны $\lambda \approx \approx (2\pi)/(p_0/\hbar) \approx 2\pi/(1{,}9 \cdot 10^8) \approx 0{,}33$ нм. Это значение близко к величине 0,36 нм среднего расстояния между атомами в жидком гелии. Поэтому ротоны можно, по-видимому, рассматривать как некоторый аналог оптических фононов в кристаллах. Однако, если в кристаллах при оптических колебаниях соседние атомы колеблются в противофазе, то в жидкости возможно образование коротковолновых вихревых структур с квантованной энергией, возникновение которых имеет пороговый характер: минимальная энергия для их возникновения равна Δ.

Обратим внимание на аналогию закона дисперсии ротонов и элементарных возбуждений в сверхпроводниках (см. далее гл. 7), хотя трудно сказать, имеет ли эта аналогия какое либо физическое содержание.

Отметим, что если фононную (I) и ротонную (II) ветви спектра рассматривать как независимые ветви (см. рис. 5.12.1, *б*), то непрерывная кривая с минимумом, которая обычно приводится в литературе, может быть следствием гибридизации этих ветвей. Если это предположение справедливо, то максимум на кривой $E(p)$, описывает спектр гибридных частиц — фононо-ротонов. В литературе они иногда называются *максоны*. Верхняя ветвь III едва ли наблюдаема в результате сильного затухания квазичастиц в этой области длин волн.

Групповая скорость акустических фононов при малых импульсах равна скорости звука в гелии $u_1 = 239$ м/с. При увеличении импульса скорость уменьшается в результате дисперсии. Групповая скорость ротонов $\partial E/\partial p = (p - p_0)/\mu$ равна нулю при $p = p_0$ и линейно увеличивается по модулю при отклонении импульса ротона от значения $p = p_0$. При этом каждому значению энергии $E > \Delta$ соответствуют два одинаковых ротона, движущихся в противоположные стороны. При низких температурах $T < 1{,}7$ К фононов и ротонов мало и они образуют идеальные газы элементарных возбуждений. Вблизи λ-точки возбуждений много и их взаимодействие становится существенным. Время жизни, определяемое их взаимными соударениями, становится малым, а неопределённость энергий — сравнимой с величиной энергии самих возбуждений. Поэтому концепция элементарных возбуждений вблизи λ-точки оказывается непригодной.

5.12.3. Статистика фононов и ротонов. Как частицы с нулевым спином фононы и ротоны подчиняются статистике Бозе–Эйнштейна. Среднее число частиц $n_E^{\text{ср}}$ в состоянии с энергией E определяется

формулой, похожей на (5.5.7),

$$n_E^{\text{ср}} = \frac{1}{e^{(E-\mu^*)/(k_\text{B}T)} - 1}, \tag{5.12.5}$$

где μ^* — химический потенциал системы частиц.

Химический потенциал вырожденного бозе-газа при $T < T_\lambda$ можно считать равным нулю: $\mu^* = 0$. Тогда среднее число фононов с энергией E

$$n_E^{\text{ср}} = \frac{1}{e^{E/(k_\text{B}T)} - 1}. \tag{5.12.6}$$

Поскольку изоэнергетические поверхности фононов и ротонов — сферы (жидкий гелий изотропен), плотность состояний определяется формулой

$$\nu(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{4\pi p^2}{(2\pi\hbar)^3}\frac{dp}{dE}. \tag{5.12.7}$$

Для длинноволновых фононов с линейным законом дисперсии $E = pV_{ph}$ плотность состояний

$$\nu_{ph}(E) = \frac{E^2}{2\pi^2\hbar^3 V_{ph}^3}.$$

Общая концентрация фононов в единице объёма гелия, получаемая суммированием по всем энергетическим состояниям, при температуре T равна

$$N_{ph} = \int\limits_0^\infty \nu_{ph}(E) n_E^{\text{ср}}(E,T)\,dE \sim T^3, \tag{5.12.8}$$

т. е. также, как в кристаллах, пропорциональна температуре в третьей степени.

Свободная энергия фононного газа равна

$$F_{ph} = -k_\text{B}T\int \ln\left(n_E^{\text{ср}} + 1\right) d\tau_p, \tag{5.12.9}$$

где $d\tau_p$ — элемент объёма в пространстве импульсов. Подставляя (5.12.6) в (5.12.9) находим

$$F_{ph} = -\pi^4 k_\text{B}T\frac{N_{ph}}{108} \approx -0{,}9k_\text{B}TN_{ph}. \tag{5.12.10}$$

Энтропия фононов

$$S_{ph} = -\frac{\partial F_{ph}}{\partial T} = \left(\frac{16\pi^5 k_\text{B}}{45}\right)\left(\frac{k_\text{B}T}{2\pi\hbar c}\right)^3 \approx 110\left(\frac{k_\text{B}T}{2\pi\hbar c}\right)^3. \tag{5.12.11}$$

Соответственно, теплоёмкость фононов

$$C_{ph} = T\left(\frac{\partial S_{ph}}{\partial T}\right) = \left(\frac{16\pi^5 k_\text{B}}{15}\right)\left(\frac{k_\text{B}T}{2\pi\hbar c}\right)^3 \approx 326k_\text{B}\left(\frac{k_\text{B}T}{2\pi\hbar c}\right)^3. \tag{5.12.12}$$

Таким образом, фононная теплоёмкость изменяется пропорционально T^3, так же как в трёхмерных одноатомных кристаллах.

Средняя концентрация $n_r^{\text{ср}}$ ротонов с энергией $\Delta + (p - p_0)/(2\mu^*)$ равна

$$n_r^{\text{ср}} = \frac{1}{e^{\frac{1}{k_\text{B}T}\left(\Delta + \frac{(p-p_0)^2}{2\mu^*}\right)} - 1}. \tag{5.12.13}$$

Так как показатель экспоненты в области температур $T < T_\lambda$ много больше единицы, распределение (5.12.13) переходит в распределение Максвелла

$$n_r^{\text{ср}} = \exp\left[-\frac{1}{k_\text{B}T}\left(\Delta + \frac{(p-p_0)^2}{2\mu^*}\right)\right]. \tag{5.12.14}$$

Концентрация ротонов в единице объёма гелия при температуре T

$$N_r = \int\limits_0^\infty \nu_r(E) n_r^{\text{ср}}(E,T)\,dE = \frac{2p_0^2\sqrt{\mu^* k_\text{B}T}\,\exp\left(-\frac{\Delta}{k_\text{B}T}\right)}{(2\pi)^{3/2}\hbar^3}, \tag{5.12.15}$$

где плотность состояний определяется формулой (5.12.7) (энергия и импульс отсчитываются от точек Δ и p_0, соответственно)

Подставляя (5.12.14) в выражение для свободной энергии (5.12.9), находим

$$F_r = -k_\text{B}TN_r. \tag{5.12.16}$$

Дифференцируя соотношение (5.12.16) по температуре находим энтропию ротонного газа

$$S_r = -\frac{\partial F_r}{\partial T} = k_\text{B}N_r\left(\frac{\Delta}{T} + \frac{3}{2}\right). \tag{5.12.17}$$

Отсюда теплоёмкость ротонного газа

$$C_r = T\frac{\partial S_r}{\partial T} = k_\text{B}N_r\left(\frac{\Delta^2}{T^2} + \frac{\Delta}{T} + \frac{3}{4}\right). \tag{5.12.18}$$

Концентрация ротонов N_r экспоненциально зависит от температуры. Поэтому при низких температурах концентрация ротонов экспоненциально мала, а при высоких она превышает концентрацию фононов. При температурах $T < 0{,}6$ К доминируют фононы, при $T > 1$ К — ротоны.

Общие значения энтропии и теплоёмкости единицы объёма сверхтекучего гелия II выражаются соотношениями

$$S = S_r + S_{ph} = k_\text{B}N_r\left(\frac{\Delta}{T} + \frac{3}{2}\right) + \frac{16\pi^5 k_\text{B}}{45}\left(\frac{k_\text{B}T}{2\pi\hbar c}\right)^3, \tag{5.12.19}$$

$$C = C_r + C_{ph} = k_\text{B}N_r\left(\frac{\Delta^2}{T^2} + \frac{\Delta}{T} + \frac{3}{4}\right) + \frac{16\pi^5 k_\text{B}}{15}\left(\frac{k_\text{B}T}{2\pi\hbar c}\right)^3. \tag{5.12.20}$$

5.12.4. О природе сверхтекучести. бозе-конденсат (заметим, что когда говорится о конденсации бозе-частиц, подразумевается конденса-

ция частиц в пространстве импульсов) атомов при $T = 0$ (с точностью до «истощения») представляет собой когерентную систему бозе-частиц с энергией, равной нулю, которую можно описать одной волновой функцией с постоянной фазой ϑ

$$\psi = \psi_0 \exp(i\vartheta). \tag{5.12.21}$$

У движущейся сверхтекучей жидкости энергия равна кинетической энергии потока. Будем считать, что в стационарных условиях движущийся конденсат также можно описать одной волновой функцией (5.12.21), которая теперь зависит от координат. Применяя к функции ψ (**r**) оператор импульса $-i\hbar\nabla$, находим выражение для канонического импульса конденсата

$$\widehat{p}\psi = -i\hbar\nabla\psi = p\psi, \tag{5.12.22}$$

откуда следует, что

$$\mathbf{p} = \hbar\nabla\vartheta(r). \tag{5.12.23}$$

При отсутствии взаимодействия волновые функции частиц совпадают с волновой функцией конденсата. Поэтому канонический импульс **p** можно интерпретировать, как импульс одной частицы сверхтекучей жидкости. Тогда, если скорость сверхтекучей компоненты равна V_s,

$$\mathbf{p} = M_4\mathbf{V}_s \tag{5.12.24}$$

и, используя (5.12.23), находим выражение для *скорости сверхтекучей компоненты*

$$\mathbf{V}_s = \frac{\hbar\nabla\vartheta}{M_4}. \tag{5.12.25}$$

Отметим, что поскольку рассматривается движение частиц не в идеальном газе, а в жидкости, масса M_4, в принципе, может отличаться от массы атома ^{4}He, хотя, для выяснения природы сверхтекучести это обстоятельство не имеет принципиального значения. Важно, что скорость движения атомов (и всего конденсата) определяется градиентом фазы волновой функции. При $\mathbf{V}_s = 0$, $\nabla\vartheta = 0$ и, следовательно, $\vartheta = \text{const}$ у всей системы частиц. Когда же скорость сверхтекучей компоненты отлична от нуля и постоянна, фаза равномерно меняется в направлении $\mathbf{V}_s$.

Однако, когерентности системы недостаточно для существования сверхтекучести. Другим необходимым условием её возникновения являются определённые требования к спектру элементарных возбуждений. Дело заключается в следующем. Нарушение бездиссипативного при $T = 0$, сверхтекучего течения происходит в результате рождения элементарных возбуждений. Если элементарные возбуждения могут иметь сколь угодно малую энергию, то очевидно, что они будут возникать при сколь угодно малой скорости течения. Чтобы они возникали лишь при достижении определённой скорости течения, элементарные возбуждения должны иметь конечную энергию. В этом случае, при

малых скоростях течения, энергия недостаточна для рождения элементарных возбуждений и такое течение будет бездиссипативным. Скорость, при которой возникает диссипация, называется *критической скоростью* V_{sc}.

Для оценки V_{sc} рассмотрим тело с большой массой M, движущееся с постоянной скоростью в сверхтекучей жидкости, находящейся в покое относительно лабораторной системы координат. Критическая скорость V_{sc}, как указывалось, равна минимальному значению $\mathbf{V}$, при котором может возникнуть возбуждение. Предположим, что появляется возбуждение с энергией $E(\mathbf{p})$ и импульсом $\mathbf{p}$. Так как энергия всей системы при этом должна сохраниться, при появлении возбуждения скорость движения тела должна уменьшиться от значения $\mathbf{V}$ до $\mathbf{V}_1$.

Законы сохранения энергии и импульса имеют вид:

$$\frac{M\mathbf{V}^2}{2} = \frac{M\mathbf{V}_1^2}{2} + E(\mathbf{p}), \tag{5.12.26}$$

$$M\mathbf{V} = M\mathbf{V}_1 + \mathbf{p}. \tag{5.12.27}$$

Исключив из уравнений (5.12.26) и (5.12.27) $\mathbf{v}_1$, получим

$$E(\mathbf{p}) - \mathbf{p}\mathbf{V} + \frac{\mathbf{p}^2}{2M} = 0. \tag{5.12.28}$$

Будем считать массу тела настолько большой, чтобы последним членом можно было пренебречь. Тогда

$$pV\cos\varphi = E(p), \tag{5.12.29}$$

где φ — угол между векторами $\mathbf{p}$ и $\mathbf{V}$.

Поскольку $\cos\varphi \leqslant 1$, то для возникновения возбуждений должно выполняться условие

$$V \geqslant \frac{E(p)}{p}. \tag{5.12.30}$$

Таким образом, критическая скорость определяется условием

$$V_{sc} = \left[\frac{E(p)}{p}\right]_{\min} \neq 0. \tag{5.12.31}$$

Сверхтекучесть имеет место только в том случае, если $V_{sc} > 0$. Это условие было впервые получено Ландау и получило название *критерия сверхтекучести Ландау*.

Минимальное значение $E(p)/p \neq 0$ и удовлетворяет уравнению

$$\frac{dE(p)}{dp} = \frac{E(p)}{p}. \tag{5.12.32}$$

Для закона дисперсии элементарных возбуждений в He II (см. рис. 5.12.1) уравнение (5.12.31) имеет два решения. Одно

соответствует началу кривой $E(_p)$, описывающей закон дисперсии фононов

$$\frac{E(p)}{p} = V_{sc} = u_1. \qquad (5.12.33)$$

Это означает, что критическая скорость рождения фононов совпадает со скоростью звука в жидком гелии и равна 239 м/с.

Чтобы найти второе решение уравнения (5.12.31), проведём через начало координат прямую, касательную к ротонному минимуму (кривая IV на рис. 5.12.1, *б*). При этом получаем $V_{sc} \approx \Delta/p_0 \approx 58$ м/с — значение критической скорости рождения ротонов. Для свободных бозе-частиц с квадратичным законом дисперсии $E(p) = p^2/(2M)$ условие $dE(p)/dp = E(p)/p$ выполняется только в начале координат, где $dE(p)/dp = 0$ и соответственно $V_{sc} = 0$. Этот результат означает, что сверхтекучесть невозможна в любой системе, в которой частицы имеют квадратичный закон дисперсии. Таким образом, именно наличие энергетической щели Δ в спектре ротонов и отсутствие каких-либо других тепловых возбуждений под кривой $E = E(\mathbf{p})$ обеспечивают отличие от нуля критической скорости движения сверхтекучего He II.

Однако, следует иметь ввиду, что полученные значения критической скорости на несколько порядков превышают экспериментальные значения. Дело заключается в том, что в He II возможно существование возбуждений другого типа — макроскопических вихрей со значительно более низким порогом возбуждения. При рассмотрении равновесных термодинамических свойств жидкого гелия II статистический вес этих возбуждений пренебрежимо мал, но во всех задачах гидродинамики они оказываются существенными.

§ 5.13. Риплоны

На свободной поверхности He II могут распространяться волны, затухающие в глубине жидкости. Квантам энергии поверхностных волн соответствуют элементарные возбуждения, получившие название *риплоны*.

Согласно критерию сверхтекучести Ландау (см. 5.12.31) при протекании сверхтекучего гелия II по капилляру диссипация энергии возможна путём возникновения элементарного возбуждения с энергией E и импульсом p при скорости потока, превышающей величину E/p. В 1956 г. К. Г. Купер (C. G. Kuper) предположил, что соответствующие возбуждения — это квантованные поверхностные волны. Энергия E риплонов связана с частотой ω обычным выражением $E = \hbar\omega$, а их импульс $\mathbf{p}$ с волновым вектором $\mathbf{k}$ — формулой $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$.

Как известно, поверхностные волны возникают при выведении поверхности жидкости из состояния равновесия. При этом возникают восстанавливающие силы поверхностного натяжения и гравитации. Фазовая скорость комбинированных поверхностных волн, связанных

с гравитацией и поверхностным натяжением, так называемых гравитационно-капиллярных волн, определяется формулой

$$V_p = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{g\lambda}{2\pi} + \frac{2\pi\sigma}{\rho\lambda}} = \sqrt{\frac{g}{k} + \frac{\sigma k}{\rho}}. \qquad (5.13.1)$$

Здесь λ — длина волны, k — волновое число, g — ускорение свободного падения, σ — коэффициент поверхностного натяжения, ρ — плотность жидкого гелия (см. 5.12.1). Из (5.13.1) следует, что при малых k основной вклад в скорость поверхностных волн даёт гравитация, а при больших значениях k — поверхностное натяжение.

Температурная зависимость поверхностного натяжения была вычислена К. Р. Аткинсом (K. R. Atkins):

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{T^{7/3}}{4\pi\hbar^{4/3}} \left(\frac{\rho}{\sigma_0}\right)^{2/3} \Gamma(7/3)\zeta(7/3), \qquad (5.13.2)$$

где σ_0 — поверхностное натяжение при нуле температуры, $\Gamma(x)$ и $\zeta(x)$ — Γ-функция и ζ-функция Римана, соответственно.

Зависимость фазовой скорости гравитационно-капиллярных волн от k приведена на рис. 5.13.1, *а*. При $k \to 0$, $V_p \to \infty$. С ростом k скорость проходит через минимум при значении $k = k^*$ и затем опять

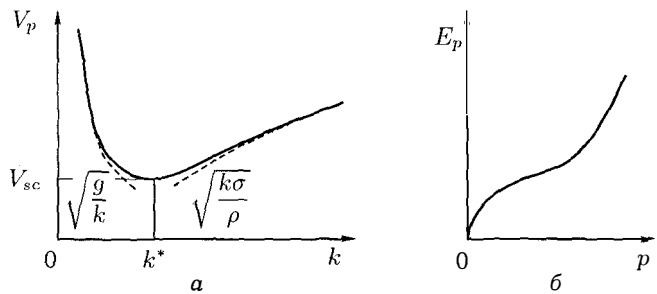


Рис. 5.13.1. *а*) Зависимость фазовой скорости гравитационно-капиллярных волн от волнового числа k, происходит переход от гравитационных волн с $Vp = (g/k)^{1/2}$ к капиллярным с $Vp = (k\sigma/\rho)^{1/2}$; *б*) зависимость энергии E_p риплонов от их импульса p

стремится к бесконечности. Значение k^* можно найти из условия $\partial V_p/\partial k = 0$, что даёт $k^* = \sqrt{g\rho/\sigma}$, откуда находим критическую скорость (минимальное значение скорости, при которой генерируются поверхностные волны)

$$V_{sc} = \left(\frac{4\sigma g}{\rho}\right)^{1/4}. \qquad (5.13.3)$$

При $\lambda = 0{,}3$ см величина скорости V_p принимает минимальное значение, равное приблизительно 10 см/с, которое сравнимо с экспериментальной величиной критической скорости в плёнках сверхтекучего

гелия, равной $V_{sc} \approx 25$ см/с. При $k < k^*$ волны являются гравитационными и распространяются со скоростью $V_p = \sqrt{g/k}$. При $k > k^*$ доминируют силы поверхностного натяжения. Волны, связанные только с этими силами называются *капиллярными*. Скорость капиллярной волны

$$V_p = \sqrt{\frac{k\sigma}{\rho}} = \sqrt{\frac{2\pi\sigma}{\rho\lambda}}\,. \tag{5.13.4}$$

На поверхности гелия II могут возбуждаться поверхностные волны с волновым вектором $k_n = 2\pi n/L$, $n = 0, 1, 2, \ldots, L$ — размеры поверхности. Каждому значению k_n соответствует определённая длина поверхностной волны. Волну с заданным k_n можно рассматривать как квантовый осциллятор с энергией $E_n = \hbar\omega_n(n + 1/2)$, где $\hbar\omega_n$ — энергия рипплона с частотой ω_n. При малых k, когда доминирующий вклад в энергию волны даёт сила тяжести, энергия рипплонов может быть записана в виде (см. 5.13.1)

$$E_{p_n} = \hbar\omega_n \approx \sqrt{\hbar g}\sqrt{p_n}\,, \tag{5.13.5}$$

где $p_n = \hbar k_n$ — импульс рипплона.

При больших k, когда доминирует сила поверхностного натяжения,

$$E_{p_n} = \hbar\omega_n \approx \sqrt{\frac{\sigma}{\hbar\rho}}\, p_n^{3/2}. \tag{5.13.6}$$

Зависимость энергии рипплонов от их импульса иллюстрируется рис. 5.13.1, *б*.

Таким образом, поверхностные элементарные возбуждения в жидком гелии образуют поверхностную нормальную компоненту жидкости, движение которой вдоль поверхности сопровождается переносом массы, энергии и энтропии.

Определим поверхностную плотность $\rho_n^{\text{пов}}$ нормальной компоненты гелия II как коэффициент пропорциональности между импульсом и скоростью движения поверхностных возбуждений как целого. Для оценки величины $\rho_n^{\text{пов}}$ рассмотрим только капиллярные волны (см. 5.13.4), которые дают определяющий вклад в нормальную компоненту на поверхности гелия II. Используя закон дисперсии (5.13.1) и планковскую равновесную функцию распределения по энергии для ripплонов, находим

$$\rho_n^{\text{пов}} = \frac{5T^{5/3}}{18\pi\hbar^2}\left(\frac{\hbar\rho}{\sigma}\right)^{4/3}\Gamma\left(\frac{7}{3}\right)\zeta\left(\frac{7}{3}\right). \tag{5.13.7}$$

Из формулы (5.14.7) следует, что плотность поверхностной нормальной компоненты $\rho_n^{\text{пов}}$ в гелии II пропорциональна $T^{5/3}$. В то же время, плотность объёмной нормальной компоненты пропорциональна T^4. Поэтому при понижении температуры объёмная плотность ρ_n нормальной компоненты убывает значительно быстрее, чем поверхностной. При достаточно низких температурах объёмная нормальная плотность

становится меньше по сравнению с поверхностной. Жидкий гелий II при этих температурах можно рассматривать как чисто сверхтекучий объём жидкости, на поверхности которой имеется плёнка нормальной компоненты, которой соответствует определённая, зависящая от температуры, концентрация рипплонов.

В заключение отметим, что при строгом решении задачи о поверхностных элементарных возбуждениях в сверхтекучем гелии необходимо исходить из двухскоростной гидродинамики, учитывающей движение нормальной и сверхтекучей компонент в He II. Наличие поверхностных элементарных возбуждений приводит к тому, что обычные граничные условия на свободной поверхности, заключающиеся в равенстве нулю объёмных потоков энергии и энтропии через поверхность, становятся неприменимы. В сверхтекучей жидкости эти величины переносятся поверхностными возбуждениями из одного места в другое, так что обычные граничные условия не выполняются. А. Ф. Андреевым найдена полная система уравнений движения поверхности сверхтекучей жидкости, учитывающая наличие поверхностных возбуждений. Из уравнений двухскоростной гидродинамики следует, что поверхностное натяжение и поверхностная нормальная плотность, а, следовательно, и концентрация рипплонов, зависят от разности скоростей движения нормальной V_n и сверхтекучей V_s компонент. Например, точная формула для поверхностного натяжения при малых скоростях движения имеет вид

$$\sigma = \sigma_0 - \rho_n^{\text{пов}} \frac{(V_n - V_s)^2}{2}. \qquad (5.13.8)$$

Здесь σ_0 — поверхностное натяжение в покоящейся жидкости при заданной температуре, а $\rho_n^{\text{пов}}$ определяется формулой (5.13.7). При увеличении разности скоростей $v_n - v_s$ величина поверхностного натяжения уменьшается и, соответственно, изменяются параметры капиллярно-гравитационных волн.

§ 5.14. Жидкий гелий ^{3}He

Как уже указывалось, ядерный спин атомов ^{3}He, в отличие от атомов ^{4}He равен 1/2. Поэтому атомы ^{3}He представляют собой систему фермионов и подчиняются статистике Ферми–Дирака (см. 1.3.10). ^{3}He ожижается при температуре $T = 3{,}2$ K (критическая точка: $T_c = 3{,}3$ K, критическое давление $p = 845$ мм рт. ст). Вплоть до самых низких температур при давлениях ниже 30 кг/см он остаётся жидким в результате слабости взаимодействия и малости массы атомов: длина волны де Бройля, соответствующая движению атомов ^{3}He при низких температурах, превышает межатомные расстояния, т. е. жидкость является квантовой.

В основном состоянии при $T = 0$ все состояния в импульсном пространстве с энергией $E < E_F$ заполнены, при $E > E_F$ — свободны.

Энергия Ферми идеального газа атомов ^{3}He с плотностью атомов n, соответствующей жидкому ^{3}He,

$$E_F = \frac{p_F^2}{2M_3} = (3\pi^2)^{2/3}\frac{\hbar^2}{2M_3}n^{2/3}. \qquad (5.14.1)$$

Здесь $M_3 = 5{,}6 \cdot 10^{-24}$ г — масса атома ^{3}He. Плотность жидкого ^{3}He $\rho = 0{,}08$ г/см^3, так что $n = 0{,}08/5{,}6 \cdot 10^{-24} = 1{,}4 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$; $E_F \approx \approx (3 \cdot 9{,}8)^{2/3} \cdot 10^{-54} \cdot 14^{2/3} \cdot 10^{14}/(2 \cdot 5{,}6 \cdot 10^{-24}) \approx 6$ К. Поскольку энергия вырождения ферми-газа практически совпадает с энергией Ферми, при температурах $T > 6$ К газ атомов ^{3}He невырожден и как обычный газ описывается распределением Больцмана. Однако, при температурах ниже температуры 3,2 К, т. е. в жидком состоянии, ^{3}He представляет собой вырожденную ферми-жидкость. Интересно отметить, что в этом состоянии кинетическая энергия атомов ^{3}He намного превышает энергию их теплового движения $3k_BT/2$. Например, при температуре $\approx$0,01 К кинетическая энергия движения атомов ^{3}He приблизительно на три порядка больше энергии равновесного теплового движения, а скорости движения соответственно на несколько порядков больше скорости теплового движения частиц бозе-жидкости при той же температуре.

Между атомами жидкого ^{3}He действуют силы притяжения Ван дер Ваальса и диполь-дипольного притяжения между магнитными моментами ядер, а также силы отталкивания при сближении атомов, имеющие квантово-механическую обменную природу. Энергия ван-дер-ваальсовского взаимодействия существенно превышает энергию диполь-дипольного взаимодействия, составляющую при минимально возможном расстоянии между атомами 10^{-7} К.

Наличие взаимодействия между атомами приводит к тому, что для описания возбуждённого состояния жидкого ^{3}He следует использовать модель элементарных возбуждений, аналогичную модели элементарных возбуждения в электронной ферми-жидкости.

Будем исходить из основного состояния, когда между областью, заполненной в пространстве импульсов атомами ^{3}He, и окружающим её пространством имеется резкая граница и отсчитывать энергию от энергии этой границы (энергии Ферми).

В такой системе элементарные возбуждения рождаются парами: при переносе атома ^{3}He из какого-либо состояния $\mathbf{p}'$ под поверхностью Ферми в одно из свободных состояний $\mathbf{p}$ над поверхностью появляются сразу два возбуждения — частица с импульсом $\mathbf{p}$ и энергией $E_ч = = p_F(p - p_F)/m_ч$ и античастица с импульсом $-\mathbf{p}'$ и энергией $E_а = = p_F(p_F - p')/m_а$. Спин частицы 1/2, спин античастицы $-1/2$. Эффективная масса частицы $m_ч > 0$, а античастицы $m_а < 0$. Отрицательное значение массы античастицы означает, что её импульс $\mathbf{p}'$ и скорость $\partial E_а/\partial p'$ направлены антипараллельно.

При тепловом возбуждении ($T \neq 0$) энергия элементарных возбуждений $\sim k_BT$. Время их жизни обратно пропорционально вероятности

рассеяния, которая определяется произведением числа возбуждений в область размытия поверхности Ферми на число свободных состояний в этой же области, т.е. величине $(k_{\mathrm{B}}T)^2$. Благодаря этому неопределённость энергии частиц и античастиц, связанная с рассеянием частиц друг на друге, при достаточно низких температурах становится малой по сравнению со средней энергией частиц. Следовательно, такие возбуждения можно рассматривать как квазичастицы с определённой энергией и импульсом и считать, что они образуют идеальный ферми-газ. Частицы отличаются от атомов ^{3}He лишь величиной их массы $m_{\text{ч,а}}$. Взаимодействие между атомами ^{3}He приводит к тому, что масса $m_{\text{ч,а}}$ элементарных возбуждений оказывается почти в три раза больше массы изолированного атома ^{3}He: $m_{\text{ч,а}} = 3{,}08M_3$, а фермиевская скорость частиц $V_{\mathrm{F}} = p/m_{\text{ч,а}} = 0{,}78 \cdot 10^8/3 \cdot 5{,}6 \cdot 10^{-24} \approx 5 \cdot 10^3$ см/с меньше скорости элементарных возбуждений в электронной жидкости в металлах приблизительно на 4 порядка.

5.14.1. Теплоёмкость жидкого ^{3}He. Энергия возбуждённого состояния единицы объёма ^{3}He определяется произведением числа элементарных возбуждений на их энергию. Число элементарных возбуждений по порядку величины равно произведению плотности состояний элементарных возбуждений

$$\nu(E) = \frac{\sqrt{2}\,(M_3)^{3/2}E^{1/2}}{\pi^2\hbar^3} \tag{5.14.2}$$

на ширину теплового размытия границы Ферми распределения $k_{\mathrm{B}}T$.

Энергия элементарных возбуждений в области размытия энергии Ферми также приблизительно равна $k_{\mathrm{B}}T$. Таким образом, внутренняя энергия жидкого ^{3}He при температуре T пропорциональна $\sim\nu(E_{\mathrm{F}})(k_{\mathrm{B}}T)^2$, а его теплоёмкость $C_v = (\partial E/\partial T)_v \sim 2\nu(E_{\mathrm{F}})k_{\mathrm{B}}^2T$. Результаты точного расчёта дают $C_v \approx C_p = jT$, где $j = (\pi^2/3)\nu(E_{\mathrm{F}})(k_{\mathrm{B}}^2)$.

5.14.2. Сверхтекучесть гелия ^{3}He. При сверхнизких температурах ($\approx$ мК) жидкий ^{3}He переходит в сверхтекучее состояние. Обнаружены две сверхтекучие фазы, которые принято обозначать A и B (рис. 5.14.1).

Природа сверхтекучести ^{3}He в некоторой степени аналогична природе сверхпроводимости в металлах (см. далее гл. 7). В основе её лежит неустойчивость ферми-жидкости относительно образования куперовских пар при наличии сколь угодно малых сил притяжения между частицами.

Однако имеются и существенные различия. В металлах притяжение между электронами возникает только в тонком слое на поверхности Ферми в результате поляризации кристаллической решётки. Так как максимально возможное изменение энергии электронов при испускании или поглощении фононов определяется энергией дебаевских фононов $\hbar\omega_{\mathrm{D}}$ (ω_{D} — частота Дебая), то электроны, взаимодействующие с решёткой, расположены в слое на поверхности Ферми толщиной

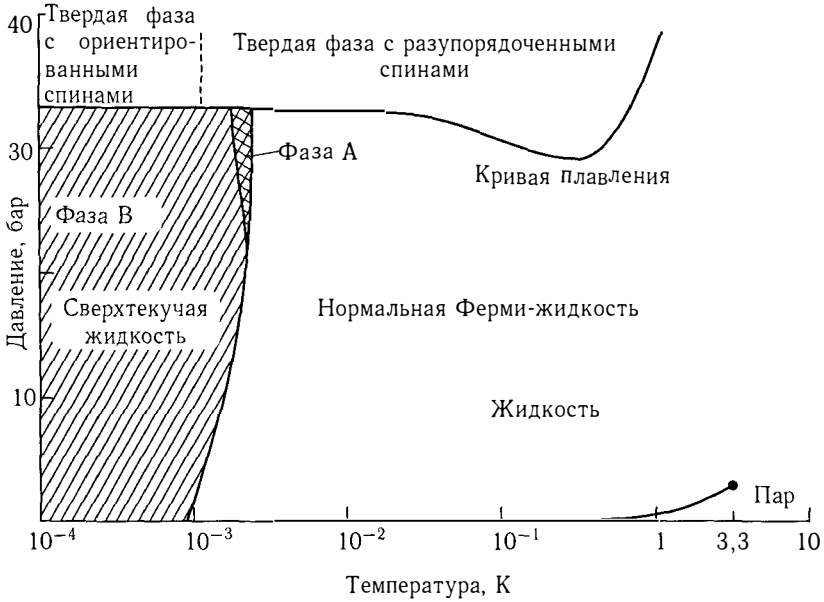


Рис. 5.14.1. Фазовая диаграмма ^{3}He в координатах давление–температура (в логарифмическом масштабе)

$\sim\hbar\omega_D$. Остальные (т. е. основная масса электронов) во взаимодействии с решёткой не участвуют и их состояния при переходе металла в сверхпроводящую фазу не изменяется. В отличие от этого, в жидком ^{3}He силы притяжения обусловлены силами Ван дер Ваальса и магнитного диполь-дипольного притяжения и действуют между всеми атомами гелия в жидкости. Причём в состоянии равновесия эти силы компенсируются обменными силами отталкивания, так что среднее значение сил, действующих на атомы жидкости, равны нулю. Может возникнуть вопрос, почему же тогда образуются пары? Дело заключается в том, что образование в ферми-жидкости связанных двухатомных состояний с отрицательной потенциальной энергией связи, энергетически выгодно, так как приводит к понижению общей энергии системы. Чтобы доминировали силы притяжения, а не обменного отталкивания, расстояние между атомами в паре должно превышать равновесное межатомное расстояние в жидкости. Этому условию отвечают волновые функции пары, амплитуда которой достаточно мала в области малых расстояний между атомами, т. е. волновые функции с отличным от нуля полным моментом количество движения (орбитальным квантовым числом $l \neq 0$). Действительно, экспериментальные данные указывают на то, что в жидком ^{3}He, в обоих фазах А и В, куперовские пары находятся в состояниях p-типа с $l = 1$. Следовательно в ферми-жидкости ^{3}He осуществляется триплетное (р-типа) спаривание в отличие

от синглетного (s-типа) спаривания в электронной ферми-жидкости в металлах. Для пар ^{3}He можно составить только три симметричных спиновых волновых функции, отвечающие трём возможным проекциям спина на ось z: $s = 1,\ 0, -1$. Триплетный характер спаривания объясняет наличие двух различных фаз сверхтекучего ^{3}He.

В фазе A проекция спина на ось z $s_z = 0$; в фазе $B - s_z = \pm 1$. Взаимодействие между магнитными моментами ядер приводит к тому, что в сверхтекучем ^{3}He возникает связь между направлениями спиновых и орбитальных моментов. В фазе A спиновые и орбитальные моменты ориентированы перпендикулярно, в фазе B угол между направлениями оси z и орбитального момента составляет $\approx 104°$.

Переход жидкого ^{3}He в сверхтекучее состояние происходит в результате бозе-эйнштейновской конденсации куперовских пар. Это означает, что в основном состоянии (при $T = 0$ K) все пары находится в одном и том же квантовом состоянии и имеют одинаковую ориентацию спиновых и орбитальных моментов, т. е. образуют когерентную систему частиц.

В такой системе возможен ряд элементарных возбуждений, связанных с различными нарушениями порядка, существующего в основном состоянии. В частности, в сверхтекучем ^{3}He возможно существование спиновых волн и связанных с ними элементарных возбуждений магнонного типа.

Глава 6

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ЭЛЕКТРОННОЙ ФЕРМИ-ЖИДКОСТИ

§ 6.1. Основное состояние ферми-жидкости

6.1.1. Невзаимодействующие электроны в потенциальном ящике. Как уже указывалось, элементарные возбуждения формируются на фоне основного состояния ансамбля частиц. Чтобы было ясно, что представляет собой основное состояние электронной ферми-жидкости, рассмотрим сначала поведение невзаимодействующих электронов (идеального электронного газа) в потенциальном ящике с размерами L_x, L_y, и L_z по трём взаимно перпендикулярным осям.

Каждый электрон в такой модели представляет собой частицы с зарядом $-e$, спином $\hbar/2$, массой m_0, импульсом p и кинетической энергией $E = p^2/(2m_0)$. *Волновая функция свободного электрона* — это плоская волна

$$\psi^0(r) = A\exp(i\mathbf{kr}), \tag{6.1.1}$$

где волновой вектор $\mathbf{k}$ связан с импульсом $\mathbf{p}$ соотношением $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$, A — нормировочный множитель.

Чтобы не рассматривать процессы на границах потенциального ящика, введём циклические граничные условия

$$\psi^0(x,y,z) = \psi^0(x+L_x,y,z) = \psi^0(x,y+L_y,z) = \psi^0(x,y,z+L_z) \tag{6.1.2}$$

и будем считать, что функция $\psi^0(x,y,z)$ определена теперь во всём пространстве.

Подставляя (6.1.1) в (6.1.2), получим

$$\exp(ik_xL_x) = \exp(ik_yL_y) = \exp(ik_zL_z) = 1, \tag{6.1.3}$$

откуда следуют условия для компонент волнового вектора

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L_x}, \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L_y}, \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L_z}, \tag{6.1.4}$$
$$n_x, n_y, n_z = 0, \pm1, \pm2, \ldots$$

Таким образом, следствием ограниченных размеров кристалла является то, что волновой вектор $\mathbf{k}$ и импульс электрона $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ могут принимать только дискретные значения (6.1.4) и их спектр становится квазинепрерывным.

Квазинепрерывность означает, что разность между соседними векторами $\mathbf{p}$, порядка обратных размеров кристалла $2\pi\hbar/L_x$, $2\pi\hbar/L_y$, $2\pi\hbar/L_z$, не только весьма мала по сравнению с величиной самого вектора $|\mathbf{p}|$, но и сравнима с величиной неопределённости значения $|\mathbf{p}|$, вытекающей из соотношения неопределённостей Гейзенберга $\Delta p \Delta x \geqslant \hbar$. Однако квазидискретность волнового вектора, являющаяся следствием условий цикличности, определяет число электронных состояний в кристалле и играет важную роль в формировании структуры основного состояния.

В пространстве волновых векторов на каждое разрешённое состояние приходится объём $(2\pi)^3/(L_xL_yL_z) = (2\pi)^3/V$ (V — объём кристалла). В пространстве импульсов этот объём составляет $(2\pi\hbar)^3/V$.

Согласно принципу Паули, в каждом состоянии могут находиться только два электрона с противоположно направленными спинами. Это обстоятельство приводит к характерному для ферми-газа распределению частиц по энергетическим состояниям. Разрешённые значения энергии электрона легко найти, подставляя в выражение $E = p^2/(2m_0)$ полученные значения волнового вектора (6.1.4)

$$p^2 = \frac{(2\pi\hbar)^2 n_x^2}{L_x^2} + \frac{(2\pi\hbar)^2 n_y^2}{L_y^2} + \frac{(2\pi\hbar)^2 n_z^2}{L_z^2}. \tag{6.1.5}$$

Полагая для простоты $L_x = L_y = L_z = L$, находим

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2}{2m_0}\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2m_0}\frac{n^2}{V^{2/3}}, \tag{6.1.6}$$

где $V = L^3$, $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$.

В состоянии с энергией $E_n = p_n^2/(2m_0)$ (при $p_n \gg 2\pi\hbar/L$) одновременно может находиться только

$$N_{E_n} \cong 2\frac{(2\pi\hbar/L)4\pi p^2}{(2\pi\hbar/L)^3} = \frac{16\pi m_0 E_n V^{2/3}}{(2\pi\hbar)^2} \tag{6.1.7}$$

электронов. Здесь $(2\pi\hbar/L)4\pi p_n^2$ — объём шарового слоя радиуса $|\mathbf{p}_n|$ с толщиной $2\pi\hbar/L$, а $(2\pi\hbar/L)^3$ — элементарный объём, соответствующий одному разрешённому значению импульса $\mathbf{p}_n$. Множитель 2 учитывает то обстоятельство, что в каждом состоянии могут находиться два электрона с противоположно направленными спинами.

6.1.2. Энергия и импульс Ферми. Если в кристалле находится ZN электронов (N — число атомов, Z — их валентность), то они при абсолютном нуле температуры располагаются в пространстве импульсов таким образом, чтобы все низшие энергетические состояния были заполнены. Это означает, что электроны при $T = 0$ K заполняют в p-пространстве сферу, радиус p_F которой определяется из соотно-

шения

$$2V\frac{\frac{4}{3}\pi p_{\mathrm{F}}^3}{(2\pi\hbar)^3} = ZN \tag{6.1.8}$$

и составляет

$$p_{\mathrm{F}} = 2\pi\hbar\left(\frac{3ZN}{8\pi V}\right)^{1/3} = \hbar(3\pi^2 n)^{1/3}, \tag{6.1.9}$$

где $n = ZN/V$ — плотность электронов.

Распределение электронов в кристалле по уровням энергии при любой температуре подчиняется статистике Ферми–Дирака (см. гл. 1), согласно которой вероятность f_{E_n} нахождения электрона в состоянии с энергией E_n описывается функцией (1.3.10).

При $T = 0$ К вероятность заполнения всех состояний с энергией $E_n < E_{\mathrm{F}}$ равна единице, а состояний с $E_n > E_{\mathrm{F}}$ — нулю (см. рис. 1.3.1). Таким образом, параметр μ в (1.3.10), который получил название *энергии Ферми* E_{F}, определяет в металлах граничную энергию, до которой все энергетические состояния при T=0 К заполнены, а выше которой — пусты.

При конечной температуре $T \neq 0$ К граница заполнения размывается на величину порядка $k_{\mathrm{B}}T$, так что $f_{E_n} = 1/2$ при $E_n = E_{\mathrm{F}}$ (см. рис. 1.3.1).

Энергия Ферми $E_{\mathrm{F}}(0)$, соответствующая границе заполнения при $T = 0$ К, может быть найдена с помощью формулы (6.1.9)

$$E_{\mathrm{F}} = \frac{p_{\mathrm{F}}^2}{2m_0} = \left(\frac{\hbar^2}{2m_0}\right)\left(\frac{3\pi^2 ZN}{V}\right)^{2/3} = \left(\frac{\hbar^2}{2m_0}\right)(3\pi^2 n)^{2/3}. \tag{6.1.10}$$

Энергия Ферми растёт при увеличении концентрации электронов как $n^{2/3}$. Концентрацию n можно выразить через энергию Ферми

$$n = \frac{[2m_0 E_{\mathrm{F}}(0)]^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3}. \tag{6.1.11}$$

В модели идеального газа не учитывается взаимодействие электронов между собой. Однако коллективизированные электроны в металле представляют систему частиц, энергия кулоновского взаимодействия которых $\sim e^2/r$ при среднем расстоянии между частицами $r \sim 1/n^3$ одного порядка величины с их кинетической энергией $\sim p_{\mathrm{F}}^2/(2m_0)$. Поэтому важно выяснить, к чему в действительности приводит сильное взаимодействие частиц и какие ограничения оно накладывает на поведение электронов в металле. Способность металлов проводить электрический ток, связанная с возможностью электронов свободно перемещаться по кристаллу, указывает на то, что при обычных условиях в металле не происходит кристаллизации (затвердения) электронного газа. Поэтому естественно предположить, что система взаимодействующих электронов в металле представляет собой электронную жидкость, состоящую из ферми-частиц.

Сильное взаимодействие между частицами в ферми-жидкости приводит к тому, что добавление или изъятие нескольких частиц меняет не только общую энергию всей системы, но и состояние всех остальных частиц системы. Жидкостная система полностью энергетически перестраивается при изменении числа частиц. Поэтому электроны, образующие ферми-жидкость, вообще говоря, нельзя рассматривать как частицы, имеющие определённые значения энергии и импульса. Основное состояние ферми-жидкости бесструктурно.

В теории *ферми-жидкости*, развитой Л. Д. Ландау, используются два основных постулата.

1) Предполагается, что при включении взаимодействия между электронами классификация электронных состояний не изменяется, хотя основное состояние становится бесструктурным и образующие его электроны нельзя рассматривать как квазичастицы. Отсюда следует, что при переходе к ферми-жидкости радиус p_F сферы, ограничивающей при $T = 0$ заполненные электронные состояния, сохраняется и определяется так же, как и в газовой модели, формулой (6.1.9).

2) Возбуждённые состояния ферми-системы на низких уровнях возбуждения можно описать почти идеальным газом элементарных возбуждений.

6.1.3. Два способа введения элементарных возбуждений. Существует **два способа** введения элементарных возбуждений в электронной ферми-жидкости. Основным отличием этих способов является выбор начала отсчёта энергии. В первом случае энергия отсчитывается от энергии Ферми E_F (состояние с $p = p_F$). При отсчёте энергии от нуля, (состояния с нулевым импульсом $p = 0$), во втором случае, энергия отсчитывается от нуля, при возбуждении основного состояния со ступенчатым распределением Ферми (см. рис. 1.3.1) путём переноса электронов с заполненных состояний на свободные, вблизи поверхности Ферми формируется тонкий слой заполненных и свободных состояний, соответствующий области равновесного размытия границы распределения Ферми (1.3.10). Слово «равновесные» означает, что если возбуждаются электроны из состояний, расположенных достаточно далеко от поверхности Ферми, то эти состояния тут же заполняются электронами с более высоких уровней, так чтобы ширина области размытия при заданном уровне возбуждения оставалась неизменной. В этом случае все возбуждённые электроны имеют энергию $E = p^2/(2m_0)$ (при квадратичном законе дисперсии). Электроны в области размытия поверхности Ферми принято называть *фермиевскими электронами*. Перемещение электронов из состояний с энергией меньшей E_F на свободные состояния с большей энергией приводит к уменьшению суммарной энергии электронов с энергией $E < E_F$ и увеличению суммарной энергии электронов с $E > E_F$.

Выберем за точку отсчёта энергии её значение в центре сферы при $p = 0$. В этой системе отсчёта обозначим энергию электронов

$E_p^* = p^2/(2m_0)$. В основном состоянии при $T = 0$ все состояния в пространстве импульсов, расположенные внутри сферы, заполнены электронами, вне — свободны. Перенесём электроны из состояния $p_F - \Delta p$ в состояние $p_F + \Delta p$. При этом энергия системы увеличится на

$$\Delta E_p = \frac{(p_F + \Delta p)^2}{2m_0} - \frac{(p_F - \Delta p)^2}{2m_0} \approx \frac{p_F}{m_0}\,\Delta p = v_F\,\Delta p. \qquad (6.1.12)$$

Энергия W_0 всей системы электронов при $T = 0$ является суммой кинетических энергий частиц

$$W_0 = \sum_p E_p^* f(E_p^*) = \sum_{p<p_F} E_p^*, \qquad (6.1.13)$$

так как функция распределения Ферми–Дирака $f(E_p^*)$ в этом случае равна 1 при $|p| < |p_F|$ и 0 при $|p| > |p_F|$.

Посмотрим как изменяется значение W_0 при отличной от нуля температуре, когда система возбуждена и граница распределения Ферми размыта. Представим эту энергию W_T как сумму двух членов

$$W_T = \sum_p E_p^* f(E_p^*) = \sum_{p<p_F} E_p^* f(E_p^*) + \sum_{p>p_F} E_p^* f(E_p^*.) \qquad (6.1.14)$$

Первый член суммы (6.1.14) меньше энергии W_0 на величину

$$\sum_{p<p_F} E_p^* - \sum_{p<p_F} E_p^* f = \sum_{p<p_F} E_p^*(1 - f), \qquad (6.1.15)$$

равную энергии свободных состояний под поверхностью Ферми.

Второй член суммы (6.1.14) описывает увеличение энергии системы при переходе электронов в энергетические состояния, расположенные выше поверхности Ферми.

Поскольку число свободных состояний с импульсом $|p| < |p_F|$ равно числу заполненных состояний с импульсом $|p| > |p_F|$, а энергия последних превышает энергию первых, размытие поверхности Ферми приводит к увеличению энергии системы электронов, так что энергия размытого распределения всегда больше W_0 на величину

$$\sum_p E_p^* f - \sum_{p<p_F} E_p^* = \sum_{p>p_F} E_p^* f - \sum_{p<p_F} E_p^*(1 - f). \qquad (6.1.16)$$

Таким образом, в рассмотренном случае переход электронов из заполненных состояний с импульсами $|p| < |p_F|$ в свободные состояния с импульсами $|p| > |p_F|$ приводит к уменьшению суммарной энергии электронов, расположенных под поверхностью Ферми, а увеличение энергии происходит за счёт заполнения электронами состояний с импульсами $|p| > |p_F|$. Энергия электронов в этом случае всегда положительна.

Рассмотрим теперь как изменится ситуация, если отсчитывать энергию от энергии Ферми

$$E_p = \frac{p^2}{2m_0} - \frac{p_F^2}{2m_0}. \tag{6.1.17}$$

В этом случае $E_p < 0$ при $p < p_F$ и $E_p > 0$ при $p > p_F$.

Перенос начала отсчёта энергии в точку $E = E_F$ приводит к двум следствиям. **Во-первых**, закон дисперсии электронов при малых отклонениях энергии от E_F становится квазилинейным. **Во-вторых**, при переходах электронов из состояний с $E < E_F$ на состояния с $E > E_F$ суммарная энергия электронов с $p < p_F$ увеличивается, так как теперь энергия электронов с $E < E_F$ отрицательна.

Энергия всей системы электронов при $T = 0$

$$\sum_{p<p_F} E_p = -\sum_{p<p_F} |E_p| = -W_0. \tag{6.1.18}$$

При $T \neq 0$ энергия системы равна

$$W_T = \sum_{p<p_F} E_p f_p + \sum_{p>p_F} E_p f_p = -\sum_{p<p_F} |E_p| f_p + \sum_{p>p_F} E_p f_p. \tag{6.1.19}$$

Первое слагаемое по модулю меньше $|W_0|$. Следовательно оно описывает увеличение энергии системы электронов (относительно $-W_0$) на величину

$$|W_0| - \sum_{p<p_F} |E_p| f_p = \sum_{p<p_F} |E_p|(1 - f_p) \tag{6.1.20}$$

за счёт образования незаполненных состояний ниже уровня Ферми.

Таким образом, при отсчёте энергии от уровня Ферми образование свободных состояний при $|p| < |p_F|$ увеличивает энергию основного состояния.

Второе слагаемое в (6.1.18) описывает увеличение энергии в результате заполнения электронами состояний над поверхностью Ферми.

Общее увеличение энергии системы электронов в результате размытия границы распределения Ферми равно

$$\sum_{p<p_F} |E_p|(1 - f_p) + \sum_{p>p_F} E_p f_p, \tag{6.1.21}$$

т. е. описывается двумя процессами: образованием вакансий под поверхностью Ферми ($p < p_F$) и появлением электронов в свободных состояниях с $p > p_F$.

При низких уровнях возбуждения (малых отклонениях импульсов электронов от фермиевского импульса) размытие функции распределения f_p является практически симметричным относительно уровня Ферми. Поэтому вакантные состояния и заполненные выше уровня

Ферми состояния вносят одинаковые положительные вклады в энергию возбуждения системы электронов:

$$\sum_{p<p_F} |E_p|(1-f_p) = \sum_{p>p_F} E_p f_p. \qquad (6.1.22)$$

Обратим внимание, что вклад в энергию вакансии ($\mathbf{p} < |\mathbf{p}_F|$) определяется модулем

$$|E_p| = \left|\frac{p^2}{2m_0} - \frac{p_F^2}{2m_0}\right|, \qquad (6.1.23)$$

что эквивалентно записи

$$E_p = \frac{p_F^2}{2m_0} - \frac{p^2}{2m_0}. \qquad (6.1.24)$$

Из приведённого рассмотрения следует, что возбуждённое состояние идеального ферми-газа электронов можно описать, вводя два типа возбуждений, соответствующих заполненным выше энергии Ферми и свободным (ниже энергии Ферми) состояниям. Первые с импульсом $\mathbf{p} > p_F$ и энергией

$$E_ч = \frac{p^2}{2m_0} - \frac{p_F^2}{2m_0}$$

принято называть «*частицами*», вторые, с импульсом $\mathbf{p} < |\mathbf{p}_F|$ и энергией

$$E_а = \frac{p_F^2}{2m_0} - \frac{p^2}{2m_0}$$

— «*античастицами*». Энергии «частиц» и «античастиц» всегда больше нуля. При равновесии числа «частиц» и «античастиц» равны и общая энергия возбуждения равняется (суммируются частицы)

$$\sum E_ч + \sum E_а = 2\sum E_ч = 2\sum E_а. \qquad (6.1.25)$$

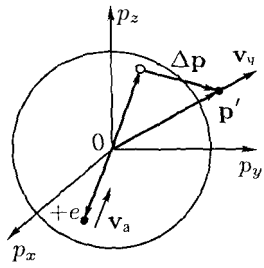


Рис. 6.1.1. Схема возникновения «частиц» (скорость $\mathbf{v}_ч$ параллельна импульсу) и «античастиц» (скорость $v_а$ антипараллельна импульсу)

Рассмотрим процесс рождения «частиц» и «античастиц» более подробно. Элементарный акт возбуждения можно представить себе следующим образом (рис. 6.1.1): электрон внутри ферми-сферы приобретает дополнительный импульс Δp и переходит из состояния с импульсом $\mathbf{p}$ в одно из свободных состояний вне сферы с импульсом $\mathbf{p}'$.

Появившийся над поверхностью Ферми электрон можно рассматривать как свободную «*частицу*» с зарядом $-e$, массой m_0, спином $\hbar/2$ и энергией

$$E_ч(p') = \frac{(p')^2}{2m_0} - \frac{p_F^2}{2m_0}. \qquad (6.1.26)$$

При $p' - p_F \ll p_F$

$$E_ч(p') \approx p'\frac{p' - p_F}{m_0} = v_ч(p' - p_F), \tag{6.1.27}$$

где $v_ч$ — скорость «частицы», направленная параллельно её импульсу $\mathbf{p}'$.

В основном состоянии импульс электронного газа равен нулю: для каждого электрона с импульсом $\mathbf{p}$ в пределах сферы Ферми имеется электрон с импульсом $-\mathbf{p}$. В основном (невозбуждённом) состоянии равновесное распределение электронов состоит из взаимно скомпенсированных по импульсу электронных пар. Поэтому исчезновение электрона с импульсом $\mathbf{p}$ и зарядом $-e$ эквивалентно тому, что вся система электронов приобретает импульс $-\mathbf{p}$, заряд $+e$.

Таким образом, рождение квазичастицы над поверхностью Ферми сопровождается изменением энергетического состояния всей системы электронов: газ электронов, заполняющий ферми-сферу, приобретает импульс $-\mathbf{p}$, заряд $+e$ и спин $-\hbar/2$.

Возникновение возбуждённого состояния системы $(n-1)$ электронов можно рассматривать как рождение второй квазичастицы с зарядом $+e$, импульсом $-\mathbf{p}$ и спином $-\hbar/2$ (*«античастицы»*). Описанный механизм рождения квазичастиц при возбуждении идеального ферми-газа показывает, что «частицы» и «античастицы» всегда рождаются парами. При этом суммарный импульс «частицы» и «античастицы» всегда равен импульсу, сообщённому системе электронов извне.

Квазичастицы типа «античастиц» имеют импульсы p меньше p_F, в результате чего их энергия $E_а$ отсчитывается в обратном направлении

$$E_а(p) = \frac{p_F^2}{2m_0} - \frac{p^2}{2m_0}. \tag{6.1.28}$$

При $p_F - p \ll p_F$ получим

$$E_а(p) \approx p\frac{p_F - p}{m_0} = v_а(p_F - p), \tag{6.1.29}$$

где $v_а$ — величина скорости «античастицы», направленной антипараллельно её импульсу $\mathbf{p}$.

Такой отсчёт энергии «античастицы» объясняется тем, что затрата энергии на создание «античастицы» растёт по мере удаления в глубину от поверхности сферы Ферми. Энергия возбуждённой системы, отсчитываемая от энергии E_F, является суммой энергий всех квазичастиц («частиц» и «античастиц»). В отличие от скорости «частицы» скорость «античастицы» направлена антипараллельно её импульсу. Это связано с тем, что в выбранной системе отсчёта энергия «античастицы» отсчитывается от энергии Ферми и возрастает при уменьшении модуля её импульса. В результате производная $\partial E_а/\partial p$ отрицательна.

6.1.4. Модель ферми-жидкости. В модели ферми-жидкости Ландау элементарные возбуждения вводятся аналогичным образом

на основе предположения о сохранении систематики состояний при наличии сильного взаимодействия электронов. Учет последнего приводит только к перенормировке — изменению эффективной массы элементарных возбуждений — фермиевских электронов при отсчете энергии от нуля и значений скорости частиц и античастиц $v_а$ и $v_ч$ при расчете энергии от E_F. Во втором случае $v_а$ и $v_ч$ в выражениях (6.1.27) и (6.1.29) рассматриваются как некоторые неизвестные величины, имеющие размерность скорости. Формально их можно записать в виде $v_а = p_F/m_а$, $v_ч = p_F/m_ч$ и тем самым ввести новые параметры $m_а$ и $m_ч$ — эффективные массы «частицы» и «античастицы», которые отличаются от массы m_0 свободного электрона в модели ферми-газа. Однако из экспериментальных данных следует, что отличие $m_а$ и $m_ч$ от m_0 в результате ферми-жидкостной перенормировки невелико и не превышает 5–20 %.

Закон дисперсии фермиевских электронов квадратичен, а элементарных возбуждений типа «частица» и «античастица» — линеен и приведен на рис. 6.1.2.

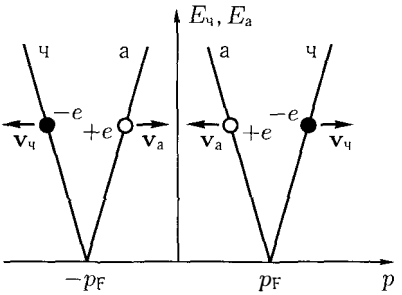


Рис. 6.1.2. Закон дисперсии «частиц» (ч) и «античастиц» (а)

Сделаем важное замечание. Все квазичастицы типа «частицы» и «античастицы», независимо от их энергии и сорта, имеют одну и ту же групповую скорость, близкую по величине к скорости Ферми, что соответствует одинаковому углу наклона прямых на рис. 6.1.2, описывающих закон дисперсии «частиц» и «античастиц». Это обстоятельство является следствием того, что в выражениях для энергии «частиц» и «античастиц»

$$E_ч(p) = \frac{p_ч^2}{2m_0} - \frac{p_F^2}{2m_0} = \frac{1}{2m_0}(p_ч - p_F)(p_ч + p_F), \tag{6.1.30}$$

$$E_а(p) = \frac{p_F^2}{2m_0} - \frac{p_a^2}{2m_0} = \frac{1}{2m_0}(p_F - p_ч)(p_F + p_ч), \tag{6.1.31}$$

вторые скобки полагались равными одной и той же величине $2p'$ (так как $p' \approx p_F$), несмотря на то, что всегда $|\mathbf{p}_а| < |\mathbf{p}_ч|$. Однако, поскольку различие модулей импульсов «частиц» и «античастиц» мало по сравнению с их абсолютной величиной (составляет $\approx 10^{-3}$), пренебрежение различием $|\mathbf{p}_а|$ и $|\mathbf{p}_ч|$ не вносит заметной ошибки в величины энергии квазичастиц.

Возможность рассмотрения фермиевских электронов (электронов с энергией $\sim E_F$ и импульсом $\sim p_F$) и «частиц» и «античастиц» как почти идеального газа элементарных возбуждений основывается на том, что изменение энергии электронов $\Delta\varepsilon$ в металлах при различных физических воздействиях обычно очень мало по сравнению с энергией

Ферми, составляющей несколько эВ. Например, приращение энергии электрона в электрическом поле E на длине свободного пробега l равно $|e|El$, что обычно не превышает 10^{-4}—10^{-6} эВ. При движении электрона в магнитном поле B энергия в классическом приближении вообще не изменяется. Изменение энергии в магнитном поле, связанное с квантовыми эффектами, равно $\hbar\omega_c = \hbar eB/m_0$ и в полях $\sim 10^2$ Тл не превышет 10^{-3} энергии Ферми. При взаимодействии с колебаниями решётки энергия электронов изменяется на величину $\sim k_B T$, что составляет 0,03 эВ при комнатной температуре. Следовательно, даже при 1000 К отношение $k_B T/E_F$ не превышает 0,02.

Приведённые оценки показывают, что условие $\Delta\varepsilon \ll E_F$ обычно выполняется, так что во взаимодействии с внешними полями принимает участие лишь небольшая часть электронов, расположенных в узком энергетическом слое около поверхности Ферми. Поскольку число возбуждённых электронов мало, их можно рассматривать как квазиидеальный газ. Возбуждённые состояния в этом случае удобно называть фермиевскими «электронами».

Первый способ введения элементарных возбуждений удобен при рассмотрении кинетических эффектов в металлах и полупроводниках, так как здесь рассматриваются элементарные возбуждения как реальные электроны с зарядом $-e$, спином 1/2, импульсом p, энергией $E = p^2/(2m^*)$ и массой $m^* \sim m > 0$. Поскольку число фермиевских электронов мало, их можно рассматривать как квазиидеальный электронный газ.

Второй способ введения элементарных возбуждений можно назвать *термодинамическим*. Он удобен при описании термодинамических параметров системы и всех процессов, связанных с переносом энергии. В этом приближении возбуждения основного состояния ферми-жидкости рассматриваются как коллективные возбуждения всей электронной системы как целого. Здесь все частицы и античастицы имеют одну и ту же скорость не зависимо от величины их импульсов. Очевидно, что такое приближение является недостаточным для описания электрических и гальваномагнитнгых свойств системы, при которых определяющими являются именно малые добавки к фермиевской скорости, которые в модели частиц и античастиц не учитываются.

§ 6.2. Квазичастицы на дырочной поверхности Ферми

Рассмотрим теперь дырочную поверхность Ферми. Как указывалось выше, дырочная поверхность Ферми ограничивает незаполненную электронную область в пространстве импульсов, окружающую точку в пространстве импульсов, в которой энергия имеет максимум. В основном состоянии, т. е. при $T = 0$, функция вероятности заполнения электронных состояний меняется скачками от 0 внутри поверхности до 1 вне неё (рис. 6.2.3).

Если на поверхности электронного типа «частица» имеет заряд $-e$, $m_ч > 0$, «античастица» $+e$, $m_а < 0$, то на поверхности дырочного типа параметры «частицы» будут $-e$, $m_ч < 0$, «античастицы» — $+e$, $m_а > 0$.

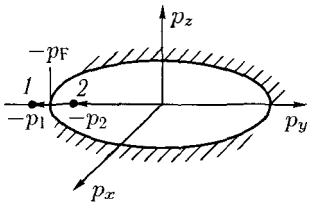


Рис. 6.2.1. Дырочная поверхность Ферми

Как и ранее, будем строить возбуждённое состояние, перемещая электроны, расположенные вблизи поверхности, из занятых состояний на свободные внутри полости. Напомним, что в отличие от поверхности Ферми электронного типа, эффективная масса фермиевских электронов на замкнутой дырочной поверхности отрицательна. Перенесём электрон с импульсом $\mathbf{p}_1$ из точки *1* в точку *2*. В точке *2* появляется квазичастица с импульсом $\mathbf{p}_2$, зарядом $-e$, энергией $E_ч(p) = p_F(p_2 - p_F)/m_ч > 0$. Так как дырочная поверхность Ферми окружает точку в зоне Брюллюэна, в которой энергия имеет максимум, энергия электрона при его переносе из точки *1* в *2* увеличивается. Увеличение энергии при уменьшении модуля импульса означает, что эффективная масса частицы отрицательна. В приведённой формуле $p_2 - p_F < 0$, $p_F > 0$, $E(p) > 0$ и $m_ч < 0$, так же как эффективная масса фермиевских электронов. Скорость квазичастицы $v = \partial E/\partial p_ч = p_F/m_ч = -p_F/|m_ч|$ направлена по внутренней нормали к поверхности Ферми.

Одновременно вся область заполненных состояний приобретает заряд $+e$, импульс $-p_1$, энергию $E_а(p) = p_F(p_F - p_1)/m_а$. Здесь $|p_1| \sim \sim |p_F|$, $p_F - p_1 > 0$ и $m_а > 0$. Таким образом, для поверхностей дырочного типа элементарные возбуждения типа «частица» имеют также заряд $-e$, но отрицательную эффективную массу. У «античастиц» эффективная масса $m_а > 0$ и заряд $+e$.

§ 6.3. Время жизни квазичастиц

Состояние ферми-жидкости в возбуждённом состоянии при наличии квазичастиц не является стационарным состоянием системы. Поэтому оно должно затухать со временем благодаря переходу частиц в другие состояния. Волновая функция квазичастицы

$$\exp\left[i(\omega t - \mathbf{kr})\right]\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = \exp\left[i\left\{\frac{E(p)t}{\hbar} - \frac{\mathbf{pr}}{\hbar}\right\}\right]\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (6.3.1)$$

содержит диссипативный множитель $\exp(-t/\tau)$, где τ — время релаксации (время жизни) квазичастицы.

О квазичастице имеет смысл говорить лишь в том случае, когда связанная с временем жизни квазичастицы неопределённость энергии $\hbar/\tau \ll E(p)$. При выполнении этого условия затуханием волновой функции можно пренебречь. Тогда волновая функция квазичастицы

становится плоской бегущей волной, т. е. квазичастицы можно рассматривать как слабо неидеальный газ.

Оценим величину τ. Очевидно, что время жизни квазичастицы τ обратно пропорционально вероятности W перехода квазичастицы из одного состояния в другое.

Для оценки W достаточно рассмотреть такие процессы, при которых во взаимодействии участвуют только две частицы (процессы первого порядка по взаимодействию). Электрон, возбуждённый в состояние с импульсом $\mathbf{p}_1$ вне сферы Ферми, может взаимодействовать с электроном в состоянии с импульсом $\mathbf{p}_2$ внутри сферы Ферми, в результате чего, согласно принципу Паули, обе частицы должны перейти в состояния $\mathbf{p}_1'$ и $\mathbf{p}_2'$ вне сферы Ферми. Закон сохранения импульса при этом имеет вид $\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_1 = \mathbf{p}_1' + \mathbf{p}_2'$. Из квантовой механики известно, что эта вероятность пропорциональна квадрату константы γ взаимодействия между частицами и произведению числа квазичастиц на число свободных состояний, в которые квазичастицы могут переходить после рассеяния. Обе эти величины пропорциональны ширине области размытости распределения Ферми, т. е. $p_1 - p_F$, так что $W \sim \gamma^2(p_1 - p_F)^2$. Время жизни τ частиц (время релаксации) обратно пропорционально вероятности рассеяния

$$\tau \sim \frac{1}{W} \sim \frac{1}{\gamma^2(p_1 - p_F)^2} \sim \frac{v_F^2}{\gamma^2 E_ч^2(p)}. \tag{6.3.2}$$

Отсюда следует, что неопределённость энергии квазичастиц

$$\Delta E_ч \approx \frac{\hbar}{\tau} \sim \frac{\hbar\gamma^2 E_ч^2(p)}{E_F} \tag{6.3.3}$$

меньше $E_ч(p)$ только при достаточно малой разности импульсов $|\mathbf{p} - \mathbf{p}_F|$. По мере удаления от поверхности Ферми затухание квазичастиц возрастает, и при больших значениях $|\mathbf{p} - \mathbf{p}_F|$ понятие квазичастиц теряет смысл. В слабо неидеальном газе с очень малой константой взаимодействия γ величина $\hbar/\tau$ может быть много меньше $E(p)$ и при $p - p_F \geqslant p_F$. Это означает, что описание идеального ферми-газа в терминах квазичастиц идентично описанию в терминах составляющих его частиц при любых уровнях возбуждения системы.

Таким образом, квазичастицы как элементарные возбуждения ферми-жидкости, для которых справедливо условие $E(p) \gg \hbar/\tau$, существуют только при $|p - p_F| \ll p_F$. Времена жизни квазичастиц быстро уменьшаются при увеличении их импульса. Эта особенность квазичастиц в ферми-жидкости связана с большой величиной константы γ взаимодействия составляющих жидкость частиц. Именно это не позволяет в жидкостной модели реализовать высокие уровни возбуждения, сохраняя представление о квазичастицах. Если в идеальном газе квазичастица при $\gamma \to 0$, по существу, идентична электрону и имеет закон дисперсии $E(p) = p^2/(2m_0) - E_F(0)$ при любых значениях импульса (он сводится к выражению $E(p) = v_ч(p - p_F)$ только при $|p - p_F| \ll p_F$), то

квазичастица в модели ферми-жидкости не имеет ничего общего с частицами жидкости. Она может быть описана при помощи закона дисперсии $E(p) \approx v_{\text{ч}}(p - p_{\text{F}})$ только при весьма малых значениях $|p - p_{\text{F}}|$. В газовой модели (при исчезающе малой константе взаимодействия γ) при высоких уровнях возбуждения число квазичастиц сравнивается с общим числом частиц в системе и квазичастица становится идентичной обычному электрону в возбуждённом состоянии. В модели ферми-жидкости при высоких уровнях возбуждения представление о газе квазичастиц теряет смысл, и мы приходим к исходной системе сильно взаимодействующих частиц, которую нужно рассматривать строго без каких-либо упрощений.

При низких уровнях возбуждения ферми-жидкости (пока число квазичастиц мало) квазичастицы слабо взаимодействуют друг с другом и образуют слабо неидеальный газ элементарных возбуждений. Таким образом, элементарные возбуждения можно рассматривать как разреженный «пар» над поверхностью ферми-жидкости, взаимодействие между частицами которого достаточно мало. Энергия возбуждения системы при этом складывается из энергий отдельных квазичастиц.

В равновесной ферми-жидкости, при конечной температуре, квазичастицы имеют энергию порядка $k_{\text{B}}T$. Неопределённость энергии $\hbar/\tau$ при этом имеет порядок $\gamma^2(k_{\text{B}}T)^2/E_{\text{F}}$ и достаточно мала при выполнении неравенства $k_{\text{B}}T \ll E_{\text{F}}$. Отсюда следует, что концепция квазичастиц, в действительности, применима к металлам при любых температурах вплоть до температуры плавления, ибо $E_{\text{F}}/k_{\text{B}}$ по порядку величины составляет $(10^4\text{–}10^5)$ К.

Заметим, что несмотря на то, что «частицы» и «античастицы» рождаются парами, когда элементарных возбуждений достаточно много, слабо неидеальные газы «частиц» и «античастиц» можно рассматривать независимо.

§ 6.4. Электрон в поле периодического потенциала кристаллической решётки

Важно подчеркнуть, что квадратичный закон дисперсии квазичастиц является следствием изотропности ферми-жидкости, т. е. сферической формы поверхности Ферми. Полученная модель позволяет исходить при построении энергетического спектра металлов из одноэлектронного приближения, т. е. рассматривать движение одной свободной частицы в периодическом поле кристаллической решётки.

Взаимодействие квазичастицы с решёточным потенциалом изменяет первоначальный квадратичный закон дисперсии: в результате этого взаимодействия формируется сложный многозонный энергетический спектр. При этом оказывается возможным проследить, как исходный квадратичный закон дисперсии квазичастицы преобразуется в спектр частицы в кристаллической решётке. Поскольку квазичастицы не вза-

имодействуют между собой, построенный таким образом спектр является спектром для всех квазичастиц с энергией $E \approx E_F$.

6.4.1. Адиабатическое приближение. Прежде всего, обратим внимание на то, что в результате большой величины энергии Ферми скорость электронов, расположенных на поверхности Ферми, весьма велика и составляет около 10^6 м/с. Эта скорость значительно превышает скорость движения ионов в решётке, которую можно оценить по формуле $V_{зв} = \nu\lambda$. Минимальная длина волны составляет приблизительно удвоенное расстояние между атомами $\lambda = 2a \sim 10^{-9}$ м, при предельной частоте колебаний $\nu \approx 10^{12}$ Гц $V_{зв} \approx 10^3$ м/с.

Большое различие в скоростях движения электронов и ионов позволяет использовать, при рассмотрении взаимодействия электронов с решёткой, так называемое *адиабатическое приближение*. Смысл адиабатического приближения заключается в предположении, что движение электронов определяется мгновенным расположением ионов, тогда как на движение последних влияет лишь пространственное распределение электронного заряда, усреднённое за период времени, превосходящий характерные для электронов временные интервалы (*характерным для электронов временным интервалом может считаться время* 10^{-16} с, *за которое фермиевский электрон, имеющий скорость* $v_F \approx$ $\approx 10^6$ м/с, *проходит расстояние* $\approx 10^{-10}$ м, *т. е. порядка размера элементарной ячейки кристалла*).

Распределение электронного заряда перестраивается в соответствии с медленным движением ионов, адиабатически следуя за ним. Поэтому в первом приближении можно рассматривать ионы как неподвижные. При этом взаимодействие электронов с решёткой складывается из рассеяния электронов на периодическом потенциале неподвижных ионов $V(\mathbf{r})$, поляризации решётки движущимися электронами и рассеянии электронов на фононах.

6.4.2. Теорема Блоха. Периодический характер решёточного потенциала $V(\mathbf{r})$ приводит к условию трансляционной инвариантности для волновой функции электрона

$$|\psi(\mathbf{r})|^2 = |\psi(\mathbf{r}+\mathbf{a})|^2 , \tag{6.4.1}$$

где вектор $\mathbf{a} = n_1\mathbf{a}_x + n_2\mathbf{a}_y + n_3\mathbf{a}_z$ строится из векторов основных трансляций в решётке $\mathbf{a}_x$, $\mathbf{a}_y$, $\mathbf{a}_z$; n_1, n_2, n_3 — целые числа.

Условие (6.4.1) соответствует тому, что плотность вероятности нахождения электрона представляет собой периодическую функцию с периодом решётки. Иными словами, условие (6.4.1) означает, что точки $\mathbf{r}$, $\mathbf{r}+\mathbf{a}$ в решётке физически эквивалентны.

Как и прежде, влияние границ кристалла можно учесть введением циклических граничных условий, которые эквивалентны периодическому повторению кристалла во всех направлениях.

Волновые функции $\psi(\mathbf{r})$ и $\psi(\mathbf{r}+\mathbf{a})$ удовлетворяют уравнению Шрёдингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \tag{6.4.2}$$

где самосогласованный периодический решёточный потенциал $V(\mathbf{r}) = V_{ie}(\mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r})$; $V_{ie}(\mathbf{r})$ — потенциал взаимодействия электрона с ионами; $V_{ee}(\mathbf{r})$ — эффективный потенциал, описывающий усреднённое действие всех остальных электронов на данный. Соотношению (6.4.1) удовлетворяет волновая функция

$$|\psi(\mathbf{r}+\mathbf{a})| = C(\mathbf{a})\,|\psi(\mathbf{r})|\,. \tag{6.4.3}$$

При условии (6.4.1)

$$|C(\mathbf{a})|^2 = 1. \tag{6.4.4}$$

Переход из точки $\mathbf{r}$ в точку $\mathbf{r}+\mathbf{a}$ можно совершить либо непосредственно, либо путём двух последовательных трансляций на векторы $\mathbf{a}'$, $\mathbf{a}''$, удовлетворяющие условию $\mathbf{a} = \mathbf{a}' + \mathbf{a}''$. Волновую функцию $\psi(\mathbf{r}+\mathbf{a})$ в этих случаях можно представить либо как

$$\psi(\mathbf{r}+\mathbf{a}) = C(\mathbf{a})\psi(\mathbf{r}), \tag{6.4.5}$$

либо как

$$\psi(\mathbf{r}+\mathbf{a}) = C(\mathbf{a}')C(\mathbf{a}'')\psi(\mathbf{r}). \tag{6.4.6}$$

Отсюда следует, что

$$C(\mathbf{a}) = C(\mathbf{a}')C(\mathbf{a}''). \tag{6.4.7}$$

Условию (6.4.7) при учёте (6.4.4) удовлетворяет функция вида

$$C(\mathbf{a}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{a}), \tag{6.4.8}$$

где $\mathbf{k}$ — некоторый действительный вектор.

Итак, при сдвиге аргумента на вектор $\mathbf{a}$ волновая функция преобразуется следующим образом:

$$\psi_k(\mathbf{r}+\mathbf{a}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{a})\psi_k(\mathbf{r}). \tag{6.4.9}$$

Индекс у волновой функции указывает вектор $\mathbf{k}$, которому она соответствует.

Условию (6.4.9) удовлетворяет также функция более общего вида

$$\psi_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r})\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}). \tag{6.4.10}$$

Сдвигая аргумент этой функции на a и сравнивая полученное выражение с исходным с учётом (6.4.9), легко убедиться, что функция $u_k(\mathbf{r})$ также является периодической с периодом основных трансляций решётки

$$u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r}+\mathbf{a}). \tag{6.4.11}$$

Тот факт, что волновую функцию электрона в кристалле можно записать в виде (6.4.10), является общим следствием трансляционной

симметрии решётки и составляет содержание *теоремы Блоха*. Таким образом, волновая функция электрона в кристалле имеет вид плоской волны, промодулированной с периодом решётки (см. (6.4.10)).

§ 6.5. Квазиимпульс фермиевского электрона

Во-первых, как указывалось в п. 6.1.1, импульс фермиевского электрона в кристалле, в отличие от импульса свободного электрона, может принимать только дискретные значения, кратные $2\pi\hbar/L$, где L — размер кристалла в данном направлении. Так как L всегда много больше периода кристаллической решётки, то разрешённые значения импульса образуют квазинепрерывный спектр.

Во-вторых, импульс определяется неоднозначно. Это свойство импульса является следствием трансляционной инвариантности решётки. Рассмотрим одно из направлений основных трансляций в решётке, например направление, задаваемое вектором $\mathbf{b}$. Период решётки в этом направлении равен $|\mathbf{b}| = b$. Введём вектор $\mathbf{k}'$, отличающийся от волнового вектора $\mathbf{k}$ на величину вектора обратной решётки $\mathbf{g} = n_1 2\pi\mathbf{b}/b^2$ (см. 1.3.14), где n_1 — любое целое число

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g} = \mathbf{k} + \frac{2\pi n_1 \mathbf{b}}{b^2}. \tag{6.5.1}$$

Заменим в (6.4.9) вектор $\mathbf{k}$ на $\mathbf{k}' - \mathbf{g}$ и $\mathbf{a}$ на $n_1\mathbf{b}$. Тогда,

$$\psi_{k'}(\mathbf{r} + n_1\mathbf{b}) = \exp\left[i\left(\mathbf{k}' - 2\pi n_1 \frac{\mathbf{b}}{b^2}\right) n_1\mathbf{b}\right] \psi_{k'}(\mathbf{r}) =$$

$$= \exp(i\mathbf{k}' n_1 \mathbf{b}) \exp\left(-i2\pi n_1^2 \frac{\mathbf{b}^2}{b^2}\right) \psi_{k'}(\mathbf{r}). \tag{6.5.2}$$

Поскольку квадрат целого числа является также целым числом, то

$$\exp\left(-i2\pi n_1^2 \frac{\mathbf{b}^2}{b^2}\right) = \exp(-i2\pi n_1^2) = 1 \tag{6.5.3}$$

и

$$\psi_{k'}(\mathbf{r} + n_1\mathbf{b}) = \exp(i\mathbf{k}' n_1 \mathbf{b}) \psi_{k'}(\mathbf{r}). \tag{6.5.4}$$

Соотношение (6.5.4) означает, что изменение волнового вектора фермиевского электрона на вектор $\mathbf{g}$ и, соответственно, его импульса $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ на $2\pi\hbar\mathbf{b}n_1/b^2$ (при $\mathbf{p} \parallel \mathbf{b}$, на $2\pi n_1 b$) не меняет соотношения (6.4.9). Таким образом, волновые векторы $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k} \pm n_1 2\pi\mathbf{b}/b^2$, а также импульсы p и $p \pm n_1 2\pi\hbar\mathbf{b}/b^2$ физически эквивалентны, т. е. соответствуют одному и тому же физическому состоянию, и, следовательно, одной и той же энергии электрона в кристалле. Чтобы подчеркнуть отличие импульса электрона в решётке от импульса свободного электрона принято импульс фермиевского электрона в кристалле называть квазиимпульсом.

§ 6.6. Зоны Бриллюэна

Физически различные значения проекций квазиимпульса на направление одной из основных трансляций (например, $\mathbf{a}_x$) в решётке заключены в интервале шириной $2\pi\hbar/a_x$. Сдвиг в этом направлении на $2\pi\hbar/a_x$ не меняет физической ситуации. Поэтому, энергия фермиевского электрона в решётке вдоль направлений основных трансляций $\mathbf{a}_i$ ($i = x, y, z$) становится периодической функцией квазиимпульса с периодом $2\pi\hbar/a_i$.

Поскольку квазиимпульсы $\mathbf{p}$ и $-\mathbf{p}$ физически эквивалентны, то интервал, содержащий физически неэквивалентные значения проекций квазиимпульсов, должен располагаться симметрично относительно начала координат в пространстве квазиимпульсов, например для направления $\mathbf{a}_i$ от $-\pi\hbar/a_i$ до $\pi\hbar/a_i$. В случае одномерной решётки с периодом, равным a, интервал квазиимпульсов от $-\pi\hbar/a_i$ до $\pi\hbar/a_i$ называется первой *зоной Бриллюэна*. Вторая зона Бриллюэна расположена симметрично по отношению к первой зоне и по отношению к началу координат и включает в себя два интервала от $-2\pi\hbar/a$ до $-\pi\hbar/a$ и от $\pi\hbar/a$ до $2\pi\hbar/a$ (рис. 6.6.1); третья зона Бриллюэна включает в себя интервалы от $-3\pi\hbar/a$ до $-2\pi\hbar/a$ и от $2\pi\hbar/a$ до $3\pi\hbar/a$

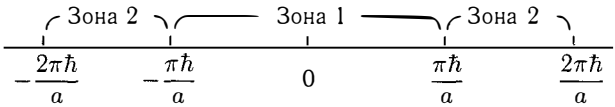


Рис. 6.6.1. Первая и вторая зоны Бриллюэна одномерной решётки с периодом a

и т. д. Суммарный интервал, соответствующий зоне Бриллюэна любого номера, всегда равен $2\pi\hbar/a$.

Для двумерной плоской решётки с размерами кристалла L_x и L_y и с двумя основными векторами трансляций a_x и a_y компоненты квазиимпульса вдоль осей x и y могут принимать только дискретные значения из наборов $p_x = 2\pi\hbar n_x/L_x$ и $p_y = 2\pi\hbar n_y/L_y$ (n_x, n_y — целые числа).

Зоны Бриллюэна можно строить как в пространстве квазиимпульсов $\mathbf{p}$, так и в пространстве волновых векторов $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$. Физически различные значения компонент квазиволнового вектора k_x расположены в интервале от $-\pi/a_x$ до π/a_x, а компонент k_y — в интервале от $-\pi/a_y$ до $-\pi/a_y$. Эти условия определяют набор векторов, проведённых из начала координат в вершины ячеек размерами $2\pi/L_x$ и $2\pi/L_y$ по осям k_x и k_y, построенных внутри прямоугольника с размерами π/a_x и π/a_y. Внутри прямоугольника площадью $(\pi/a_x)(\pi/a_y)$ (рис. 6.6.2, *а*) расположены все физически различные квазиволновые векторы электрона для плоской прямоугольной решётки. Этот прямоугольник называется первой зоной Бриллюэна для такой решётки.

Аналогичное построение показывает, что первая зона Бриллюэна для простой прямоугольной трёхмерной решётки с периодами основных

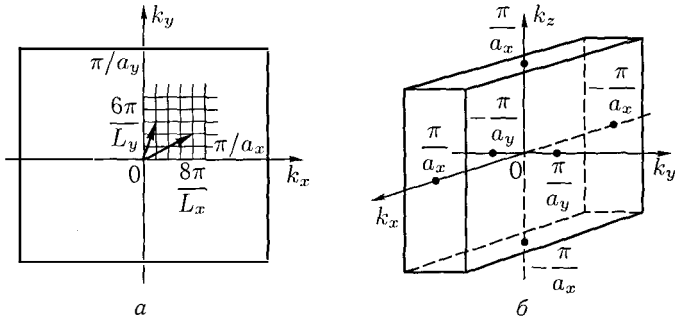


Рис. 6.6.2. *а*) Первая зона Бриллюэна двумерной прямоугольной решётки с периодами основных трансляций $\mathbf{a}_x$ и $\mathbf{a}_y$; *б*) первая зона Бриллюэна решётки с примитивной элементарной ячейкой с векторами основных трансляций $\mathbf{a}_x$, $\mathbf{a}_y$, $\mathbf{a}_z$ ($|a_x| \neq |a_y| \neq |a_z|$; углы между векторами равны 90°)

трансляций a_x, a_y и a_z является параллелепипедом, ограниченным плоскостями $k_x = \pm\pi/a_x$, $k_y = \pm\pi/a_y$, $k_z = \pm\pi/a_z$ (рис. 6.6.2, *б*).

В пространстве квазиимпульсов состояния электронов распределены с постоянной плотностью $V/(2\pi\hbar)^3$, где V — объём кристалла. Элементарный объём в пространстве квазиимпульсов, соответствующий двум электронам с противоположно направленными спинами, составляет $(2\pi\hbar)^3/V$.

Чтобы не быть связанным с конкретным кристаллом определённого объёма, все соотношения обычно записываются для кристалла единичного объёма ($V = 1$). В этом случае на одно состояние в пространстве квазиимпульсов приходится объём, равный $(2\pi\hbar)^3$.

Таким образом, если в пространстве квазиимпульсов электроны занимают объём Δ, то их концентрация n в обычном пространстве равна

$$n = \frac{2\Delta}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{6.6.1}$$

В формуле (6.6.1) учтено двукратное вырождение по спину каждого электронного состояния.

Посмотрим теперь, чему соответствуют значения волновых векторов электрона, определяющие положение границ зоны Бриллюэна. Пусть электрон с волновым вектором $\mathbf{k}$ движется в решётке в направлении вектора трансляции $\mathbf{a}_i$. Период решётки в этом направлении равен a_i. Предположим, что взаимодействие электрона с каждым отдельным ионом очень мало. Это означает, что при распространении электронной волны в периодической системе амплитуда отражённой от каждого иона волны много меньше амплитуды падающей. Однако, вследствие того, что ионов в решётке очень много и отражения многочисленны, существенную роль играют фазовые соотношения между отражёнными волнами.

Если длина волны де Бройля электрона λ_{B} превосходит расстояние между ионами, то разности фаз между волнами, отражёнными от соседних ионов, малы. В этом случае взаимодействие электронной волны с решёткой в целом остаётся малым (порядка взаимодействия с отдельным ионом) и электрон ведёт себя как квазисвободный.

Однако, при условии $n_i\lambda_{\text{B}} = 2a_i$, где n_i — целое число, разность фаз отражённых волн будет составлять число, кратное 2π. При этом отражённые от различных ионов волны находятся в фазе друг с другом, а их амплитуды складываются. Вследствие этого даже при достаточно малой амплитуде волны, отражённой от одного иона, произойдёт полное отражение электрона от решётки. Иными словами, при условии $n_i\lambda_{\text{B}} = 2a_i$ электронная волна не может распространяться в решётке.

Условие полного отражения совпадает с известным соотношением Вульфа–Брэгга для дифракции электромагнитных волн в кристалле. Если записать его для волнового вектора электрона $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda_{\text{B}}$, то мы получим не что иное, как уравнение, определяющее границу зоны Бриллюэна в k-пространстве

$$\mathbf{k}\mathbf{a}_i = \pm\pi n_i. \tag{6.6.2}$$

Таким образом, границы зон Бриллюэна соответствуют таким значениям волновых векторов (или импульсов) электрона, при которых электронная волна не может распространяться в решётке. По мере приближения к границе зоны Бриллюэна (при увеличении $|\mathbf{k}|$) бегущая электронная волна всё более тормозится решёткой и для граничных значений $\mathbf{k}$ становится стоячей, а компонента групповой скорости волны $|\mathbf{v}_g|_n = (\partial E/\partial \mathbf{p})_n$, нормальная к границе зоны Бриллюэна, обращается в нуль. Эта особенность взаимодействия электрона с решёткой лежит в основе принципиального различия между динамикой электрона в металле и динамикой свободного электрона.

6.6.1. Зоны Бриллюэна двумерных решёток. Границы зон Бриллюэна для двумерного или трёхмерного кристалла являются соответственно теми прямыми или плоскостями в $\mathbf{p}$-пространстве, на которых обращается в нуль нормальная составляющая групповой скорости электрона $(\mathbf{v}_g)_n = (\partial E/\partial \mathbf{p})_n$. Поэтому, чтобы построить 1-ю, 2-ю, 3-ю и следующие зоны, необходимо прежде всего найти в импульсном пространстве все возможные семейства плоскостей, на которых $(\mathbf{v}_g)_n$ обращается в нуль. При построении таких плоскостей удобно поступить следующим образом: рассматривать последовательно семейства эквидистантных плоскостей, образованных атомами кристалла, начиная с семейств, соседние плоскости которых наиболее удалены друг от друга, и переходя к семействам со всё более коротким периодом a_i (расстоянием между соседними плоскостями семейства).

Для каждого семейства в реальной решётке (в $\mathbf{r}$-пространстве) рассматривается плоская волна, распространяющаяся по направлению перпендикуляра $\mathbf{a}_i/|a_i|$ к плоскостям семейства. Значения волновых

векторов $\mathbf{k}_n$ в этом направлении, которые определяют в $\mathbf{p}$-пространстве положение плоскостей разрыва энергии (отражающих плоскостей), находятся из условия Вульфа–Брэгга

$$n\lambda_n = 2a_i, \quad \text{где} \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{6.6.3}$$

откуда

$$k_n = \frac{2\pi}{\lambda_n} = \pm\frac{\pi n}{a_i}, \quad p_n = \pm\frac{\pi\hbar n}{a_i}. \tag{6.6.4}$$

Таким образом, каждому семейству эквидистантных атомных плоскостей в кристалле соответствует семейство параллельных ему отражающих плоскостей в $\mathbf{p}$-пространстве, которые задаются значениями импульсов $p_n = \pm\pi\hbar n/a_i$ в направлении единичного вектора $\mathbf{a}_i/|a_i|$.

Для демонстрации метода построения плоскостей разрыва энергии, изложенного выше, и конструирования из них границ зон, рассмотрим двумерный кристалл с плоской квадратной решёткой, имеющей период a (рис. 6.6.3, *а*).

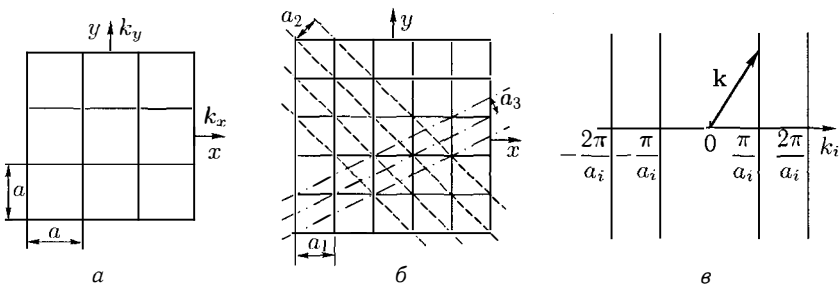


Рис. 6.6.3. *а*) Плоская квадратная решётка с периодом a; *б*) эквидистантные семейства линий на расстоянии $a_1 = a$, $a_2 = a/2^{1/2}$, $a_3 = a/5^{1/2}$; *в*) линии разрыва энергии в $\mathbf{k}$-пространстве от параллельных цепочек атомов, расположенных на расстоянии a_i

Рассмотрим вначале семейства эквидистантных линий, расположенных на максимальном расстоянии друг от друга. Таких семейств два: одно состоит из линий, перпендикулярных оси x (расстояние между ними $a_1 = a$); другое образовано линиями, перпендикулярными оси y (рис. 6.6.3, *б*). Легко убедиться, что других семейств с периодом a не существует. Затем следуют два семейства линий, расположенных на расстояниях $a_2 = a/2^{1/2}$ друг от друга (диагональные штриховые линии на рис. 6.6.3, *б*). Далее идут четыре эквивалентных семейства прямых. Одно из этих семейств изображено на рис. 6.6.3, *б* штрихпунктирными линиями. Образующие его прямые проходят на расстояниях $a_3 = a/5^{1/2}$ друг от друга.

Рассмотрим одно из построенных семейств, в котором эквидистантные линии проходят на расстояниях a_i друг от друга. Пусть электрон с волновым вектором $\mathbf{k}_i$ движется перпендикулярно линиям этого се-

мейства. При значениях вектора $\mathbf{k}_i = \pm\pi n/a_i$ нормальная компонента скорости $(\mathbf{v}_g)_n$ обращается в нуль. Эти значения волнового вектора определяют в данном направлении положения границ зон Бриллюэна.

Выберем в $\mathbf{k}$-пространстве начало координат и проведём через него линию, параллельную вектору $\mathbf{k}_i$. Отметим точки $\pm\pi n/a_i$ на этой линии и проведём через них перпендикулярные прямые (рис. 6.6.3, *в*). Эти прямые и будут границами зон Бриллюэна. У всех векторов, проведённых из начала координат в $\mathbf{k}$-пространстве в любую точку на этих линиях, их проекция на выбранное направление $\mathbf{k}_i$ равняется $\pm\pi n/a_i$. Чем больше расстояние a_i между эквидистантными линиями, тем ближе к началу координат в $\mathbf{k}$-пространстве расположены границы зон. Так как первой зоной Бриллюэна называется площадь (в трёхмерном случае — объём) в $\mathbf{k}$-пространстве, ограниченная совокупностью прямых (плоскостей), на которых $(\mathbf{v}_g)_n = 0$, наиболее близко расположенных к началу координат, то для её построения нужно прежде всего рассматривать семейства эквидистантных прямых в исходной решётке, расположенных друг от друга на наибольшем расстоянии.

Таким образом, построение первой зоны Бриллюэна для решётки, показанной на рис. 6.6.3, *а*, необходимо начать, используя два взаимно перпендикулярных семейства линий с максимальным расстоянием между ними, равным периоду решётки a. Рассмотрим волновые векторы электрона, ортогональные каждому из таких семейств (на рис. 6.6.3, *а* это векторы $\mathbf{k}_x$ и $\mathbf{k}_y$).

Через начало координат в $\mathbf{k}$-пространстве проводим прямые, параллельные векторам $\mathbf{k}_x$ и $\mathbf{k}_y$. Перпендикулярно этим прямым проводим линии через точки, соответствующие значениям волнового вектора $k_i = \pm\pi n/a$, где $n = 1, 2, 3, \ldots$ Отметим, что эти линии параллельны выбранным семействам эквидистантных линий в решётке кристалла, но расстояние между ними обратно пропорционально a (рис. 6.6.4, *а*). Проведённое построение эквивалентно построению ячейки Вигнера–Зейтца обратной решётки (см. гл. 3, рис. 3.6.5, *а*), т. е. первая зона Бриллюэна является ячейкой Вигнера–Зейтца обратной решётки.

Следующие два семейства эквидистантных линий с периодом, равным $a/2^{1/2}$ (диагональные семейства на рис. 6.6.3, *б* и 6.6.4, *б*), дадут линии в $\mathbf{k}$-пространстве, расположенные под углом 45° к построенным выше и проходящие на расстояниях $\pm\sqrt{2}\,\pi/a$ от начала координат (рис. 6.6.4, *в*).

Аналогично строится совокупность линий, соответствующих четырём семействам эквидистантных линий, имеющих период $a/\sqrt{5}$ и т. д.

Продолжая построение далее, можно нанести в $\mathbf{k}$-пространстве все возможные линии, всё более и более удалённые от начала координат по мере уменьшения периода порождающих их семейств эквидистантных линий. Однако, как станет ясно из дальнейшего, построение большого числа различных семейств таких линий разрыва энергии не имеет практического смысла.

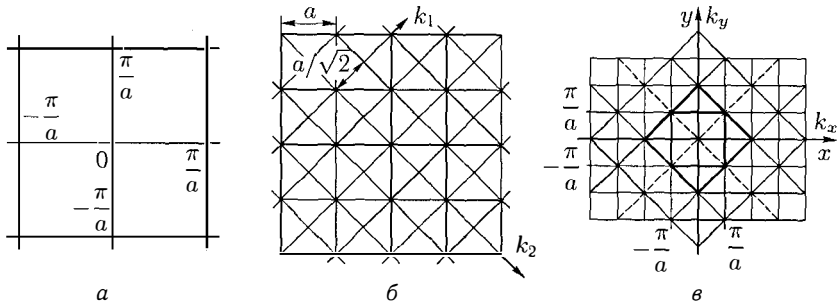


Рис. 6.6.4. *а*) Первая зона Бриллюэна плоской квадратной решётки, изображённой на рис. 6.6.3, *а*; *б*) два семейства эквидистантных линий, проходящих через узлы решётки на расстоянии a (максимальное расстояние) и на расстоянии $a/2^{1/2}$; *в*) линии в $\mathbf{k}$-пространстве, проходящие на минимальном удалении $\pm\pi/a$ от начала координат (образуют первую зону Бриллюэна) и на расстоянии $\pm\pi 2^{1/2}/a$ (ограничивают вторую зону Бриллюэна)

Приступим теперь к конструированию зон Бриллюэна. Как было указано, первая зона Бриллюэна представляет собой площадь, ограниченную совокупностью линий, на которых $(\mathbf{v}_g)_n = 0$, наиболее близко расположенных к началу координат. Вторая зона Бриллюэна есть совокупность площадей, прилегающих к границам первой зоны и равных по площади первой зоне. Аналогично третья зона состоит из площадей, прилегающих к границам второй зоны, равных по площади второй зоне, и т. д.

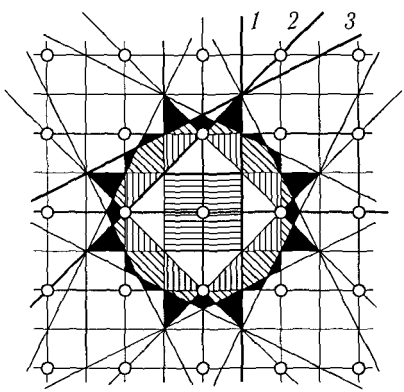


Рис. 6.6.5. Первые шесть зон Бриллюэна плоской квадратной решётки. Кружки — узлы обратной решётки

Первые шесть зон Бриллюэна для двумерной квадратной решётки показаны на рис. 6.6.5. Это так называемая схема *расширенных* зон Бриллюэна. Горизонтальной штриховкой обозначена первая зона, не заштрихована — вторая зона, вертикальной штриховкой показана третья зона, штриховкой под углом 45° — четвёртая зона, пятая зона закрашена в чёрный цвет, шестая зона оставлена незаштрихованной. Зоны становятся многосвязными начиная со второй. Каждая последующая зона Бриллюэна прилегает к границам предыдущей и равна ей по площади.

6.6.2. Первая зона Бриллюэна ГЦК-решётки. Принцип построения зон Бриллюэна в трёхмерном случае аналогичен описанно-

му и сводится к нахождению совокупности плоскостей, на которых $(\mathbf{v}_g)_n = 0$ в $\mathbf{k}$-пространстве и к классификации (по зонам) областей, ограниченных этими плоскостями.

Построим первую зону Бриллюэна для гранецентрированной кубической (ГЦК) решётки. Подробную решётку имеют, например, золото, серебро, медь. В этом случае семейства эквидистантных плоскостей, проходящих на максимальном удалении друг от друга, образуются плоскостями, расположенными на расстояниях $a/\sqrt{3}$ (две такие плоскости выделены штриховкой на рис. 6.6.6, *а*). Каждая из таких плос-

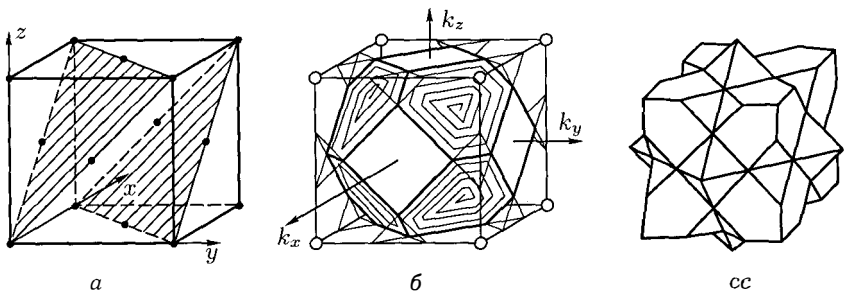


Рис. 6.6.6. *а*) Одно из четырёх эквивалентных семейств параллельных плоскостей плоскостей на максимальном расстоянии $a/3^{1/2}$ друг от друга в решётке ГЦК. Точками обозначены атомы в узлах решётки. *б*) Построение первой зоны Бриллюэна (кубооктаэдра, состоящего из 6 квадратов и 8 шестигранников) решётки ГЦК. Светлые кружки — узлы обратной решётки. *в*) Вторая зона Бриллюэна

костей содержит в себе диагонали трёх граней куба, имеющих одну общую вершину. Семейств с периодом $a/\sqrt{3}$ четыре. В пространстве волновых векторов они дадут восемь плоскостей разрыва энергии, отстоящих на $\sqrt{3}\pi/a$ от начала координат. Вторая группа семейств эквидистантных плоскостей имеет период $a/2$ $(a/2 < a/\sqrt{3})$ и состоит из граней куба и параллельных им плоскостей, проходящих через центральные атомы граней. Эти семейства в $\mathbf{k}$-пространстве дадут шесть плоскостей, перпендикулярных осям k_x, k_y, k_z и отстоящих от начала координат на расстояние $2\pi/a$.

Восемь плоскостей первого типа (с периодом $2\pi\sqrt{3}/a$) и шесть плоскостей второго (с периодом $4\pi/a$), пересекаясь между собой, ограничивают объём первой зоны Бриллюэна для кубической гранецентрированной решётки, которая представляет собой кубооктаэдр (рис. 6.6.6, *б*). Выбирая семейства эквидистантных плоскостей с периодом, меньшим $a/2$, и строя соответствующие им поверхности в $\mathbf{k}$-пространстве, можно сконструировать примыкающую к первой вторую зону, которая показана на рис. 6.6.6, *в* и т. д. Как и в двумерном случае, все зоны, начиная со второй, становятся многосвязными. Однако,

сумма всех объёмов, относящихся к каждой зоне, постоянна и равна объёму первой зоны.

Проведённое построение эквивалентно построению ячейки Вигнера–Зейтца обратной решётки (см. гл. 3, рис. 3.6.5, *б*), т. е. первая зона Бриллюэна решётки ГЦК является ячейкой Вигнера–Зейтца обратной решётки ОЦК (на рис. 6.6.6, *б* узлы обратной решётки обозначены светлыми кружками).

6.6.3. Первая зона Бриллюэна ОЦК-решётки. Проведём построение 1-й зоны Бриллюэна для объёмно-центрированной кубической (ОЦК) решётки (такую решётку имеют щелочные металлы при комнатной температуре). С этой целью найдём вначале семейства эквидистантных плоскостей, расположенных на наибольшем удалении друг от друга. Такие семейства образуются диагональными плоскостями, три из которых показаны рис. 6.6.7. Расстояния между этими плоскостями равны $a/\sqrt{2}$. Эквивалентных семейств такого типа шесть (вдвое меньше, чем число рёбер у куба). Поверхности одного из шести таких семейств параллельны плоскости, проходящей через рёбра 5 и 7 куба (см. рис. 6.6.6). Плоскости второго семейства параллельны плоскости, проходящей через рёбра 6 и 8, третьего — плоскости, проходящей через рёбра 10 и 12, и т. д.

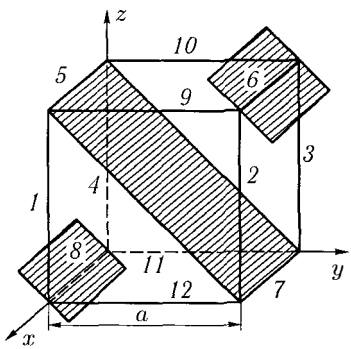


Рис. 6.6.7. Объёмно-центрированная кубическая решётка. Заштрихованная диагональная плоскость и две параллельные ей принадлежат к одному из трёх эквивалентных семейств параллельных плоскостей, расположенных на наибольшем расстоянии друг от друга $a/3^{1/2}$

Проведём через начало координат в $\mathbf{k}$-пространстве прямые в направлении волновых векторов, перпендикулярных каждому из шести семейств эквидистантных плоскостей. На расстоянии $\sqrt{2}\pi/a$ от начала координат построим плоскости, перпендикулярные указанным прямым (каждая пара этих плоскостей параллельна одному из семейств эквидистантных плоскостей, иными словами, каждое семейство эквидистантных плоскостей с периодом $a/\sqrt{2}$ порождает в $\mathbf{k}$-пространстве две параллельные им грани зоны Бриллюэна, расположенные на расстоянии $2\sqrt{2}\pi/a$ друг от друга).

Пересечение двенадцати таких плоскостей ограничивает объём первой зоны Бриллюэна, которая представляет собой ромбический додекаэдр (рис. 6.6.8). Два семейства диагональных плоскостей, перпендикулярных горизонтальной плоскости (на рис. 6.6.7 — это семейства, проходящие через рёбра 1–3 и 2–4), порождают четыре вертикальных грани (рис. 6.6.8, *б*). Четыре остальных семейства плоскостей, распо-

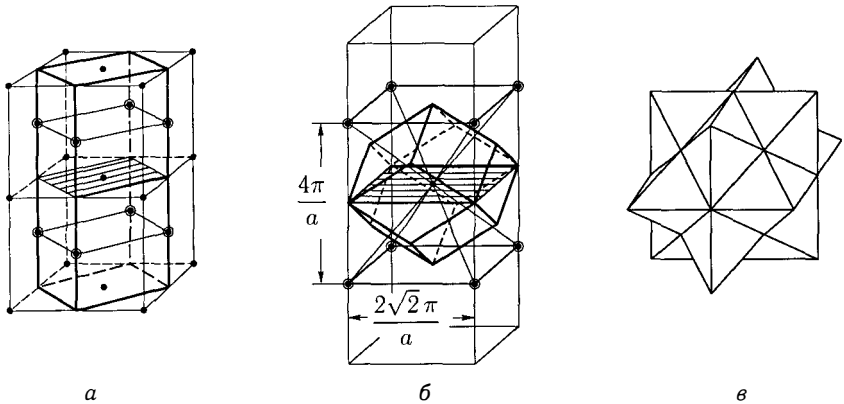


Рис. 6.6.8. Построение первой зоны Бриллюэна решётки ОЦК: *а*) две элементарных ячейки обратной ГЦК решётки, точками обозначены узлы обратной решётки; *б*) центральный параллелепипед, выделенный жирными линиями на *а*) с восемью узлами обратной решётки (обведены кружками) и первой зоной Бриллюэна. Грани первой зоны Бриллюэна образуются плоскостями, проходящими через середины прямых, соединяющих центр с соседними узлами (обведены кружками); *в*) вторая зона Бриллюэна

ложенных под углом 45° к плоскости xy, порождают восемь граней, сходящихся на верхней и нижней вершинах ромбического додекаэдра (см. рис. 6.6.8, *б*). Каждому семейству соответствуют две плоскости, на которых $(\mathbf{v}_g)_n = 0$, расположенные симметрично относительно начала координат. Центры всех граней ромбического додекаэдра первой зоны расположены на одинаковом расстоянии от начала координат, равном $\sqrt{2}\,\pi/a$.

Построение первой зоны Бриллюэна ОЦК-решётки можно провести, построив ячейку Вигнера–Зейтца обратной решётки (ГЦК), как это показано на рис. 6.6.8. Вторая зона Бриллюэна состоит из призм, примыкающих к 12 граням первой зоны Бриллюэна — рис. 6.6.8, *в*.

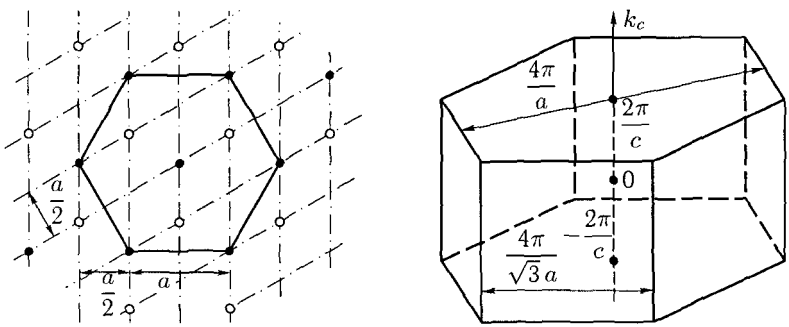
6.6.4. Первая зона Бриллюэна ГПУ-решётки. Проведём построение первой зоны Бриллюэна для гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решётки (см. рис. 3.6.4). Напомним, что ГПУ-решётка характеризуется отношением c/a, равным $\sqrt{8/3} \approx 1{,}633$.

Многие двухвалентные металлы (бериллий, магний, цинк, кадмий), а также некоторые трёхвалентные (иттрий, таллий) обладают гексагональной кристаллической структурой. Решётки этих металлов имеют отношение c/a, близкое к значению для ГПУ-решётки. Так, например, у таллия при температуре жидкого гелия $c/a = 1{,}593$. Таким образом, идеальная ГПУ-решётка является достаточно хорошей моделью кристаллической структуры указанных металлов.

Рассмотрим геометрию ГПУ-решётки. Ось симметрии наиболее высокого порядка, совпадающая с продольной осью любой из гексаго-

нальных призм в ГПУ-решётке, обозначается обычно c_3. Плоскости, перпендикулярные этой оси, носят название базисных. Базисные эквидистантные плоскости расположены на расстояниях c друг от друга. Посередине между двумя соседними базисными плоскостями располагается ещё одна атомная плоскость (см. рис. 3.6.4). Эти плоскости порождают в $\mathbf{k}$-пространстве плоскости зоны Бриллюэна, ортогональные волновому вектору $\mathbf{k}_c$, направленному вдоль оси c_3. Семейство таких плоскостей имеет период $4\pi/c$. Две плоскости семейства, ближайшие к началу координат в $\mathbf{k}$-пространстве, ограничивают 1-ю зону Бриллюэна в направлении вектора $\mathbf{k}_c$.

Для построения границ 1-й зоны Бриллюэна в направлениях, параллельных $\mathbf{k}_c$, рассмотрим одну из эквидистантных атомных плоскостей, параллельных базисной плоскости (рис. 6.6.9, *а*). Здесь чёрными кружками показаны атомы, расположенные непосредственно на данной



а *б*

Рис. 6.6.9. *а*) Базисная плоскость в гексагональной плотноупакованной решётке (ГПУ). Чёрные кружки — атомы в этой плоскости, пустые кружки — проекции на эту плоскость атомов в соседних атомных плоскостях на расстоянии $\pm c/2$ вдоль оси c_3; *б*) первая зона Бриллюэна ГПУ решётки

плоскости, а светлыми — проекции на эту плоскость атомов, расположенных в соседних плоскостях, смещённых на расстояния $\pm c/2$ вдоль оси c_3.

Рассмотрим различные семейства эквидистантных плоскостей, параллельных оси c_3. Среди них имеется три семейства с максимальным периодом $a/2$. Эти семейства переходят друг в друга при повороте вокруг оси c_3 на угол $\pm\pi/3$. Период каждого семейства равен $a/2$. На рис. 6.6.9, *а* штрих-пунктиром показаны линии пересечения с базисной плоскостью двух из указанных семейств, расположенных под углом 60° друг к другу.

В пространстве волновых векторов каждое семейство с периодом $a/2$ порождает две плоскости разрыва энергии, расположенные на расстояниях $4\pi/a$. Шесть таких плоскостей, симметричных относительно оси $\mathbf{k}_c$ и ближайших к началу координат в $\mathbf{k}$-пространстве, совместно

с двумя ближайшими плоскостями, перпендикулярными $\mathbf{k}_c$, образуют гексагональную призму (рис. 6.6.9, *б*). Рёбра правильного шестиугольника в основании призмы равны $4\pi/\sqrt{3}\,a$, высота призмы $-4\pi/c$.

Рассматривая все возможные семейства эквидистантных плоскостей, расположенных под различными углами к оси c_3 (не равными 0° или 90°), нетрудно убедиться, что не существует каких-либо плоскостей в $\mathbf{k}$-пространстве, пересекающих построенную гексагональную призму. Таким образом, её поверхность состоит из плоскостей, ближайших к началу координат, а сама гексагональная призма представляет собой 1-ю зону Бриллюэна для ГПУ-решётки. Отношение высоты призмы $4\pi/c$ к стороне основания $4\pi/\sqrt{3}$ а составляет $\sqrt{3}\,a/c \approx 1{,}06$.

Заметим, что гексагональная призма первой зоны Бриллюэна повёрнута на угол ±30° вокруг оси $\mathbf{k}_c$ по отношению к исходной гексагональной призме в кристаллической решётке.

6.6.5. Зоны Бриллюэна для простой кубической решётки. В заключение этого раздела рассмотрим первые четыре зоны Бриллюэна простой кубической решётки. Первая зона Бриллюэна — также куб со стороной $2\pi/a$. Её грани возникают из трёх семейств эквидистантных плоскостей в прямом пространстве, находящихся на максимально возможном расстоянии, равном периоду решётки а (см. рис. 6.6.3). Вторая зона Бриллюэна примыкает к первой, равна ей по объёму и образована следующими семействами параллельных плоскостей, по аналогии с двумерным случаем, рассмотренным в п. 6.6.1. На рис. 6.6.10 приведены первые четыре зоны Бриллюэна простой кубической решётки.

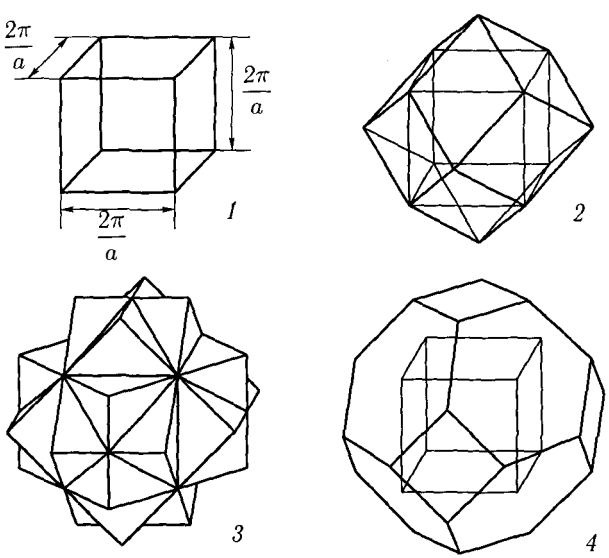


Рис. 6.6.10. Первые четыре зоны Бриллюэна простой кубической решётки

6.6.6. Первая зона Бриллюэна — ячейка Вигнера–Зейтца обратной решётки. Проведённые геометрические построения показывают, что векторы основных трансляций обратной решётки (см. 3.6.3) определяют положения центров первых зон Бриллюэна в $\mathbf{k}$-пространстве и, следовательно, периодичность зависимости энергии E от волнового вектора в этих направлениях. Если вектор обратной решётки $\mathbf{g}$ (см. 3.6.4), то очевидно

$$E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k} + \mathbf{g}). \tag{6.6.5}$$

При простейшем квадратичном законе дисперсии из (6.6.5) получаем

$$\mathbf{k}^2 = \mathbf{k}^2 + 2(\mathbf{k}\mathbf{g}) + \mathbf{g}^2, \tag{6.6.6}$$

откуда скалярное произведение

$$\left(\mathbf{k} + \frac{\mathbf{g}}{2}, \mathbf{g}\right) = 0. \tag{6.6.7}$$

Условие (6.6.7) определяет положение поверхностей, на которых нормальная компонента групповой скорости электронов в $\mathbf{k}$-пространстве равна нулю: $(\mathbf{v}_g)_n = 0$ и при выборе в качестве векторов обратной решётки основных векторов трансляций даст границы первой зоны Бриллюэна.

Отсюда получается следующая схема построения зон Бриллюэна. Для заданной решётки строится обратная. Любой выбранный узел соединяется прямыми с соседними узлами. Через середины полученных отрезков проводятся перпендикулярные им плоскости. Объём, ограниченный этими плоскостями в обратном пространстве будет ячейкой Вигнера–Зейтца. Необходимо в $\mathbf{p}$-пространстве увеличить масштаб в $\hbar$ раз чтобы получить первую зону Бриллюэна. Построение этим методом зон Бриллюэна проиллюстрировано на рис. 6.6.6 и 6.6.8 для ГЦК- и ОЦК-решёток.

В заключение этого параграфа перечислим основные свойства зон Бриллюэна:

1) центры зон Бриллюэна являются узлами обратной решётки;

2) для одноатомного кристалла число состояний в зоне Бриллюэна равно числу атомов в кристалле;

3) объёмы 1, 2 и т. д. зон Бриллюэна одинаковы;

4) в каждой зоне Бриллюэна есть точки максимума и минимума энергии;

5) на границе зоны Бриллюэна нормальная составляющая скорости электрона $(\mathbf{v}_g)_n = 0$ равна нулю;

6) Величина разрыва энергии на границах зон Бриллюэна определяется эффективным потенциалом (см. § 6.7).

§ 6.7. Поверхность Ферми

Закон дисперсии определяет зависимость энергии квазичастицы от её импульса. В общем случае эта зависимость достаточна сложна и не всегда может быть выражена в аналитической форме. Кроме того, она может качественно меняться при изменении величины квазиимпульса. Однако, поскольку изменение энергии электронов $\Delta\varepsilon$ в металлах при различных физических воздействиях обычно намного меньше энергии Ферми E_F (см. § 6.1), в большинстве случаев *достаточно* определить связь между энергией и импульсом только при значении энергии $E = E_F$, т. е. для фермиевских электронов.

Уравнение $E(p) = E_F$ в пространстве импульсов определяет поверхность постоянной энергии, которая носит название *поверхности Ферми*. Поверхности Ферми у металлов могут иметь очень сложный вид. При малых энергиях возбуждения поверхность Ферми может рассматриваться как жёсткий «каркас». Форма поверхности Ферми и характер её изменения при небольших вариациях энергии Ферми полностью определяют свойства фермиевских электронов.

6.7.1. Модель почти свободных электронов. Существуют два метода построения энергетического спектра электронов в металлах: модели сильной и слабой связи. В первом методе, в качестве исходных, рассматриваются атомные волновые функции валентных электронов и соответствующие им энергетические уровни, которые размываются в зоны в результате межатомного взаимодействия. Но более наглядным является второй метод, в котором предполагается, что величина эффективного рассеивающего потенциала $V_{эф}$ ионов решётки мала, что позволяет, в качестве исходной, рассматривать волновую функцию свободного фермиевского электрона, рассеивающегося слабым периодическим потенциалом решётки. Заметим, что предположение о малости эффективного рассеивающего потенциала решётки является хорошим приближением для большинства металлов, их сплавов, вырожденных полупроводников и может быть достаточно строго обосновано теоретически. Под эффективным рассеивающим потенциалом ионов подразумевается не истинный экранированный кулоновский потенциал, а потенциал, определяющий рассеяние фермиевских электронов, т. е. электронов, расположенных на поверхности Ферми и движущихся в решётке с скоростями порядка 10^6 м/с.

В дальнейшем изложении будем исходить именно из этого предположения. Малость эффективного рассеивающего потенциала в решётке чрезвычайно упрощает решение задачи о движении электрона в периодическом поле кристаллической решётки. Формально это означает, что задача о движении электрона в поле истинного решёточного потенциала $V(\mathbf{r})$ эквивалентна задаче о движении почти свободного электрона в периодическом поле некоторого малого потенциала, которую можно решать методами теории возмущений, используя в качестве мало-

го параметра величину отношения энергии эффективного потенциала к энергии Ферми $V_{эф}/E_F$.

Характер изменения зависимости энергии электрона от его импульса при наложении слабого периодического потенциала проще всего проиллюстрировать на примере одномерной модели, когда энергия E зависит только от одной компоненты импульса $\mathbf{p}$.

6.7.2. Электронная волна в цепочке атомов. Рассмотрим распространение электронной волны вдоль цепочки атомов с периодом a, расположенной в направлении оси x. Будем исходить из простейшего квадратичного закона дисперсии электрона $E = p^2/(2m^*)$, где m^* — эффективная масса фермиевского электрона.

Достаточно слабый периодический потенциал $V_{эф}(x)$ не может существенно изменить закон дисперсии вдали от границ зон Бриллюэна. Таким образом, при малых импульсах электрон в решётке движется в первом приближении, как свободная частица с групповой скоростью $v_g = \partial E/\partial p = p/m^*$. Однако при значениях импульса p_x, приближающихся к граничным значениям $\pm(\pi\hbar/a)n$ в зоне Бриллюэна, для которых выполняется условие Вульфа–Брэгга $n\lambda_B = 2a$, электронная волна начинает тормозиться решёткой и групповая скорость волны уменьшается по сравнению с величиной p/m^*. Это означает, что зависимость E от p в первой зоне отклоняется вниз (в сторону меньших значений E) от параболической зависимости $E = p^2/(2m^*)$ (рис. 6.7.1), во второй зоне, вблизи границ $p_x = \pm\pi\hbar/a$, — вверх и т. д. При некоторых значениях импульса $p = p'$ в первой зоне Бриллюэна кривая $E = E(p)$ имеет точки перегиба, в которых обращается в нуль вторая производная $\partial^2 E/\partial p^2$.

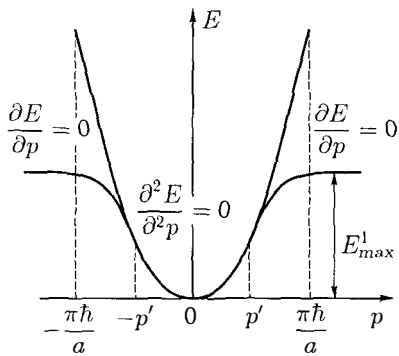


Рис. 6.7.1. Зависимость энергии от импульса в первой зоне Бриллюэна

Наиболее сильное возмущение параболическая зависимость $E = p^2/(2m^*)$ претерпевает в окрестности границ зон. Поскольку при $p = \pm\pi\hbar n/a$ групповая скорость $v_g = \partial E/\partial p$ обращается в нуль, кривая $E = E(p)$ должна подходить к границам зон с нулевым наклоном касательной (см. рис. 6.7.1).

Рассмотренный характер изменения зависимости E от p вблизи границ зон Бриллюэна приводит к тому, что при значениях импульса $p = \pm\pi\hbar n/a$ энергия испытывает разрыв и в спектре возникают энергетические щели — области запрещённых значений энергии. Какой физической картине такая ситуация соответствует?

Волновая функция свободного электрона $\psi_k^0(x) = A\exp(ik_x x)$ — бегущая волна, несущая импульс $p_x = \hbar k_x$. Бегущей волне соответствует постоянное значение плотности вероятности $|\psi_k^0(x)| = A^2$ обнаружить электрон в любой точке x в цепочке атомов, что означает, что электроны равномерно распределены в цепочке и, следовательно, плотность заряда свободных электронов — постоянная величина (напомним, что принятые циклические граничные условия позволяют не учитывать границы цепочки при рассмотрении бегущих волн).

При $k_x \to \pm\pi/a$ рассеянные на периодическом потенциале $V_{\text{эф}}$ волны начинают совпадать по фазе, в результате чего даже малый рассеивающий потенциал начинает вносить сильное возмущение в движение электронов. Когда k_x становится равным $\pm\pi n/a$, интенсивности первичных (с вектором k_x) и рассеянных (с вектором $-k_x$) волн сравниваются и образуются стоячие волны. Из бегущих волн $A\exp(in\pi x/a)$ и $A\exp(-in\pi x/a)$ можно сформировать только две стоячие волны

$$A\left[\exp\left(in\pi\frac{x}{a}\right) + \exp\left(-in\pi\frac{x}{a}\right)\right] \quad \text{и} \quad A\left[\exp\left(in\pi\frac{x}{a}\right) - \exp\left(-in\pi\frac{x}{a}\right)\right],$$

которым соответствуют волновые функции

$$\psi_1(x) = 2A\cos\left(\pi n\frac{x}{a}\right), \quad \psi_2(x) = 2Ai\sin\left(\pi n\frac{x}{a}\right). \tag{6.7.1}$$

Волновым функциям $\psi_1(x)$ и $\psi_2(x)$ отвечает периодическое вдоль цепочки распределение электронной плотности

$$|\psi_1(x)|^2 = 4A^2\cos^2\left(\pi n\frac{x}{a}\right), \quad |\psi_2(x)|^2 = 4A^2\sin^2\left(\pi n\frac{x}{a}\right). \tag{6.7.2}$$

Поскольку начало отсчёта x совпадает с положением одного из ионов цепочки, в стоячей волне $\psi_1(x)$ максимумы плотности электронных состояний с амплитудой $4\ A^2$ совпадают с положениями центров ионов (где потенциальная энергия электронов имеет наименьшее значение). В волне $\psi_2(x)$ максимумы электронной плотности расположены в середине между соседними ионами (где потенциальная энергия электронов максимальна). Вследствие этого средняя потенциальная энергия в состоянии $\psi_1(x)$ всегда меньше, чем уровень энергии, соответствующий бегущей волне с тем же самым квазиимпульсом $\pi\hbar n/a$, а в состоянии $\psi_2(x)$ — больше. Отличие значений энергии в состояниях $\psi_1(x)$ и $\psi_2(x)$ определяет величину разрыва энергии на границах зон Бриллюэна.

Как уже отмечалось, значения импульсов в 1-й, 2-й и т. д. зонах Бриллюэна являются физически эквивалентными. Но физически эквивалентным значениям импульса должны соответствовать одни и те же значения энергии. Чтобы удовлетворить этому требованию, произведём трансляцию (сдвиг) с периодом $2\pi\hbar/a$ эквивалентных половинок зон (интервалов $(0, -\pi\hbar/a)$, $(\pi\hbar/a, 2\pi\hbar/a)$ и т. п.) и соответствующих им участков зависимости $E(p)$.

В результате такой трансляции картина, изображённая на рис. 6.7.2, *а*, перейдёт в картину, показанную на рис. 6.7.2, *б*. При этом энергия становится *периодической* (с периодом $2\pi\hbar/a$) и *многозначной* функцией импульса. В энергетическом спектре образуются полосы разрешённых значений энергии — так называемые *энергетические зоны* (1-я, 2-я, 3-я и т. д.), разделённые интервалами запрещённых значений энергии. Однозначность зависимости энергии от импульса сохраняется лишь в пределах каждой энергетической зоны.

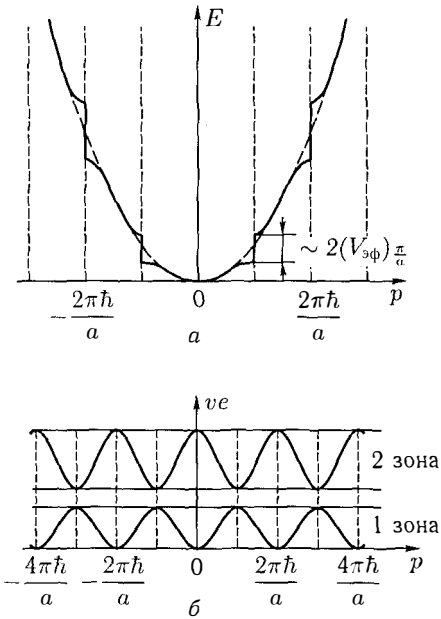


Рис. 6.7.2. *а*) Появление разрывов энергии на границах зон Бриллюэна в зависимости энергии E от импульса p; *б*) зависимость энергии от импульса в схеме повторяющихся зон Бриллюэна

Проделанные выше операции следует рассматривать как метод перехода от непрерывного энергетического спектра свободного электрона к состоящему из полос энергетическому спектру электрона в слабом периодическом поле *эффективного потенциала*. При этом важно обратить внимание на следующее. Если рассматривать зоны Бриллюэна с точки зрения возможных значений импульса, то можно ограничиться 1-й зоной, так как в этом смысле все зоны эквивалентны и 1-я зона содержит в себе все физически различные значения импульсов. Однако, для того чтобы построить энергетические зоны (см. рис. 6.7.2, *а*), необходимо было рассмотреть несколько зон Бриллюэна. Зависимость $E(p)$ в 1-й зоне Бриллюэна привела путём трансляции к построению первой энергетической зоны. Та же зависимость во 2-й зоне Бриллюэна позволила построить вторую энергетическую зону и т. д.

Полученная картина зонного спектра существенно усложняется в случае двух или трёх измерений. Это связано с тем, что расстояния до границ зон Бриллюэна становятся зависящими от направления импульса, а следовательно, и связь между энергией и импульсом становится различной для разных направлений в решётке. Тем не менее общая идея рассмотренного выше метода построения энергетического спектра для одномерной цепочки может быть использована при построении энергетического спектра трёхмерных кристаллов.

6.7.3. Заполнение зоны Бриллюэна электронами на примере плоской квадратной решётки. Многозонность энергетического спектра приводит к тому, что у металлов может существовать (и, как правило, существует) несколько изоэнергетических поверхностей $E_i(p) = E_{Fi}$ *в разных зонах*, совокупность которых образует общую поверхность Ферми. Чтобы построить поверхность Ферми надо найти *в пространстве* импульсов границы областей, заполненных электронами.

Для выяснения механизма, приводящего к образованию сложных изоэнергетических поверхностей в зонах, рассмотрим, как заполняется электронами зона Бриллюэна для плоской квадратной решётки с периодом a. Напомним, что два электрона занимают в плоском $\mathbf{p}$-пространстве площадь, равную $(2\pi\hbar)^2/S$, где S — площадь кристалла. Поэтому при увеличении числа электронов *растёт величина* фермиевского импульса, определяющего границу заполненной области.

Как было показано ранее, первая зона Бриллюэна для плоской квадратной решётки представляет собой квадрат со стороной $2\pi\hbar/a$, расположенный симметрично по отношению к началу координат в $\mathbf{p}$-пространстве. В центре первой зоны Бриллюэна находится минимум энергии, поскольку при $p = 0$ энергия E также равна нулю.

Выберем два направления из центра зоны (рис. 6.7.3, *а*): *1* — к ближайшей точке на границе (это направление совпадает с направлениями осей p_x и p_y) и *2* — к наиболее удалённой точке границы по

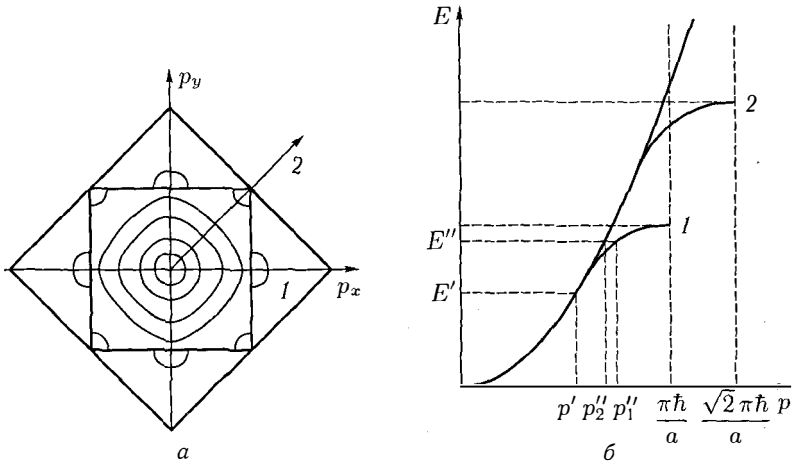


Рис. 6.7.3. *а*) Последовательное заполнение первой зоны Бриллюэна плоской квадратной решётки электронами; *б*) *зависимости* энергии E от импульса p в первой зоне Бриллюэна по двум направлениям 1 и 2

направлению диагоналей квадрата. Расстояния от начала координат до границ первой зоны по этим направлениям соответственно равны $\pi\hbar/a$ и $2^{1/2}\pi\hbar/a$. Зависимости E от p вдоль каждого из *направлений*

показаны на рис. 6.7.3, *б* (кривые *1* и *2*). Для малых импульсов вблизи центра первой зоны закон дисперсии близок к квадратичному: $E = p^2/2m^*$ и изоэнергетические кривые $E(p) = \text{const}$ близки к окружностям с радиусом $p = \sqrt{2m^*E}$. По мере приближения к границе зоны зависимость E от p начинает отклоняться от параболической.

В направлении *1* граница зоны расположена в $\sqrt{2} \approx 1{,}41$ раза ближе, чем в направлении *2*. Благодаря этому отклонение функции $E(p)$ от параболы в первом случае происходит при меньших значениях импульса. В области малых импульсов (p меньше некоторого значения p', которому соответствует энергия электрона E') кривые *1* и *2* на рис. 6.7.3, *б* практически совпадают друг с другом и с параболой $E = p^2/(2m^*)$. При $p > p'$ кривая *1* идёт ниже кривой *2* так, что одной и той же энергии (например, $E = E''$) вдоль направления *1* соответствуют большие импульсы (p_1''), чем вдоль направления 2 (p_2'').

Это означает, что изоэнергетические кривые $E(p) = \text{const}$, бывшие при $E < E'$ концентрическими окружностями с радиусом $p = \sqrt{2m^*E}$, начинают как бы притягиваться к серединам границ зоны Бриллюэна, расположенным наиболее близко к центру зоны. Степень искажения изоэнергетических кривых определяется близостью их к границе зоны и величиной эффективного рассеивания потенциала $V_{\text{эф}}$ (см. рис. 6.7.2). Очевидно, что при $|V_{\text{эф}}| = 0$ никакого искажения не будет происходить вообще, а сами границы зон Бриллюэна исчезнут.

При увеличении концентрации электронов «выступы» искажённой окружности Ферми приближаются к границам в четырёх эквивалентных направлениях *1*. Поскольку касание поверхности Ферми с границей зоны Бриллюэна невозможно (нормальная составляющая групповой скорости электронов на границе $(\mathbf{v}_g)_n = 0$), то при некотором малом расстоянии между «выступами» и границей в точках её пересечений с осями p_x и p_y должна произойти качественная перестройка изоэнергетической кривой, в результате которой нормаль к кривой вблизи границы зоны становится параллельной границе, а сама кривая, бывшая замкнутой, разрывается и пересекает границу под прямым углом. Происходит качественное изменение топологии изоэнергетической кривой, при котором замкнутая односвязная кривая переходит в многосвязную. Аналогичное изменение происходит и в трёхмерном случае. Замкнутая односвязная поверхность Ферми в $\mathbf{p}$-пространстве переходит к многосвязную.

Характер дальнейшего изменения кривой Ферми при увеличении концентрации электронов зависит от величины разрыва энергии $\Delta E \approx 2|V_{\text{эф}}|$ на границе зоны. Задача перестаёт быть однозначной. Появляются две различные возможности.

1. Разрыв энергии ΔE настолько велик, что минимум энергии во второй энергетической зоне $E^{\text{II}}_{\min}$ лежит выше максимума энергии в первой энергетической зоне $E^{\text{I}}_{\max}$. Заметим, что максимумы энергии в первой зоне Бриллюэна расположены в её углах, а минимумы энер-

гии во второй зоне Бриллюэна — в четырёх эквивалентных точках, соответствующих значениям импульса

$$p_x = \pm\frac{\pi\hbar}{a}, \quad p_y = 0; \qquad p_y = \pm\frac{\pi\hbar}{a}, \quad p_x = 0. \tag{6.7.3}$$

В этом случае при увеличении концентрации n электронов энергетически выгодно заполнение всех разрешённых состояний в первой зоне. Полное число разрешённых состояний в зоне равно удвоенному числу атомов $2N$. Поэтому в рассматриваемом случае двухвалентные вещества являются диэлектриками или полупроводниками в зависимости от того, насколько велик интервал запрещённых энергий между зонами, равный разности $E^{\mathrm{II}}_{min} - E^{\mathrm{I}}_{\max}$. Расположение зон при $E^{\mathrm{II}}_{\min} > E^{\mathrm{I}}_{\max}$ схематически показано на рис. 6.7.4, *а*.

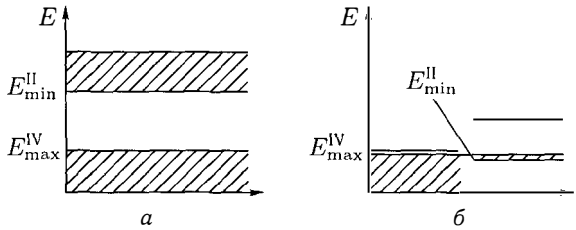


Рис. 6.7.4. *а*) Расположение зон при $E^{\mathrm{II}}_{\min} > E^{\mathrm{I}}_{\max}$. *б*) Расположение зон при $E^{\mathrm{II}}_{min} < E^{\mathrm{I}}_{\max}$

2. Разрыв энергии ΔE невелик, минимум энергии во второй зоне лежит ниже максимума энергии в первой ($E^{\mathrm{II}}_{\min} < E^{\mathrm{I}}_{\max}$, рис. 6.7.4, *b*).

В этом случае заполнение первой зоны происходит только до уровня энергии E, равного $E^{\mathrm{II}}_{\min}$. При больших значениях энергетически выгодным становится заполнение свободных состояний во второй зоне (естественно, одновременно с заполнением свободных состояний в первой зоне) в направлении *1* (см. рис. 6.7.3, *а*), соответствующих минимальным значениям энергии. При количестве электронов, равном $2N$, углы первой зоны останутся ещё незаполненными. Вторая зона заполнится лишь частично, причём число электронов в ней будет равно числу оставшихся незаполненными свободных мест в первой зоне.

При такой ситуации двухвалентные вещества являются металлами. В трёхмерном случае подобные условия реализуются для всех элементов второй группы периодической системы Менделеева.

§ 6.8. Построение изоэнергетических поверхностей

6.8.1. Поверхности Ферми щелочных металлов. Проведённый анализ изменения формы изоэнергетической поверхности при заполнении электронами первой зоны Бриллюэна достаточен, чтобы предсказать наиболее вероятный вид поверхности Ферми у элементов первой

группы периодической системы Менделеева. К ним относятся щелочные металлы (Li, Na, K, Rb), имеющие при комнатной температуре ОЦК-решётку, а также металлы Cu, Ag, Au, имеющие ГЦК-решётку.

Начнём со щелочных металлов. Первая зона Бриллюэна для ОЦК-решётки была построена в п. 6.6.2 настоящей главы и представляет собой ромбический додекаэдр (см. рис. 6.6.8). Все грани додекаэдра одинаковы и расположены на одном и том же расстоянии от центра зоны, равном $\sqrt{2}\pi\hbar/a$, где a — период решётки. У щелочных металлов N валентных электронов заполняют половину объёма первой зоны. Сделаем предположение, что часть пространства первой зоны Бриллюэна, заполненная электронами, ограничена поверхностью Ферми, достаточно близкой к сферической, и вычислим её средний радиус p_F. Величина p_F определится из равенства

$$\frac{4}{3}\pi p_F^3 = \frac{V_p}{2}. \tag{6.8.1}$$

Объём зоны Бриллюэна V_p (объём ромбического додекаэдра) в пространстве импульсов составляет $2(2\pi\hbar/a)^3$, откуда имеем

$$p_F = \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3}\frac{\pi\hbar}{a} \approx 1{,}242\frac{\pi\hbar}{a}. \tag{6.8.2}$$

Минимальное расстояние между идеальной сферой Ферми с таким радиусом и границей первой зоны равно

$$\sqrt{2}\,\frac{\pi\hbar}{a} - p_F \approx 0{,}172\frac{\pi\hbar}{a}. \tag{6.8.3}$$

Иными словами, радиус сферы Ферми p_F составляет приблизительно 83% от минимального расстояния от начала координат до граней первой зоны Бриллюэна. Поскольку величина эффективного потенциала, вообще говоря, невелика, то можно ожидать, что при таком относительно большом расстоянии от сферы Ферми до граней зоны Бриллюэна их искажающее влияние на форму поверхности Ферми будет также невелико. Однако радиус сферы Ферми не настолько мал, чтобы искажение реальной изоэнергетической поверхности у щелочных металлов из-за близости её к границе зоны было совершенно незаметным. Ожидаемые небольшие отклонения поверхности Ферми от сферы, очевидно, должны иметь характер двенадцати выпуклостей, расположенных в направлениях кратчайших расстояний от центра зоны до её граней (рис. 6.8.1).

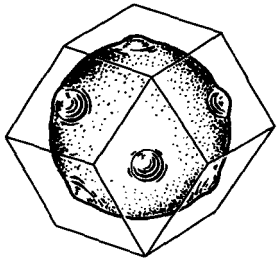


Рис. 6.8.1. Поверхность Ферми щелочных металлов

Небольшое отклонение поверхности Ферми от сферы количественно можно охарактеризовать величиной анизотропии поверхности

$$\frac{\Delta S}{S} = 2\,\frac{S_{\max} - S_{\min}}{S_{\max} + S_{\min}}, \tag{6.8.4}$$

где $S_{\max}$ и $S_{\min}$ — максимальная и минимальная величины площадей сечения поверхности Ферми плоскостями, проходящими через центр зоны Бриллюэна. Для сферы, очевидно, $\Delta S/S = 0$.

Экспериментально определённые значения анизотропии поверхности Ферми щелочных металлов приведены в табл. 6.8.1.

Таблица 6.8.1

Анизотропия поверхности Ферми щелочных металлов

Металл	Na	K	Rb	Cs
$\Delta S/S$, %	0,2	0,6	0,7	1,4

Видно, что анизотропия поверхности Ферми не превосходит 1,5 %. Поэтому замена реальной поверхности Ферми сферой приводит лишь к незначительной ошибке. Увеличение анизотропии $\Delta S/S$ вместе с ростом атомного номера в ряду щелочных металлов указывает на увеличение эффективного рассеивающего потенциала $|V_{\text{эф}}|$ в результате усложнения строения атомного остова. Этот результат очень интересен также потому, что он указывает на малость эффективного рассеивающего потенциала ионов в решётках щелочных металлов.

6.8.2. Поверхности Ферми благородных металлов. Рассмотрим теперь металлы первой группы, имеющие ГЦК-решётку (Cu, Ag, Au). Первая зона Бриллюэна в этом случае является кубооктаэдром (см. рис. 6.6.6), который менее симметричен, чем ромбический додекаэдр. Наиболее близкие к центру восемь шестиугольных граней зоны Бриллюэна отстоят от него в **p**-пространстве на расстоянии $\sqrt{3}\,\pi\hbar/a$. Шесть квадратных граней расположены на расстоянии $2\pi\hbar/a$ от центра. Объём кубооктаэдра $V_p = 4(2\pi\hbar/a)^3$. Он также наполовину заполнен электронами. Радиус p_{F} идеальной сферы Ферми в этом случае составляет $\left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/3}\frac{2\pi\hbar}{a} \approx \frac{1{,}56\pi\hbar}{a}$ и только на 9,8 % отличается от минимального расстояния от центра до границы зоны, приблизительно равного $1{,}73\pi\hbar/a$. Кроме того, вследствие более сложного строения ионных остовов эффективный рассеивающий потенциал $|V_{\text{эф}}|$ у меди, серебра и золота значительно превосходит $|V_{\text{эф}}|$ у щелочных металлов.

Большая степень близости сферы Ферми к границам зоны позволяет ожидать существенного искажения поверхности Ферми вблизи центров шестиугольных граней. Экспериментально установлено, что поверхность Ферми вблизи этих точек раскрывается и как бы присасывается к границам зоны. Это приводит к качественному изменению топологии поверхности Ферми, которая из закрытой односвяз-

ной поверхности превращается в открытую. На рис. 6.8.2 изображены поверхность Ферми в первой зоне Бриллюэна у Cu, Ag, Au и её сечение вертикальной плоскостью симметрии, проходящей через ось p_z (направление [001]) и биссектрису [110] угла между осями p_x и p_y.

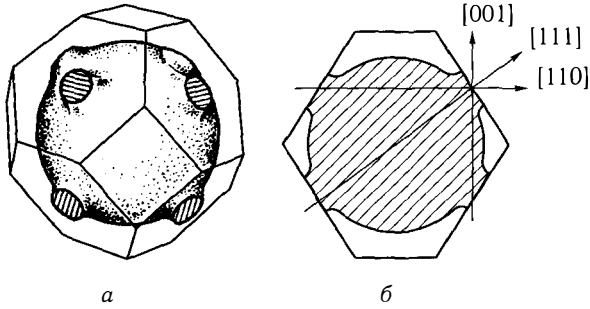


Рис. 6.8.2. Поверхность Ферми в первой зоне Бриллюэна у Cu, Ag, Au и её сечение вертикальной плоскостью симметрии, проходящей через ось p_z ([001]) и биссектрису [110] угла между осями p_x и p_y

Поскольку энергия является периодической функцией импульса, полученную поверхность Ферми в первой зоне Бриллюэна можно транслировать на периоды основных трансляций в **p**-пространстве. Эта операция приводит к поверхности, которая имеет четыре направления открытости и проходит через всё **p**-пространство. Вид такой поверхности и вид её сечения плоскостью симметрии (такой же, как и на рис. 6.8.2) показаны на рис. 6.8.3 и 6.8.4 соответственно.

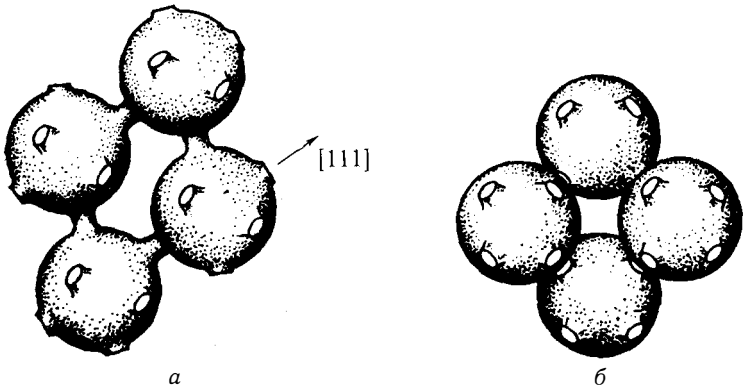


Рис. 6.8.3. Вид поверхности Ферми с разных направлений (*а* и *б*) у Cu, Ag, Au в схеме расширенных зон Бриллюэна

Таким образом, поверхность Ферми у меди, серебра и золота образует систему сфер, соединённых между собой узкими перемычками («шейками») в направлении пространственных диагоналей [111]. Тако

строение поверхности Ферми экспериментально впервые обнаружено Пиппардом. Сферическая часть поверхности в специальной литературе получила название «пузо». В одном из вертикальных сечений образуется замкнутое сечение, получившее название «собачья кость». Диаметр «шеек» между сферами сильно зависит от величины рассеивающего потенциала. С ростом атомного номера в ряду Cu, Ag, Au усложняется строение ионного остова металла. Это приводит к увеличению $|V_{эф}|$ и диаметра «шейки» поверхности Ферми.

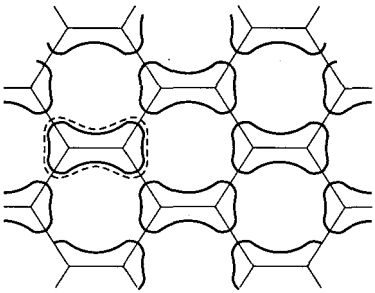


Рис. 6.8.4. Сечение поверхности Ферми у Cu, Ag, Au вертикальной плоскостью, проходящей через направления [001] и [111]. В этой плоскости получается замкнутое сечение, показанное пунктиром

Выше указывалось, что ОЦК-решётка щелочных металлов является термодинамически неустойчивой и при понижении температуры переходит в ГЦК-решётку. Можно ожидать, что при таком переходе близкие к сферическим поверхности Ферми, характерные для ОЦК-фазы, должны испытывать сильные искажения в направлениях к центрам шестиугольных граней зоны Бриллюэна для ГЦК-фазы, т. е. в направлениях пространственных диагоналей куба. Если бы величина $|V_{эф}|$ у щелочных металлов была такая же, как у золота, серебра и меди, то в результате этого искажения поверхность Ферми настолько сильно приблизилась бы к центрам граней, что произошёл бы разрыв сфероподобных поверхностей с образованием открытой поверхности, изображённой на рис. 6.8.2, *б*. Однако поскольку эффективный потенциал у щелочных металлов меньше, чем у благородных и меди, то можно ожидать или достаточно сильного искажения поверхности Ферми без перехода в открытую, или возникновения открытых поверхностей со значительно более тонкими перемычками («шейками»). Образование открытой поверхности наиболее вероятно у Cs, имеющего наибольшую среди щелочных металлов величину $|V_{эф}|$. Заметим, что экспериментальные данные по этому вопросу отсутствуют.

6.8.3. Метод Харрисона построения поверхностей Ферми. *Метод Харрисона* основан на том, что слабый эффективный потенциал $V_{эф}(r)$ вносит достаточно малое возмущение в движение свободного электрона во всём фазовом пространстве, за исключением областей, близких к границам зон Бриллюэна. Поверхность Ферми электронов является сферой, если она достаточно удалена от границ зон. Искажение сферы Ферми связано только с конечными разрывами ΔE энергии на границах, которые определяются величиной $2|V_{эф}|$. Поэтому, если значение $|V_{эф}|$ очень мало, поверхность Ферми сохраняет сферическую

форму даже в непосредственной близости к плоскостям разрыва энергии. Так, если разрывы энергии ΔE на границе зоны станут меньше величины неопределённости энергии электрона, найденной из соотношения Гейзенберга $\delta E\tau > \hbar$ (τ — время жизни частицы), то границы зон Бриллюэна перестанут сказываться на движении электрона. В этом случае интервал запрещённых энергий ΔE фактически исчезнет. То же самое произойдёт, если при уменьшении $|V_{\text{эф}}|$ величина ΔE станет много меньше энергии тепловых колебаний $k_{\text{B}}T$. Следовательно, при сколь угодно малом $|V_{\text{эф}}|$ поверхность Ферми может пересечь границы нескольких зон Бриллюэна, не «замечая» каркаса, образованного плоскостями, на которых энергия испытывает разрыв.

Сделаем теперь значение $|V_{\text{эф}}|$ отличным от нуля. Это приведёт к тому, что на границах зон появятся разрывы энергии и поверхность сферы исказится таким образом, чтобы пересечь границы под прямыми углами. Одновременно с этим энергия становится периодической функцией в $\mathbf{p}$-пространстве, что позволяет смещать (транслировать) части изоэнергетической поверхности на векторы основных трансляций. Таким способом можно построить изоэнергетические поверхности в различных зонах.

Метод Харрисона даёт хорошие результаты при построении поверхностей Ферми для всех одновалентных и поливалентных непереходных металлов, т. е. для металлов, внутренние электронные оболочки ионных остовов которых заполнены. Для этих металлов даже простое приближение модели почти свободных электронов позволяет получить достаточно хорошее качественное представление о форме изоэнергетических поверхностей в зонах. По существу, это приближение основано на возможности разделения электронов на атомные (т. е. электроны внутренних оболочек, которые не принимают участия в металлической проводимости) и коллективизированные (электроны, которые заполняют внешние оболочки в изолированном атоме металла, а в кристалле металла являются носителями тока). Поэтому метод Харрисона применим прежде всего к непереходным металлам, у которых металлические свойства связаны с перекрытием волновых функций валентных s- и p-электронов. Применимость этого метода к переходным металлам определяется степенью гибридизации s- и p-состояний с электронами незаполненных внутренних d- и f-оболочек. В тех случаях, когда гибридизация мала (волновые функции s- и p-электронов не перекрываются с волновыми функциями d- и f-электронов), валентные электроны можно рассматривать как квазисвободные и использовать для построения поверхности Ферми, в первом приближении, метод Харрисона. К таким металлам относятся одновалентные металлы Cu, Ag, Au и двухвалентные Zn, Cd и Hg. При сильной гибридизации почти свободных электронов и связанных с ионами электронов внутренних незаполненных оболочек приближение слабой связи становится некорректным.

Объём Δ в $\mathbf{p}$-пространстве, занятый электронами для металла валентности Z, равен

$$\Delta = \frac{V_p Z N}{2N} = \frac{Z V_p}{2}, \tag{6.8.5}$$

где V_p — объём зоны Бриллюэна, а $V_p/(2N)$ — объём, приходящийся на одно электронное состояние в зоне. Объём *сферы Харрисона* $4\pi p_{\mathrm{F}}^3/3$ совпадает с Δ и, следовательно, определяется только типом и параметрами кристаллической решётки (через величину V_p) и валентностью Z металла. *Радиус сферы Харрисона* равен

$$p_{\mathrm{F}} = \left(\frac{3 Z V_p}{8\pi}\right)^{1/3}. \tag{6.8.6}$$

В двумерном случае сфера Харрисона вырождается в *окружность Харрисона*, радиус которой равен

$$p_{\mathrm{F}} = \left(\frac{Z S_p}{2\pi}\right)^{1/2}, \tag{6.8.7}$$

где S_p — площадь двумерной зоны Бриллюэна в p-пространстве.

6.8.4. Построение поверхности Ферми в схеме расширенных зон Бриллюэна. Для простоты и наглядности рассмотрим вначале построение контура Ферми для гипотетического трёхвалентного металла ($Z = 3$), имеющего плоскую квадратную решётку с периодом a. Площадь S_p зоны Бриллюэна для такой решётки равна $(2\pi\hbar/a)^2$. Согласно (6.8.7)

$$p_{\mathrm{F}} = \sqrt{\frac{3}{2\pi}}\,\frac{2\pi\hbar}{a} \approx 1{,}382\,\frac{\pi\hbar}{a}. \tag{6.8.8}$$

Из центра первой зоны Бриллюэна (см. рис. 6.6.4, a) проводим окружность Харрисона. Поскольку радиус $p_{\mathrm{F}} \approx 1{,}382\pi\hbar/a$ меньше, чем расстояния до углов первой зоны, равные $\sqrt{2}\,\pi\hbar/a$, часть площади первой зоны в окрестности её углов окажется за пределами окружности Харрисона (рис. 6.8.5). С другой стороны, внутрь окружности Харрисона попадает некоторая площадь во второй зоне Бриллюэна. Отсюда следует, что у рассматриваемого «металла» первая зона не целиком заполнена электронами; кроме того, имеются небольшие заполненные области во второй зоне. Напомним ещё раз, что, проводя таким образом окружность Харрисона, мы предполагаем $|V_{\text{эф}}| = 0$. Будем считать теперь $|V_{\text{эф}}|$ отличным от нуля. При этом, как и в одномерном случае (см. рис. 6.7.2), происходит следующее:

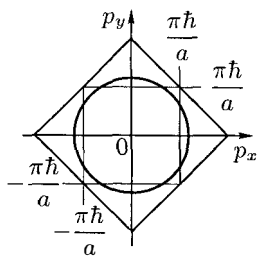


Рис. 6.8.5. Контур Ферми для гипотетического трёхвалентного «металла» с квадратной двумерной решёткой в схеме расширенных зон Бриллюэна при $|V_{\text{эф}}| = 0$

1) появляются разрывы энергии на границах зон (строго говоря, при $|V_{\text{эф}}| = 0$), т. е. по-

верхностей брэгговского отражения, вообще не было, и они появляются лишь при $|V_{эф}| \neq 0$;

2) энергия становится периодической функцией в $\mathbf{p}$-пространстве с периодом основных трансляций $2\pi\hbar/a$ по осям p_x и p_y.

В результате появления разрывов энергии на границах зон окружность Харрисона разрывается на границах и образует отдельные «куски» изоэнергетических кривых в зонах, как показано на рис. 6.8.6, *а*.

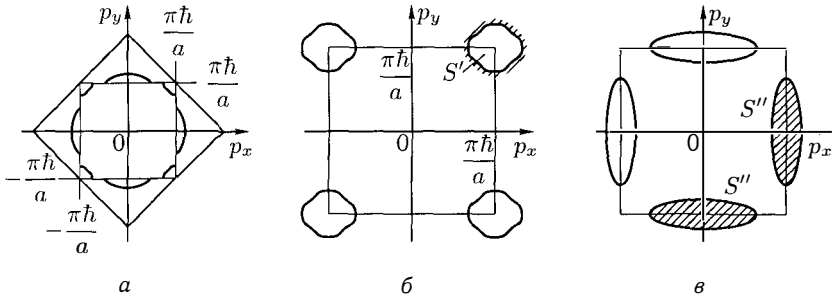


Рис. 6.8.6. *а*) Появление разрывов на окружности Харрисона (в данном случае контура Ферми) на границе первой и второй зон Бриллюэна при $|V_{эф}| \neq 0$ в схеме расширенных зон Бриллюэна. *б*) Контур Ферми, возникающий в первой зоне Бриллюэна после трансляций соответствующих участков; площадь внутри контура S'. *в*) Контуры Ферми, возникающие во второй зоне Бриллюэна после трансляций соответствующих участков в схеме расширенных зон Бриллюэна, площадь внутри контура S''

Проведём трансляцию этих «кусков» на периоды $2\pi\hbar/a$ вдоль осей p_x и p_y. Из «кусков» изоэнергетических кривых в первой зоне после трансляции можно построить замкнутые изоэнергетические кривые, расположенные в углах зоны (рис. 6.8.6, *б*). Аналогично из «кусков» кривых во второй зоне образуются замкнутые изоэнергетические кривые на сторонах квадрата (рис. 6.8.6, *в*). Совокупность всех изоэнергетических кривых в первой и во второй зонах образует двумерную кривую Ферми. Заметим, что из кусков изоэнергетической кривой, расположенных в первой зоне, можно построить только одну замкнутую кривую, окружающую площадь, незаполненную электронами, изображённую на рис. 6.8.6, *б* (естественно, что вследствие трансляционной симметрии эта кривая повторяется в $\mathbf{p}$-пространстве с периодом $2\pi\hbar/a$ в направлении осей p_x и p_y). Если площадь S', ограниченную этой кривой, разделить на площадь $(2\pi\hbar/a)^2/(2N)$ (здесь $(2\pi\hbar/a)^2$ — площадь зоны Бриллюэна, $2N$ — число электронных состояний в ней), приходящуюся на одно электронное состояние, то мы получим полное число вакантных мест n_1' (незаполненных состояний) в первой энергетической зоне

$$n_1' = \frac{2S'(E)a^2N}{(2\pi\hbar)^2}, \tag{6.8.9}$$

где N — число атомов в решётке. Так как a^2N даёт полную площадь двумерной решётки, количество вакантных мест на единицу площади решётки равно

$$n_1 = \frac{n_1'}{a^2N} = \frac{2S'(E)}{(2\pi\hbar)^2}. \qquad (6.8.10)$$

Из кусков изоэнергетической кривой, расположенных во второй зоне, можно построить две замкнутые кривые, которые заштрихованы на рис. 6.8.2, *в*. Площадь $S''(E)$, ограниченная каждой из этих кривых, составляет только половину площади, занятой электронами во второй зоне. Число электронных состояний n_2'' во второй зоне будет равно

$$n_2'' = \frac{2S''(E)2N}{(2\pi\hbar/a)^2} = \frac{4S''(E)a^2N}{(2\pi\hbar)^2}, \qquad (6.8.11)$$

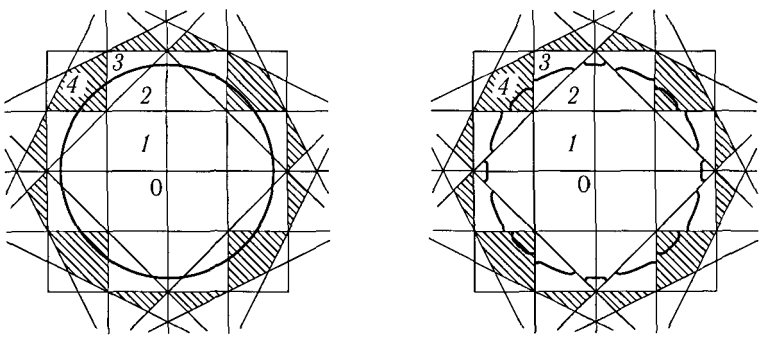
откуда концентрация n_2 электронов во второй энергетической зоне

$$n_2 = \frac{4S''(E)}{(2\pi\hbar)^2}. \qquad (6.8.12)$$

Выясним, как изменится форма изоэнергетических кривых в зонах, если валентность z рассматриваемого «металла» увеличить с трёх до четырёх. *Радиус окружности Харрисона* в этом случае равен

$$p_F = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\frac{2\pi\hbar}{a} \approx \frac{1{,}6\pi\hbar}{a}. \qquad (6.8.13)$$

Окружность Харрисона с таким радиусом содержит внутри себя первую зону Бриллюэна целиком внутри себя и проходит через вторую, третью и четвёртую зону (рис. 6.8.7, *а*). Переход от $V_{эф} = 0$ к конечному эффективному потенциалу вызывает разрывы окружности Харрисона



а *б*

Рис. 6.8.7. *а*) Окружность Харрисона в схеме расширенных зон Бриллюэна (с 1 по 4) для плоской квадратной решётки. Валентность $Z = 4$ при $|V_{эф}| = 0$. *б*) Контур Ферми в схеме расширенных зон Бриллюэна (с 1 по 4) для плоской квадратной решётки при валентности $z = 4$ при $|V_{эф}| \neq 0$

на границах зон: изоэнергетические кривые могут пересекать границы зон Бриллюэна только под прямыми углами (рис. 6.8.7, *б*).

Для построения замкнутых изоэнергетических кривых в различных зонах проведём трансляцию кусков окружности Харрисона на периоды $2\pi\hbar/a$ по осям p_x и p_y. Поскольку первая зона заполнена целиком, изоэнергетические кривые в ней отсутствуют (рис. 6.8.8, *а*). Кривые постоянной энергии во второй, третьей и четвёртой зоне показаны на

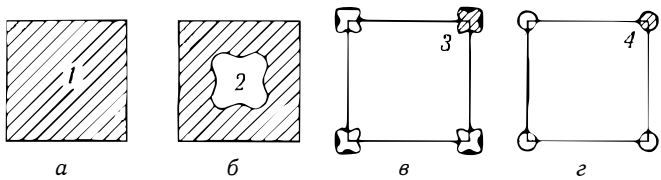


Рис. 6.8.8. Изоэнергетические контуры во 2, 3 и 4 зонах Бриллюэна гипотетического 4-х валентного металла с плоской квадратной решёткой (первая зона целиком заполнена)

рис. 6.8.8, *б*, *в* и *г* соответственно. Легко убедиться, что каждой зоне соответствует только одна замкнутая кривая.

Допустим, что радиус p_F окружности Харрисона слегка увеличился (*в результате увеличения числа электронов*). *При этом увеличиваются* заполненные электронами площади в 3-й и 4-й зоне, а ограниченная замкнутой кривой пустая площадь во 2-й зоне — уменьшается. Уменьшение последней связано с тем, что электронов во 2-й зоне становится больше, и это приводит к уменьшению числа вакантных мест.

Различие в характере изменения площадей, ограниченных кривыми $E(p) = \text{const}$ в различных зонах, при изменении числа электронов позволяет провести разделение изоэнергетических кривых на две группы: *электронные* и *дырочные*. К первой относятся изоэнергетические контуры (или поверхности в трёхмерном случае), которые ограничивают площади (объёмы), заполненные электронами. Ко второй — изоэнергетические контуры (поверхности), ограничивающие пустое пространство. Таким образом, в четырёхвалентном металле с плоской квадратной решёткой энергетическая кривая во 2-й зоне является дырочной, а кривые в 3-й и 4-й зонах — электронными. В целиком заполненной 1-й зоне электроны не принимают участия в физических процессах, и эта зона может вообще не рассматриваться.

Описанное выше построение изоэнергетических кривых на примере двумерного металла можно обобщить на случай трёх измерений. Однако, определение изоэнергетических поверхностей у реальных трёхмерных металлов представляет значительную трудность, так как требует предварительного построения нескольких зон Бриллюэна и нахождения кусков сферы Харрисона в этих зонах. Существует способ, при помощи которого можно упростить конструирование изоэнергетических

поверхностей в различных зонах. Рассмотрим ещё раз последовательность основных этапов проведённого выше построения.

Прежде всего обратим внимание на то, что при построении изоэнергетических поверхностей мы исходили из непериодической в **p**-пространстве картины так называемых *расширенных* зон Бриллюэна, т. е. из последовательности зон всевозрастающего номера, пристроенных одна к другой вокруг первой зоны Бриллюэна. Далее из центра первой зоны строилась одна окружность (сфера) Харрисона и находились куски кривой $E(\mathbf{p}) = E_{\mathrm{F}}$ в различных зонах. Переход к периодической в **p**-пространстве картине осуществлялся лишь на последнем этапе, когда при помощи трансляций отдельных кусков строились замкнутые кривые (поверхности) в зонах. Этот последний этап имеет принципиальное значение, так как только в результате его энергия становится многозначной и периодической функцией импульса. Однако переход к периодической картине можно провести предварительно. Такая операция, как будет видно далее, позволяет упростить построение поверхностей Ферми.

6.8.5. Построение поверхности Ферми в схеме повторяющихся зон Бриллюэна. Вместо того, чтобы рассматривать исходную непериодическую картину расширеных зон, можно заранее протранслировать в 1-ю зону Брилюэна границы разрыва энергии во 2-й, 3-й и т. д. зонах. Для плоской квадратной решётки с периодом a результат такой процедуры для первых трёх зон Бриллюэна иллюстрируется рис. 6.8.9.

После такой процедуры первая зона Бриллюэна содержит не только набор физически различных значений квазиимпульса, но и все возможные прямые (плоскости), на которых энергия испытывает разрывы. Тем самым мы заранее переходим к периодической картине в **p**-пространстве: пристроенные друг к другу первые зоны Бриллюэна с содержащимися внутри неё плоскостями разрыва энергии образуют периодическую структуру в p-пространстве.

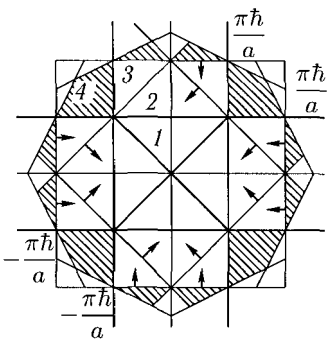


Рис. 6.8.9. Трансляция границ зон Бриллюэна с 1 по 3 в первую зону для построения поверхности Ферми в схеме повторяющихся зон Бриллюэна

Представим себе в **p**-пространстве мозаику, сложенную из приставленных друг к другу первых зон Бриллюэна. Такая структура получила название картины *повторяющихся зон*. Все соседние зоны эквивалентны между собой. Если ранее мы проводили одну окружность (сферу) Харрисона из центра 1-й зоны и рассматривали её границы во 2-й, 3-й и т. д. зонах, то теперь центр каждой зоны можно рассматривать как начало координат и проводить из него окружности (сферы) Харрисона. Результат такой

операции для четырёхвалентного металла с плоской квадратной решёткой представлен на рис. 6.8.10. Окружности Харрисона, проведённые из центров соседних зон, пересекаются между собой и образуют замкнутые изоэнергетические кривые, так как центры повторяющихся зон отстоят друг от друга на векторы основных трансляций. В результате автоматически получается та же самая картина, которая была построена выше для этого случая путём трансляции «кусков» окружности Харрисона из соседних зон.

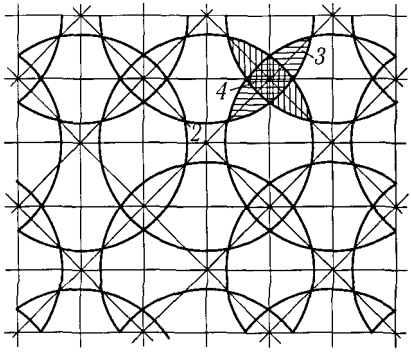


Рис. 6.8.10. Построение поверхности Ферми для четырёхвалентного металла с плоской квадратной решёткой в схеме повторяющихся зон Бриллюэна

Анализируя полученную картину, можно установить следующие закономерности:

1) области, ограниченные кусками линий отрицательной кривизны (линиями, вогнутыми внутрь), лежащие одновременно внутри k окружностей, представляют собой области, ограниченные дырочными изоэнергетическими кривыми в $(k+1)$-й энергетической зоне;

2) области, ограниченные кусками линий положительной кривизны (выпуклыми кривыми) и лежащие одновременно внутри k и более окружностей, представляют собой области, ограниченные электронными изоэнергетическими кривыми в k-й энергетической зоне.

Рассмотрим рис. 6.8.10. Область 2, ограниченная замкнутой изоэнергетической кривой во 2-й зоне, принадлежит только к одной окружности, проведённой из центра 1-й зоны. Она ограничена изоэнергетической кривой отрицательной кривизны по отношению к внутренней области и представляет собой изоэнергетический контур дырочного типа во второй энергетической зоне. Области, заштрихованные косой и двойной штриховкой (на рис. 6.8.10), так называемые «розетки», принадлежат одновременно трём и четырём окружностям. Они ограничены линиями положительной кривизны. Их граница, следовательно, является электронной изоэнергетической кривой в 3-й зоне. Центральная часть «розетки», которая заштрихована двойной штриховкой, принадлежит одновременно четырём окружностям. Её граница состоит из «кусков» кривых положительной кривизны и, следовательно, является электронной изоэнергетической кривой в 4-й зоне.

Для того, чтобы обобщить приведённые правила классификации изоэнергетических линий на случай трёх измерений, достаточно только заменить слова «линии» и «площади» на слова «плоскости» и «объёмы» соответственно. Однако, в трёхмерном случае классификация изоэнер-

гетических поверхностей усложняется тем, что некоторые поверхности могут иметь одновременно области как положительной, так и отрицательной кривизны по отношению к ограничиваемому ими объёму. Такие поверхности не могут быть однозначно отнесены к электронному или дырочному типу, и проведённая ранее классификация для них является в значительной мере условной.

§ 6.9. Общая схема построения поверхностей Ферми. Классификация топологии поверхностей Ферми

Выше было рассмотрено построение изоэнергетических поверхностей в фазовом пространстве. Теперь можно сформулировать удобную схему построения поверхности Ферми для данного металла. Эта схема состоит из пяти последовательных операций.

1. Для заданной решётки металла строится обратная решётка.

2. Около каждого узла обратной решётки строится элементарная ячейка Вигнера–Зейтца, которая при изменении масштаба в $\mathbf{p}$- или $\mathbf{k}$-пространствах соответствует первой зоне Бриллюэна.

3. Исходя из параметров зоны Бриллюэна и валентности металла определяется радиус p_{F} сферы Харрисона. Вокруг центров периодически повторяющихся зон Бриллюэна проводятся сферы радиуса p_{F}.

4. Изоэнергетические поверхности, образовавшиеся в результате пересечения сфер Харрисона, классифицируются по правилам, сформулированным в § 6.8. При этом определяются тип поверхности (электронная или дырочная), её форма и размеры, а также номер энергетической зоны, к которой она относится.

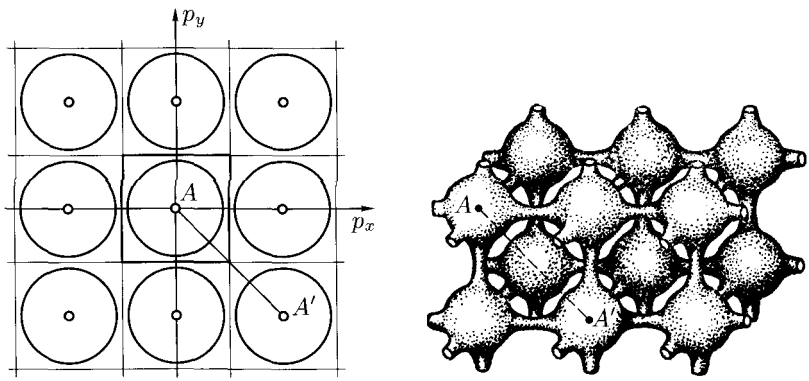
5. Учитывается отличие эффективного потенциала $V_{\text{эфф}}$ от нуля. При этом снимается вырождение состояний на линиях пересечения изоэнергетических поверхностей. Заметим, что различные изоэнергетические поверхности не могут пересекаться по линиям, а могут иметь лишь общие точки.

6.9.1. Поверхность Ферми для простой кубической решётки. Проиллюстрируем схему построения поверхности Ферми на примере одновалентного металла с простой кубической решёткой. Векторы основных трансляций обратной решётки перпендикулярны трём семействам эквивалентных эквидистантных атомных плоскостей с периодом a. Элементарная ячейка обратной решётки представляет собой куб со стороной $1/a$. Примем один из узлов обратной решётки за начало координат и соединим его прямыми с ближайшими узлами. Таких прямых длиной $1/a$, очевидно, шесть. Разделим эти прямые пополам и через их середины проведём перпендикулярные им плоскости. В результате образуется куб со стороной $1/a$. Изменим масштаб пространства обратной решётки в $2\pi\hbar$ раз. Построенный куб становится первой зоной Бриллюэна (см. рис. 6.6.10). Она симметрично расположена око-

ло выбранного начала координат. Объём зоны в $\mathbf{p}$-пространстве равен $(2\pi\hbar/a)^3$. Радиус сферы Харрисона (см. формулу 6.8.6)

$$p_{\mathrm{F}} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} \frac{2\pi\hbar}{a} \approx 0{,}986\frac{\pi\hbar}{a}. \qquad (6.9.1)$$

Поскольку кратчайшее расстояние от начала координат до границ зоны Бриллюэна равно $\pi\hbar/a$, сфера Харрисона почти касается границ зоны. Проведём сферы радиусом p_{F} вокруг центров периодически повторяющихся первых зон Бриллюэна и рассмотрим получающуюся картину в сечении плоскостью $(p_x,\ p_y)$ (рис. 6.9.1, *а*). Светлые точки здесь обозначают узлы обратной решётки. Выделена одна из ячеек



а *б*

Рис. 6.9.1. *а*) Сечение поверхности Ферми плоскостью p_x, p_y одновалентного металла с простой кубической решёткой в схеме повторяющихся зон Бриллюэна; *б*) поверхность Ферми в трёхмерном пространстве импульсов одновалентного металла с простой кубической решёткой

обратной решётки с центром в точке A, принятой за начало координат в обратном пространстве.

Если учесть, что эффективный потенциал $|V_{\text{эф}}|$ не равен нулю, то сферы Харрисона должны «присосаться» к центрам граней зоны Бриллюэна. Картины в плоскостях $(p_x,\ p_y)$, $(p_x,\ p_z)$ и $(p_y,\ p_z)$, очевидно, аналогичны друг другу. Образовавшаяся в первой зоне изоэнергетическая поверхность проходит через всё $\mathbf{p}$-пространство. Она состоит из сфер, сросшихся в направлениях осей p_x, p_y и p_z. Поверхность такого типа получила название «монстр» (чудовище) (рис. 6.9.1, *б*). Вторая и следующие энергетические зоны в рассмотренном случае не содержат электронов.

Для двухвалентного металла с такой же кристаллической решёткой радиус p_{F} сферы Харрисона становится в $2^{1/3} \approx 1{,}26$ раза больше. Он приблизительно равен $1{,}24\pi\hbar/a$ и превосходит кратчайшее расстояние до границы зоны Бриллюэна (см. рис. 6.9.1). Обратим внимание

на то, что в этом случае возможны два способа классификации образовавшихся изоэнергетических поверхностей.

С одной стороны, можно выделить области, лежащие внутри одновременно одной и двух сфер. Эти области, обозначенные на рис. 6.9.2, *а* соответственно цифрами *1* и *2*, образуют изоэнергетическую поверх-

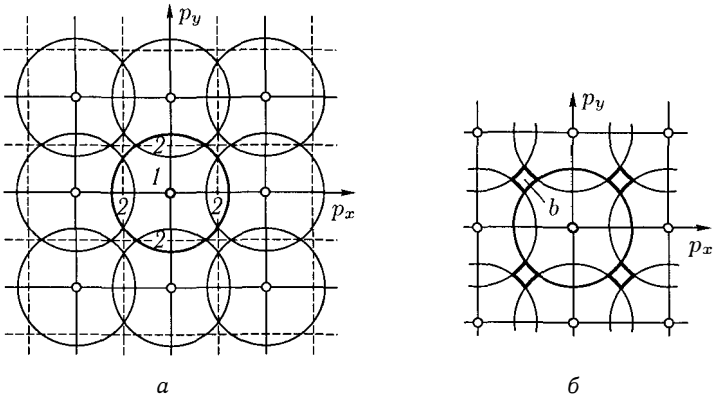


Рис. 6.9.2. *а*) Сечение поверхности Ферми плоскостью (p_x, p_y) двухвалентного металла с простой кубической решёткой в схеме повторяющихся зон Бриллюэна; *б*) сечение поверхности Ферми типа «монстр» двухвалентного металла с простой кубической решёткой плоскостью (p_x, p_y)

ность в первой зоне. Внутренний объём этой поверхности заполнен электронами, и поэтому номер зоны, к которой она относится, определяется по правилам для электронных изоэнергетических поверхностей (см. § 6.8). Изоэнергетическая поверхность, ограничивающая объёмы *1* и *2*, представляет собой тот же «монстр», но со значительно более толстыми перемычками («шейками») между отдельными сферами. Сечение этой поверхности плоскостью $(p_x,\ p_y)$ показано на рис. 6.9.2, *б* сплошными линиями.

С другой стороны, видно, что ситуация при переходе от одновалентного к двухвалентному металлу качественно изменилась. Если в первом случае поверхность «монстра» (см. рис. 6.9.1, *б*), ограничивающая в **p**-пространстве область, заполненную электронами, имела участки как положительной, так и отрицательной кривизны, то во втором случае поверхность «монстра» ограничивает только не заполненные электронами области (их сечения обозначены буквой *b* на рис. 6.9.2, *б*), представляющие собой «кубики» с вогнутыми внутрь гранями. Эти области не принадлежат ни одной сфере, ограничены поверхностями отрицательной кривизны и по принятой классификации должны быть отнесены к первой дырочной зоне. Поэтому фактически 1-я зона у двухвалентного металла с простой кубической решёткой — дырочная. Таким образом, «монстр» при увеличении концентрации электронов

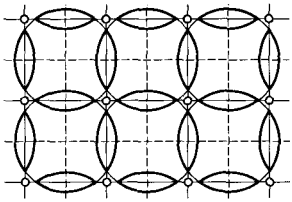


Рис. 6.9.3. Сечение плоскостью (p_x, p_y) электронной части поверхности Ферми во второй зоне двухвалентного металла с простой кубической решёткой

вырождается в дырочную изоэнергетическую поверхность в первой зоне. Однако очевидно, что фактически форма изоэнергетической поверхности в обоих случаях одна и та же.

Области, лежащие одновременно внутри двух сфер (их сечения обозначены цифрой 2 на рис. 6.9.2, *а*), образуют электронную поверхность во 2-й зоне. Она состоит из трёх изолированных замкнутых поверхностей, напоминающих чечевицы или линзы. Каждая линза образуется из двух половинок на противоположных гранях зоны. Сечение плоскостью $(p_x,\ p_y)$ поверхности во 2-й зоне показано на рис. 6.9.3.

6.9.2. Поверхность Ферми одновалентного металла с тетрагональной решёткой. В заключение рассмотрим одновалентный металл с тетрагональной решёткой, элементарная ячейка которой имеет форму прямоугольного параллелепипеда (рис. 6.9.4, *а*). Величины векторов обратной решётки равны (см. (3.6.3))

$$|\mathbf{a}^*| = \frac{2\pi}{a}; \quad |\mathbf{b}^*| = \frac{2\pi}{a}; \quad |\mathbf{c}^*| = \frac{2\pi}{b}; \tag{6.9.2}$$

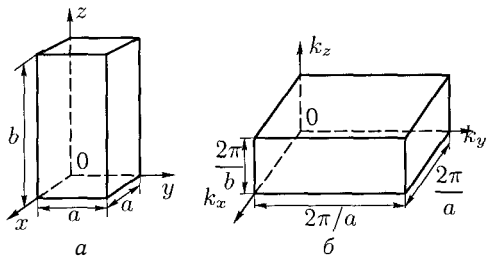


Рис. 6.9.4. *а*) Элементарная ячейка тетрагональной решётки и *б*) элементарная ячейка её обратной решётки

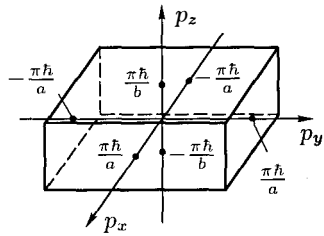


Рис. 6.9.5. Первая зона Бриллюэна тетрагональной решётки

Элементарная ячейка обратной решётки изображена на рис. 6.9.4, *б*.

Первая зона Бриллюэна в пространстве импульсов, построенная по методу Вигнера–Зейтца, представляет собой параллелепипед со сторонами $2\pi\hbar/a$, $2\pi\hbar/b$, $2\pi\hbar/a$, объём которого равен $V_p = (2\pi\hbar)^3/(a^2b)$ (рис. 6.9.5).

Радиус сферы Харрисона (при $z = 1$) равен

$$p_{\mathrm{F}} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} \frac{2\pi\hbar}{(a^2b)^{1/3}} \approx 0{,}984\frac{\pi\hbar}{(a^2b)^{1/3}}. \tag{6.9.3}$$

При $a/b < \sqrt{3/\pi} \approx 0{,}98$ выполняется неравенство

$$\frac{\pi\hbar}{a} > p_{\mathrm{F}} > \frac{\pi\hbar}{b}. \tag{6.9.4}$$

В этом случае сфера Харрисона пересекает верхнюю и нижнюю грани зоны Бриллюэна, но не достигает боковых.

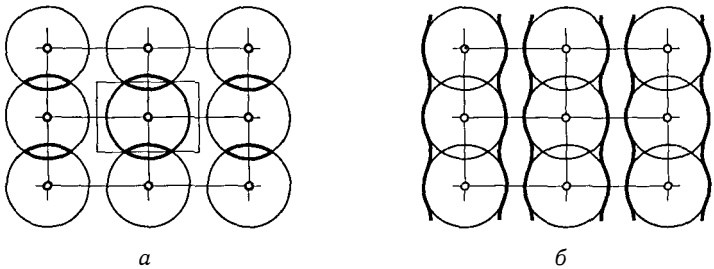


Рис. 6.9.6. *а*) Сечение поверхности Ферми в схеме повторяющихся зон Бриллюэна для одновалентного металла с решёткой, изображённой на рис. 6.9.4, *а*; *б*) сечения плоскостью (p_x, p_y) поверхности Ферми в первой зоне Бриллюэна (выделено жирной линией)

Проведём сферы Харрисона из центров всех периодически продолжающихся первых зон Бриллюэна. Сечение сфер плоскостью (p_x, p_y) показано на рис. 6.9.6, *а*. На рис. 6.9.6, *б* и 6.9.7, *а* приведены сечения плоскостью (p_x, p_y) изоэнергетических поверхностей в первой и второй зоне. В данном случае поверхность типа «монстр» в 1-й зоне перешла в поверхность типа «гофрированный цилиндр» (рис. 6.9.7, *б*).

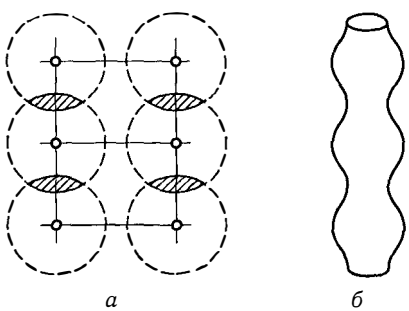


Рис. 6.9.7. Сечения плоскостью (p_x, p_y) поверхности Ферми во второй зоне Бриллюэна (заштриховано); *б*) поверхность Ферми типа «гофрированный цилиндр» (имеются как открытые так и закрытые сечения)

Рассмотренные примеры различных поверхностей Ферми показывают, что по своей топологии они делятся на два основных класса — на *закрытые и открытые*. Поверхность называется закрытой, если линии пересечения её с любыми плоскостями являются замкнутыми. Примером могут служить изоэнергетические поверхности во второй зоне на рис. 6.9.3 и 6.9.7, *а*. Поверхность называется открытой, если существует хотя бы одно плоское сечение, которое даёт незамкнутую кривую. Примерами таких поверхностей служат «монстр» (см. рис. 6.9.1) и «гофрированный цилиндр» (см. рис. 6.9.6, *б*, 6.9.7, *б*).

6.9.3. Поверхность Ферми алюминия. Рассмотрим трёхвалентный металл, имеющий ГЦК-решётку с периодом a. Примером такого металла может служить алюминий. Первая зона Бриллюэна для ГЦК-решётки является кубооктаэдром (см. рис. 6.6.6, *б*). Кубооктаэдр представляет собой тело, ограниченное восемью шестиугольными и шестью квадратными гранями. Шестиугольные грани зоны Бриллюэна в $\mathbf{p}$-пространстве отстоят на $\sqrt{3}\,\pi\hbar/a$ от начала координат. Квадратные грани зоны Бриллюэна в $\mathbf{p}$-пространстве отстоят на $2\pi\hbar/a$ от начала координат и перпендикулярны осям p_x, p_y и p_z.

Для наглядности изобразим сечения кубооктаэдра двумя вертикальными плоскостями: координатной плоскостью, например (p_x, p_z) (рис. 6.9.8, *а*), и плоскостью, проходящей через ось p_z и биссектрису

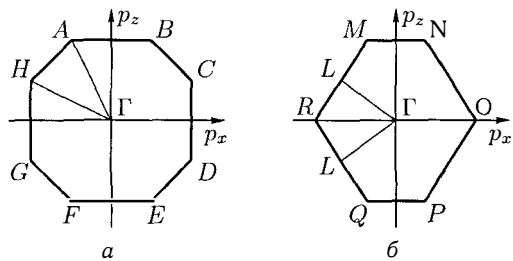


Рис. 6.9.8. *а*) Сечение кубооктаэдра плоскостью (p_x, p_z), *б*) сечение кубооктаэдра плоскостью, проходящей через ось p_z и биссектрису p' координатного угла в плоскости (p_x, p_y)

координатного угла в плоскости (p_x, p_y) (диагональной плоскостью) (рис. 6.9.8, *б*).

В силу симметрии кубооктаэдра сечения любой из координатных плоскостей совпадают между собой, как совпадают между собой и все сечения любой диагональной плоскостью, проходящей через оси p_x, p_y или p_z. На рис. 6.9.8, *а* прямые AB, CD, EF и GH представляют собой диагонали четырёх квадратных граней: двух горизонтальных и двух боковых (вертикальных), а прямые BC, DE, FG и HA — стороны четырёх шестиугольников. Поскольку сторона квадрата равна по длине стороне шестигранника, то, обозначая её через d, можно записать

$$AB = CD = EF = GH = \sqrt{2}\,d, \tag{6.9.5}$$

$$BC = DE = FG = HA = d. \tag{6.9.6}$$

На рис. 6.9.8, *б* прямые MN и QP представляют собой линии пересечения квадратных граней с плоскостью, проходящей через их центры и параллельной сторонам квадрата $MN = QP = d$. Прямые RM, NO, OP и QR являются линиями пересечения шестиугольников с плоскостью, проходящей через их центры и перпендикулярной их горизонтальным сторонам (рис. 6.9.9, *а*). Очевидно, $RM = NO = OP = QR = \sqrt{3}\,d$. Точки R и O суть не что иное, как следы сторон,

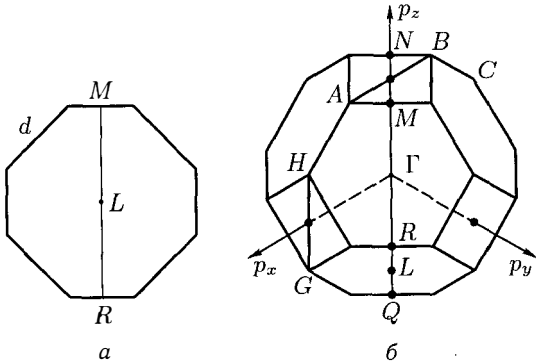


Рис. 6.9.9. *а*) Линия MR пересечения шестиугольника кубооктаэдра с плоскостью, *б*) первая зона Бриллюэна решётки ГЦК с общепринятыми обозначениями характерных точек

общих для двух соседних шестиугольных граней. Расположение на кубооктаэдре характерных точек сечений показано на рис. 6.9.9, *б*.

Зная расстояние ГL в **p**-пространстве находим длину стороны $d = \sqrt{2}\,\pi\hbar/a$, и расстояние $RL = \sqrt{3}\,d/2$. Расстояние от начала координат до любой вершины кубооктаэдра, равное, например, АГ составляет $\approx 2{,}24\pi\hbar/a$, а расстояние ГR от начала координат до стороны, общей для двух шестиугольных граней (см. рис. 6.9.9, *б*), $\approx 2{,}12\pi\hbar/a$. Объём кубооктаэдра $V_p = 8\sqrt{2}\,d^3$, или

$$V_p = 4\left(\frac{2\pi\hbar}{a}\right)^3. \tag{6.9.7}$$

Для вычисления радиуса p_{F} сферы Харрисона воспользуемся формулой (6.8.6). Для валентности $z = 3$ получим

$$p_{\mathrm{F}} = \left(\frac{9}{2\pi}\right)^{1/3}\left(\frac{2\pi\hbar}{a}\right) \approx \frac{2{,}26\pi\hbar}{a}. \tag{6.9.8}$$

Полученное значение радиуса p_{F} превосходит расстояния до вершин 1-й зоны Бриллюэна. Это означает, что 1-я энергетическая зона трёхвалентного металла с ГЦК-решёткой целиком заполнена электронами.

Для построения изоэнергетической поверхности во 2-й и 3-й зоне воспользуемся сечениями системы повторяющихся зон координатной и диагональной плоскостями (рис. 6.9.10, *а* и *б*). Поскольку радиус p_{F} сферы Харрисона ненамного превосходит расстояния от начала координат до граничных точек зоны, сферы, проведённые из центров соседних зон, проходят внутри центральной зоны, отрезая от неё линзообразные (в виде плоско-выпуклых линз) объёмы, прилегающие к её граням. Оставшееся внутри центральной зоны пустое пространство напоминает кубооктаэдр, но с вогнутыми внутрь гранями и рёбрами. Это пространство находится внутри одной центральной сферы Харрисона. Огра-

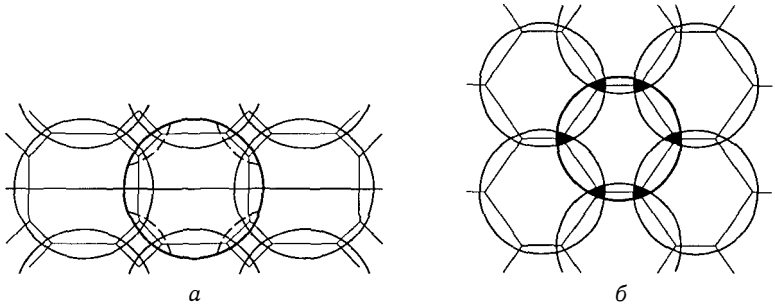


Рис. 6.9.10. Сечение системы повторяющихся первых зон Бриллюэна решётки ГЦК *а*) координатной плоскостью, *б*) диагональной плоскостью

ничивающая его закрытая односвязная изоэнергетическая поверхность является дырочной и принадлежит 2-й энергетической зоне. Общий вид этой поверхности изображён на рис. 6.9.11, *а*.

На рис. 6.9.10, *б* закрашены сечения тех объёмов, которые находятся сразу внутри трёх сфер. Они имеют вид треугольных «трубок» переменного сечения, расположенных вдоль всех рёбер кубооктаэдра. К концам рёбер «трубки» сужаются. Поверхность этих «трубок»

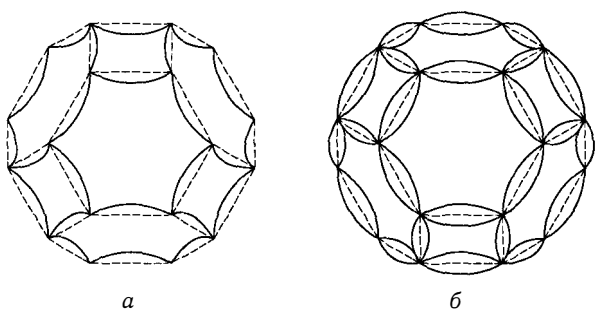


Рис. 6.9.11. Дырочная часть во второй зоне (*а*) и электронная часть в третьей зоне (*б*) поверхности Ферми трёхвалентного металла с решёткой ГЦК

представляет собой электронную поверхность в третьей энергетической зоне, схематически изображённую на рис. 6.9.11, *б*. Кроме этого вокруг вершин кубооктаэдра расположены маленькие замкнутые области, находящиеся одновременно в четырёх сферах. Им соответствуют электронные изоэнергетические поверхности в четвёртой энергетической зоне.

В нулевом приближении ($|V_{\text{эф}}| = 0$) «трубки» на рёбрах, выходящих из каждой вершины кубооктаэдра, соединены друг с другом. Сеть «трубок» образует поэтому в **p**-пространстве сложную разветвлённую систему. Поскольку объём каждой «трубки» сравнительно невелик, необходимо рассмотреть вопрос о том, какие изменения претерпевают

отдельные части поверхности Ферми, построенной в нулевом приближении, при переходе к конечному значению эффективного потенциала, а также при его последующем увеличении. *Очевидно, эти изменения* наиболее существенны для тех частей поверхности Ферми, которые ограничивают малые объёмы.

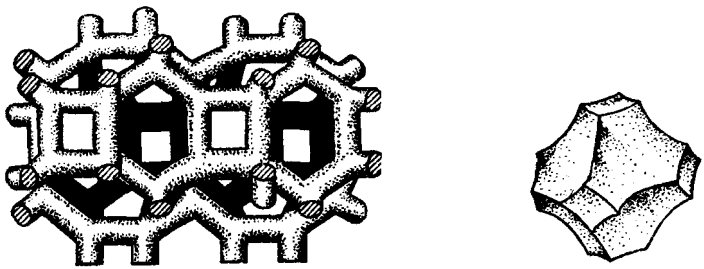
При $|V_{эф}| \neq 0$ форма поверхности Ферми меняется таким образом, что отдельные куски сферы Харрисона, пересекавшие в нулевом приближении плоскости разрыва энергии под произвольными углами, начинают пересекать эти плоскости под прямым углом. Такое преобразование становится понятным из сравнения рис. 6.8.5 и 6.8.6, а также рис. 6.8.7, *а* и *б*.

При увеличении $|V_{эф}|$ электронные и дырочная изоэнергетические поверхности в зонах уменьшаются. Электронная поверхность в 4-й зоне даже может исчезнуть. Причина такого изменения изоэнергетических поверхностей заключается в том, что электронные поверхности всегда расположены в зонах с бóльшими номерами, чем дырочные. Это особенно наглядно видно в модели расширенных зон (см., например, рис. 6.8.7). В приведённом примере электронные поверхности строятся из кусков первоначальной сферы Харрисона, расположенных в 3-й и 4-й зонах, а дырочные — из кусков, расположенных во 2-й зоне. Поэтому электронные зоны отделены от дырочных дополнительными плоскостями, на которых энергия испытывает разрыв. При увеличении $|V_{эф}|$ величина разрывов энергии растёт, в результате чего быстрее заполняются электронами энергетические зоны с меньшими номерами и объём незаполненных углов в этих зонах уменьшается. Такой же результат ещё более *наглядно можно* получить, рассматривая рис. 6.7.3, *а*.

Поскольку общий объём в **p**-пространстве, заполненный электронами, измениться не может, то при увеличении $|V_{эф}|$ происходит лишь перераспределение электронов между зонами: электроны из зон с большим номером (электронные) перетекают в зоны (или зону) с меньшими номерами (дырочные). В результате этого объём, ограниченный изоэнергетическими поверхностями в электронных зонах, уменьшается, и одновременно уменьшается объём не заполненного электронами пространства в дырочной зоне, т. е. объём, ограниченный изоэнергетической дырочной поверхностью. При достаточно большом значении $|V_{эф}|$ малые электронные поверхности в зонах могут разорваться на отдельные меньшие куски или совсем исчезнуть. Например, узкие перемычки у электронной изоэнергетической поверхности алюминия (см. рис. 6.9.11, *б*) могут разорваться при определённом значении $|V_{эф}|$ вблизи вершин кубооктаэдра. При этом замкнутая сеть «трубок» перейдёт в отдельные, изолированные друг от друга, вытянутые вдоль каждого ребра «карманы».

6.9.4. Поверхность Ферми свинца. Посмотрим теперь, что будет происходить, если при неизменном значении $|V_{эф}|$ изменять число электронов. При увеличении числа электронов (с ростом p_F), попереч-

ное сечение электронных «трубок» в 3-й зоне должно увеличиваться, а размер дырочной поверхности во 2-й зоне должен уменьшаться. Это можно наглядно проследить при переходе от трёхвалентного металла с ГЦК-решёткой (алюминий) к четырёхвалентному, примером которого служит свинец. Электронная поверхность свинца в 3-й зоне является открытой и состоит из толстых трубок вокруг рёбер кубооктаэдров, пронизывающих всё **p**-пространство. Часть такой поверхности изображена на рис. 6.9.12, *а*. Заметно меньшая по сравнению с соответствующей поверхностью у алюминия дырочная поверхность свинца во 2-й зоне показана на рис. 6.9.12, *б*.



а *б*

Рис. 6.9.12. *а*) Электронная часть поверхности Ферми свинца в третьей зоне и *б*) дырочная во второй зоне

Электронная часть поверхности Ферми у трёхвалентного метала с ГЦК-решёткой не исчерпывается поверхностью в 3-й зоне. Построение показывает, что вокруг вершин квадратных граней кубооктаэдра (вокруг точек A, B, C и т. п. на рис. 6.9.9) расположены небольшие области, которые принадлежат одновременно четырём *сферам Харрисона*. Эти области, напоминающие по своей форме тетраэдры, ограничены электронной поверхностью в четвёртой энергетической зоне. Их объём мал по сравнению с объёмом 1-й зоны Бриллюэна. При переходе к конечному значению эффективного потенциала электронные поверхности в 4-й зоне уменьшаются и у трёхвалентного металла, в принципе, могут совершенно исчезнуть. В случае четырёхвалентного металла эти поверхности становятся значительно большими. Они сохраняются при значении $|V_{эф}|$, соответствующем реальному металлу.

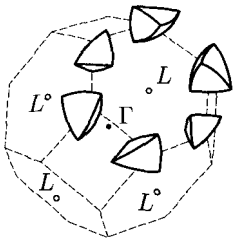


Рис. 6.9.13. Часть электронной поверхности Ферми четырёхвалентного металла в четвёртой зоне

На рис. 6.9.13 показаны электронные поверхности в четвёртой зоне для четырёхвалентного металла с ГЦК-решёткой при $|V_{эф}| = 0$. Для того, чтобы не загромождать рисунок, эти поверхности показаны только в шести вершинах од-

ной гексагональной грани 1-й зоны Бриллюэна в одном из направлений типа ГL (см. рис. 6.9.9, *б*).

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1. Энергетический спектр электронов в металле состоит из нескольких энергетических зон. Это означает, что одному значению квазиимпульса электрона могут соответствовать различные энергетические состояния.

2. Свойства электронов в каждой зоне определяются видом изоэнергетической поверхности в этой зоне.

3. В металле могут быть как открытые, так и закрытые изоэнергетические поверхности.

4. Концентрации носителей тока в зонах могут резко отличаться друг от друга. Концентрация n_i носителей тока в n-й зоне определяется формулой

$$n_i = \frac{2\Delta_i}{(2\pi\hbar)^3}, \tag{6.9.9}$$

где Δ_i — суммарный объём $\mathbf{p}$-пространства, ограниченный всеми изоэнергетическими поверхностями в i-й зоне. Если же поверхность Ферми открытая, то под Δ_i подразумевается объём, ограниченный этой поверхностью в пределах одной зоны Бриллюэна (частью границ объёма являются граничные плоскости зоны Бриллюэна).

5. Объёмы, ограниченные поверхностями Ферми в разных зонах, могут перекрываться между собой, однако индивидуальность каждой зоны полностью сохраняется.

6. На основании теоремы о непересекаемости термов изоэнергетические поверхности не могут пересекаться, но могут иметь только общие точки.

7. Во всех физических процессах участвуют фермиевские электроны, расположенные на всей совокупности изоэнергетических поверхностей.

§ 6.10. Динамика квазичастиц в кристаллической решётке

Движение квазичастиц в решётке определяется формой поверхности Ферми, а для каждой частицы с заданным импульсом, т. е. для заданной точки на соответствующей изоэнергетической поверхности $E_i(p) = E_{iF}$ — законом дисперсии для данного направления в пространстве импульсов. При этом практически всегда движение квазичастиц можно рассматривать в рамках квазиклассического описания, так как длина волны де Бройля $\lambda_{\text{B}} \sim 2\pi\hbar/p_{\text{F}}$ у квазичастиц с фермиевскими импульсами, величина которых порядка размеров зоны Бриллюэна $\pi\hbar/a$, близка к величине межатомных расстояний a, а длина траектории свободного движения квазичастиц в кристаллах обычно намного превышает a.

Групповая скорость квазичастицы $\mathbf{v} = \partial E/\partial \mathbf{p} = \mathrm{grad}_p E$ всегда направлена по нормали к изоэнергетическим поверхностям и, в общем случае, не коллинеарна её импульсу.

Рассмотрим сначала, как будет двигаться квазичастица в идеальном кристалле при $T = 0$ (при отсутствии рассеяния) при наличии постоянного электрического поля $\mathbf{E}$. Для простоты рассмотрим кристалл с простой кубической решёткой. Пусть электрическое поле направлено вдоль отрицательного направления одной из главных кристаллографических осей, например [001]. Проведём мысленный опыт, в котором рассматривается только одна квазичастица в решётке кристалла. Предположим, что до включения электрического поля $\mathbf{E}$ её кинетическая энергия и квазиимпульс были равны нулю. Таким образом, в пространстве квазиимпульсов электрону соответствовала точка, расположенная в центре зоны Бриллюэна. Пусть в некоторый момент времени $t = 0$ включается электрическое поле $\mathbf{E}$. Поскольку в постоянном электрическом поле на электрон действует внешняя сила $-|e|\mathbf{E}$, то квазиимпульс электрона будет линейно возрастающей функцией времени: $|\mathbf{p}| = |e|\mathbf{E}t$.

Если бы электрон был свободной частицей, то в постоянном электрическом поле его импульс возрастал бы линейно во времени, как показано на рис. 6.10.1, *а* прямой штриховой линией, начинающейся в начале координат.

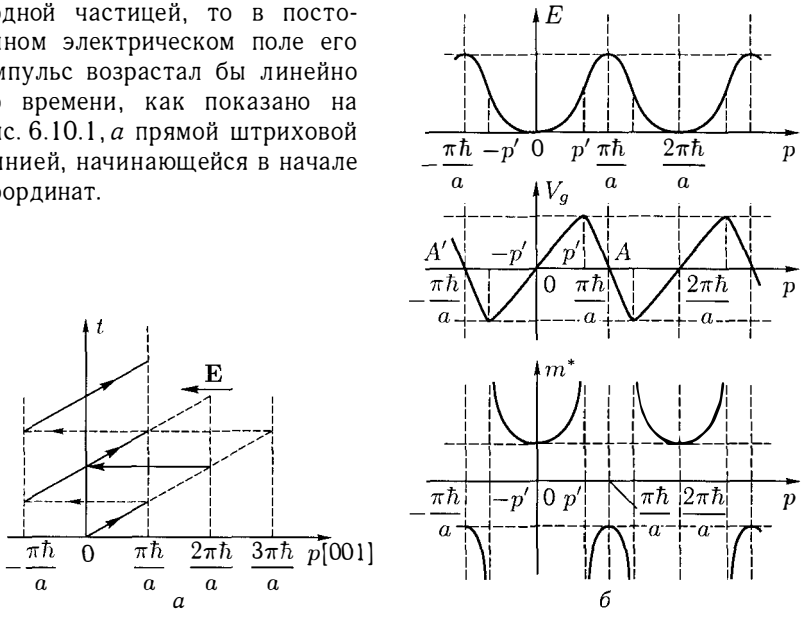


Рис. 6.10.1. *а*) Зависимость импульса p электрона, находящегося в кристалле от времени t в постоянном электрическом поле E; *б*) зависимости энергии E, скорости v_g и эффективной массы m^* электрона от квазиимпульса p

В кристалле ситуация качественно меняется. Как уже отмечалось, наличие периодического потенциала решётки приводит к тому, что квазиимпульс электрона, который также изменяется линейно во времени

под действием внешней силы, определяется с точностью до величины $2\pi\hbar n/a$. Это означает, что отрезки

$$\left(-\frac{\pi\hbar}{a}, 0\right) \quad \text{и} \quad \left(\frac{\pi\hbar}{a}, \frac{2\pi\hbar}{a}\right),$$
$$\left(0, \frac{\pi\hbar}{a}\right) \quad \text{и} \quad \left(\frac{2\pi\hbar}{a}, \frac{3\pi\hbar}{a}\right), \tag{6.10.1}$$

содержат физически эквивалентные значения квазиимпульса электрона. Поэтому движение электрона в интервале $(\pi\hbar/a,\ 2\pi\hbar/a)$ эквивалентно его движению в интервале $(-\pi\hbar/a, 0)$, а движение в интервале $(2\pi\hbar/a,\ 3\pi\hbar/a)$ — движению в интервале $(0, \pi\hbar/a)$ и т. д.

Таким образом, транслируя отрезки $(\pi\hbar/a, 3\pi\hbar/a)$ на величину $2\pi\hbar/a$ и $(3\pi\hbar/a, 5\pi\hbar/a)$ последовательно на величину $2\pi\hbar/a$ и ещё раз на $2\pi\hbar/a$ влево, получаем набор кривых в первой зоне, описывающих изменение квазиимпульса в первой зоне во времени. Видно, что вектор квазиимпульса электрона периодически изменяется во времени от значения $-\pi\hbar/a$ до значения $\pi\hbar/a$. Каждый раз, когда электрон достигает границы $p = \pm\pi\hbar/a$ зоны Бриллюэна, его квазиимпульс скачком меняется на обратный: электрон зеркально отражается от границы зоны.

Совершенно иначе меняется скорость электрона. Величина $\mathbf{v} = \partial E/\partial\mathbf{p}$, как и энергия электрона, является периодической функцией квазиимпульса с периодом $2\pi\hbar/a$. Формально зависимость скорости от $\mathbf{p}$ может быть получена дифференцированием графика зависимости энергии от $\mathbf{p}$ (рис. 6.10.1, *б*).

В рассматриваемой задаче, где электрическое поле $\mathbf{E}$ ориентировано по главной оси кристалла, скорость $\mathbf{v}$ электрона всегда коллинеарна квазиимпульсу $\mathbf{p}$, хотя величина скорости $|\mathbf{v}|$ отнюдь не пропорциональна величине $|\mathbf{p}|$: по мере приближения $|\mathbf{p}|$ к граничному значению $\pi\hbar/a$ скорость электрона стремится к нулю (см. рис. 6.10.1, *б*).

Положительным значениям квазиимпульса и положительным значениям скорости соответствует движение электрона в направлении действующей силы (вправо), а отрицательным значениям — влево. Таким образом, периодическому движению в $\mathbf{p}$-пространстве точки, изображающей конец вектора квазиимпульса (см. рис. 6.10.1, *а*), соответствует периодическое движение электрона в реальном пространстве: при изменении квазиимпульса от 0 до $\pi\hbar/a$ электрон движется вправо, затем квазиимпульс скачком меняется на обратный и при дальнейшем изменении квазиимпульса от $-\pi\hbar/a$ до 0 электрон движется влево и т. д.

Причину такого сложного характера движения электрона в кристалле можно объяснить следующим образом. Если вначале квазиимпульс электрона мал (электрон находится вблизи центра первой зоны Бриллюэна), то он ведёт себя практически как свободный: в электрическом поле происходит обычное ускорение электрона, при котором его скорость $\mathbf{v}$ увеличивается в направлении внешней силы. Однако вместе

с этим непрерывно возрастает его импульс $|\mathbf{p}|$ и уменьшается длина волны де Бройля λ_{B}. Электрон не только ускоряется кинетически, но и приближается к границе зоны Бриллюэна в импульсном (фазовом) пространстве.

Приближение к границе приводит к тому, что реакция решётки на электронную волну увеличивается: амплитуда отражённой от решётки волны возрастает. При этом скорость электрона нарастает не так быстро, как нарастала бы скорость свободного электрона, поскольку часть ускоряющей внешней силы идёт на преодоление реакции решётки. При дальнейшем увеличении квазиимпульса рост групповой скорости электрона всё более замедляется и при некотором значении $\mathbf{p}$ прекращается совсем (см. рис. 6.10.1, *б*). Скорость электрона в этой точке зоны Бриллюэна достигает максимальной величины.

Дальнейшее увеличение квазиимпульса приводит при $p > p'$ к тому, что реакция решётки становится больше внешней силы. На этом этапе движения электрона во внешнем поле наиболее эффективно возрастает отражённая от решётки компонента электронной волны. Под действием реакции решётки кинематическая скорость электрона начинает уменьшаться. В этой области электрон продолжает двигаться по инерции в прежнем направлении и тормозится реакцией решётки. На границе зоны Бриллюэна (точка A на рис. 6.10.1, *б*) импульс достигает величины $p = \pi\hbar/a$, а кинематическая скорость обращается в нуль: $v = \partial E/\partial p = 0$.

При $p = \pi\hbar/a$ квазиимпульс электрона скачком меняет знак: изображающая его точка в фазовом пространстве переходит из точки A в точку A' (см. рис. 6.10.1, *б*). Обе эти точки соответствуют остановке электрона в реальном пространстве. Одновременно с переходом из точки A в A' меняется направление движения электрона в кристалле — теперь электрон движется влево против ускоряющей внешней силы. В результате этого квазиимпульс электрона уменьшается по абсолютной величине. На отрезке от $-\pi\hbar/a$ до $-p'$ электрон ускоряется в обратном направлении под действием сил реакции решётки: сумма внутренних сил на этом участке превышает силу $|e||\mathbf{E}|$, а их направление противоположно вектору внешней силы. По мере удаления электрона от границы зоны Бриллюэна сила реакции решётки уменьшается, и при $p = -p'$ она сравнивается с силой, действующей со стороны электрического поля $\mathbf{E}$. В точке $p = -p'$ абсолютная величина скорости электрона достигает максимума. При $|p| < |p'|$ электрон замедляется под действием силы $|e||\mathbf{E}|$, так что его скорость обращается в нуль в центре зоны Бриллюэна при $p = 0$. Это вторая точка остановки электрона в реальном пространстве. В точке $p = 0$ скорость электрона меняет знак, и он начинает опять ускоряться вправо обычным образом под действием электрического поля $\mathbf{E}$.

Движение электрона в постоянном электрическом поле напоминает движение шарика, падающего на упругую плиту в поле силы тяжести. Падая вниз, шарик ускоряется под действием силы тяжести, и его

скорость растёт. В момент соприкосновения с поверхностью плиты скорость шарика максимальна. Далее плита начинает упруго деформироваться. Сила реакции со стороны плиты уменьшает скорость шарика до нуля, а затем ускоряет его в противоположном направлении (вверх). Оторвавшись от плиты, шарик замедляется в поле силы тяжести до тех пор, пока не остановится в исходной точке, из которой он начал падение. При отсутствии сил трения колебательное движение шарика вниз и вверх будет продолжаться до бесконечности с постоянной амплитудой.

Таким образом, под действием постоянного электрического поля $\mathbf{E}$ электрон в кристаллической решётке совершает периодическое движение так, что точка, изображающая конец вектора его квазиимпульса, каждый раз проходит зону Бриллюэна в одном и том же направлении, совпадающем с направлением действующей на электрон силы $-|e|\mathbf{E}$. Обратный проход зоны Бриллюэна совершается скачком при отражении электрона от границы.

Мы пришли к парадоксальному заключению о том, что движение электрона в постоянном электрическом поле финитно (ограничено) и циклично: электрон в решётке периодически проходит через одну и ту же точку в кристалле. Такое движение качественно отличается от движения свободного электрона в постоянном электрическом поле, которое является равномерно ускоренным и инфинитным: свободный электрон никогда не возвращается в свою начальную точку.

Определим частоту и амплитуду финитного движения. Период колебания определяется временем τ, в течение которого изображающая точка на рис. 6.10.1, *б* пробегает отрезок AA'. Используя соотношение $d\mathbf{p}/dt = e\mathbf{E}$, находим

$$\tau = \int\limits_{-\pi\hbar/a}^{\pi\hbar/a} \frac{dp}{|e|\,|\mathbf{E}|} = \frac{2\pi\hbar}{a|e|\,|\mathbf{E}|}. \tag{6.10.2}$$

Частота колебаний ν_E в электрическом поле составляет

$$\nu_E = \frac{1}{\tau} = \frac{a|e||E|}{2\pi\hbar}. \tag{6.10.3}$$

Изменение энергии $E_A - E_0$ при движении электрона из точки O в точку A равно работе, которую совершает постоянная сила $|e|\mathbf{E}$ на пути X между двумя точками остановки в кристалле

$$E_A - E_0 = |e|EX. \tag{6.10.4}$$

Отсюда амплитуда колебаний

$$X = \frac{E_A - E_0}{2|e|E}. \tag{6.10.5}$$

Разность $E_A - E_0$ является шириной энергетической зоны и составляет в металлах величину порядка нескольких электрон-вольт. При

разумных значениях электрического поля $E \approx 10^{-6}$ В/см амплитуда X достигает 10^6 см. Колебания с такой гигантской амплитудой должны были бы совершаться с крайне низкой частотой.

Однако, циклическое движение электрона в электрическом поле наблюдать практически невозможно, так как при $T \neq 0$ в реальных кристаллах электроны непрерывно рассеиваются на фононах и любых нарушениях периодичности и величины рассеивающего потенциала решётки. В результате, длина пути, на котором электрон движется как свободная частица (длина свободного пробега электрона) в самых оптимальных случаях не превышает нескольких сантиметров, что намного меньше величины X. Отсюда следует парадоксальный вывод: протекание постоянного тока в металлах обязано рассеянию электронов. Отсутствие рассеяния привело бы не к бесконечному росту электрического тока, как это было бы в свободном пространстве, а к возникновению переменного тока с частотой, зависящей от величины приложенного электрического поля (близкой к промышленной частоте 50 Гц).

§ 6.11. Эффективная масса фермиевских электронов

Общая идея введения эффективной массы квазичастицы заключается в следующем. Истинная масса m_0 классической частицы определяется как отношение силы $\mathbf{F}$, действующей на частицу, к ускорению $\mathbf{a}$, которое эта сила вызывает: $m_0 = |\mathbf{F}|/|\mathbf{a}|$. Задание силы $\mathbf{F}$ и массы свободной частицы m_0 однозначно определяет её ускорение $\mathbf{a} = \mathbf{F}/m_0$.

В кристалле на квазичастицу, кроме внешней силы, действуют ещё силы, создаваемые периодическим потенциалом решётки, которые, вообще говоря, неизвестны. Однако, практический интерес представляет ускорение, которое приобретает квазичастица в поле внешних, по отношению к кристаллу, сил. Характеристика квазичастицы, определяющая её реальное ускорение в кристалле под действием *только* внешней силы называется *эффективной массой* квазичастицы. Таким образом, для её определения надо найти уравнение, связывающее ускорение $\mathbf{a}$ квазичастицы с внешней силой $\mathbf{F}$. Иными словами, уравнение второго закона Ньютона для кинематического ускорения квазичастицы в кристалле

$$m_0 \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \sum (\mathbf{F}_{\text{внут}} + \mathbf{F}_{\text{внеш}}) \tag{6.11.1}$$

заменяется на уравнение

$$m^* \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F}_{\text{внеш}}, \tag{6.11.2}$$

где m^* — эффективная масса квазичастицы.

Сравним это уравнение с уравнением движения частицы, записанным в самом общем виде для произвольного закона дисперсии,

$$\frac{dv_i}{dt} = \frac{dv_i}{dp_k}\frac{dp_k}{dt}. \tag{6.11.3}$$

Так как i-я компонента групповой скорости квазичастицы

$$v_i = \frac{dE}{dp_i}, \tag{6.11.4}$$

выражение (6.11.3) с учётом того, что $dp_k/dt = F_k$, можно записать в виде

$$\frac{dv_i}{dt} = \frac{\partial E^2}{\partial p_k \partial p_i} F_k. \tag{6.11.5}$$

Производные $\partial^2 E/\partial p_i \partial p_j$, имеющие размерность обратной массы, являются компонентами симметричного тензора второго ранга. Этот тензор получил название тензора *обратных эффективных масс*. Обозначая компоненты обратного ему тензора через m^*_{ij}, можно записать

$$\sum_{j=1}^{3} m^*_{ij} a_i = \mathbf{F}_{\text{внеш}}, \tag{6.11.6}$$

где $\mathbf{a} = d\mathbf{v}/dt$ — ускорение квазичастицы. Тензор m^*_{ij} называется *тензором эффективных масс*.

Уравнение (6.11.6) по форме совпадает с уравнением движения частицы в свободном пространстве под действием внешних сил. Однако оно имеет ряд отличительных особенностей, на которые необходимо обратить внимание.

Во-первых, диагональные компоненты тензора эффективных масс фермиевских электронов на изоэнергетических поверхностях электронного типа имеют положительные значения. Например, для сферы $E = p^2/(2m^*)$ и $m^* = (\partial^2 E/\partial p^2)^{-1} > 0$, так как $\partial E/\partial p > 0$ на поверхностях электронного типа.

Во-вторых, вектор ускорения $\mathbf{a}$ выражается через вектор внешней силы $\mathbf{F}_{\text{внеш}}$ при помощи тензора обратных эффективных масс $(m^*_{ij})^{-1} = \partial^2 E/\partial p_i \partial p_j$. В общем случае вектор $\mathbf{a}$ не совпадает по направлению с вектором внешней силы $\mathbf{F}_{\text{внеш}}$.

Во-третьих, только внешняя сила сообщает электрону ускорение. Внутренние силы, или силы взаимодействия электрона с решёткой, участвуют в формировании закона дисперсии и, таким образом, через тензор эффективной массы определяют реакцию электрона на действие внешних сил. При помощи уравнения (6.11.6) неизвестные внутренние силы, действующие на электрон со стороны решётки, включены в определение тензора эффективных масс.

Заметим, что различным (не эквивалентным) волновым векторам, определяющим положение электрона на поверхности Ферми, соответствуют различные тензоры эффективных масс. Это значит, что элек-

троны, расположенные на различных участках поверхности Ферми, по разному реагируют на одну и ту же приложенную внешнюю силу. Только в тех областях $\mathbf{p}$-пространства, в которых главные компоненты тензора m^*_{ij} практически не зависят от $\mathbf{p}$ и являются постоянными (или приближённо постоянными) величинами, поведение электронов характеризуется одним и тем же тензором. Такие условия, например, выполняются в окрестностях точек $\mathbf{p}_0$, в которых энергия электрона $E(\mathbf{p}_0)$ достигает относительного максимума или минимума.

Обозначим через E_0 значение энергии электрона $E(p_0)$ в точке экстремума $p = p_0$. В окрестности этой точки $E(p)$ можно разложить в ряд по степеням $(p - p_0)_i$. Поскольку в экстремальных точках $\partial E/\partial p_i = 0$, то члены первой степени по $(p - p_0)_i$ в разложении будут отсутствовать. С точностью до квадратичных членов разложение имеет вид

$$E(\mathbf{p}) = E(p_0) + \frac{1}{2}\sum_{i,j}^{3} \alpha_{ij}(p_i - p_{0i})(p_j - p_{0j}), \tag{6.11.7}$$

где

$$\alpha_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial p_i \partial p_j} \quad \text{при} \quad p = p_0. \tag{6.11.8}$$

В окрестности точки p_0, где можно ограничиться квадратичными по $(p - p_0)$ членами, компоненты тензора эффективной массы постоянны и равны

$$m^*_{ij} = \alpha^{-1}_{ij} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial p_i \partial p_j}\right)^{-1}_{p=p_0}. \tag{6.11.9}$$

Переходя к системе координат, связанной с главными осями тензора α_{ij}, получим

$$E(\mathbf{p}) - E_0 = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3} \alpha_{ii}(p_i - p_{0i})^2. \tag{6.11.10}$$

Величины m^*_{ii} положительны около точки минимума энергии и отрицательны около точки максимума. В первом случае электрон в решётке ведёт себя качественно так же, как свободный: в электрическом поле его кинематическая скорость возрастает в направлении действующей силы $-|e|\mathbf{E}$. Во втором случае электрон ускоряется в направлении, обратном по отношению к внешней силе, т. е. ведёт себя как частица с отрицательным зарядом и отрицательной массой или как частица с положительным зарядом и положительной массой.

Если поместить начало координат $\mathbf{p}$-пространства в точку p_0 экстремума энергии и отсчитывать энергию E от E_0, то с точностью до квадратичных членов

$$E' = \sum_{i=1}^{3} \frac{p_i'^2}{2m^*_{ii}}, \tag{6.11.11}$$

где $E' = E - E_0$ и $p'_i = p_i - p_{0i}$. Полученное выражение представляет собой уравнение трёхосного эллипсоида

$$\frac{p_1'^2}{2m_{11}^* E'} + \frac{p_2'^2}{2m_{22}^* E'} + \frac{p_3'^2}{2m_{33}^* E'} = 1, \qquad (6.11.12)$$

три полуоси которого соответственно равны

$$\sqrt{2m_{11}^* E'}, \quad \sqrt{2m_{22}^* E'}, \quad \sqrt{2m_{33}^* E'}.$$

Таким образом, вблизи экстремальных точек поверхности постоянной энергии $E = \mathrm{const}$ для электронов в кристалле представляют собой эллипсоидальные поверхности. В частном случае, когда $m_{11}^* = m_{22}^* = m_{33}^*$, эллипсоид вырождается в сферу. Компоненты m_{11}^*, m_{22}^*, и m_{33}^* определяют эффективные массы электрона при его движении соответственно вдоль осей $\mathbf{p}'_1$, $\mathbf{p}'_2$ и $\mathbf{p}'_3$.

§ 6.12. Рассеяние квазичастиц в кристаллах. Общее представление о рассеянии электронов

Квазиимпульс электрона (а, следовательно, и его энергия) не изменяется при движении в поле идеальной периодической решётки. Изменение квазиимпульса может иметь место только под влиянием непериодической части потенциального поля. Это означает, что рассеяние электронов происходит на любых нарушениях идеальной структуры решётки. Такими нарушениями являются тепловые колебания (газ фононов), дефекты решётки (дислокации, вакансии, примесные атомы), отклонение от периодичности самосогласованного потенциала электронов V_{ee}, связанное с взаимодействием электронов друг с другом (рассеяние электрона на электронах).

Взаимодействия, при которых изменяются энергия и абсолютная величина импульса электрона, носят название *неупругих*. Взаимодействия, при которых импульс меняется по направлению и практически не меняется по величине, носят название *упругих*. В этом случае импульс электрона при взаимодействии передаётся всей решётке как целому. Обозначим скорость электрона до упругого взаимодействия v_e и будем считать, что решётка неподвижна. Тогда после взаимодействия центр масс решётки приобретёт скорость $v_c = m^* v_e / M$, где m^* и M — массы электрона и всего кристалла, и энергию $m^{*2} v_c^2/(2M)$. Отношение этой величины к энергии электрона $(m^*/M)(v_c^2/v_e^2)$ пренебрежимо мало, так что при упругом рассеянии электрона энергия практически не изменяется.

Каждый механизм рассеяния характеризуется частотой ν и временем релаксации $\tau = 1/\nu$, а также длиной свободного пробега электрона $l = v_F \tau$. Следует различать времена релаксации по импульсу τ_p и по энергии τ_E, которые характеризуют скорость изменения импульса или энергии в результате рассеяния. Параметры τ_p и τ_E определяют

соответствующие длины свободного пробега $l_p = v_F\tau_p$ и $l_E = v_F\tau_E$. Для упругого рассеяния, при котором энергия электронов практически не изменяется, величины τ_p и τ_E сильно отличаются друг от друга, причём $\tau_E \gg \tau_p$. При неупругом рассеянии происходит релаксация как импульса, так и энергии. В этом случае τ_E и τ_p могут быть близки по порядку величины. Однако, как правило, $\tau_E > \tau_p$, поскольку релаксация импульса происходит как за счёт изменения его абсолютной величины, так и за счёт изменения направления.

В различных физических явлениях времена τ_p и τ_E могут иметь разные значения в зависимости от того, какой смысл вкладывается в понятие рассеяния электронов. Дело заключается в том, что единичный акт взаимодействия в большинстве случаев не эквивалентен акту рассеяния электрона. Например, при рассмотрении электропроводности, под рассеянием электрона понимается такой процесс, при котором начальный импульс изменяется на величину порядка самого импульса. Такой процесс релаксации импульса в результате рассеяния на фононах при низких температурах (когда импульс фонона намного меньше импульса электрона) может быть следствием только большого числа последовательных элементарных актов взаимодействия электрона с фононами, каждый из которых приводит к весьма малому относительному изменению импульса. Таким образом, для характеристики элементарного акта взаимодействия необходимо ввести такое понятие, как его **эффективность** для рассматриваемого процесса рассеяния.

Приведём ещё один пример релаксации энергии и импульса носителей заряда в металлах, относящийся к рассеянию электронов на неоднородностях и дефектах кристаллической решётки. Физической причиной такого рассеяния является возникновение в области дефекта локального электростатического потенциала, с которым электрон взаимодействует как отрицательно заряженная частица. Характер рассеяния на таком потенциале зависит от **вероятности** рождения фонона в результате взаимодействия. Если такая вероятность мала, то рассеяние на дефекте является в основном упругим. В любом случае вероятность упругих столкновений электронов с дефектами увеличивается при понижении температуры в результате уменьшения вероятности рождения фононов и увеличения вероятности передачи импульса всей кристаллической решётке в целом (как в эффекте Мёссбауэра).

При абсолютном нуле температуры, когда фононы отсутствуют, электроны рассеиваются только на нарушениях кристаллической решётки, на атомах данного вещества, отличающихся по массе (изотопах), и на атомах примеси. Несмотря на то, что такое рассеяние может быть достаточно интенсивным, энергия от электронной системы не передаётся решётке: электроны в основном состоянии не могут изменить свою энергию. Поэтому рассеяние электронов при $T = 0$ является абсолютно упругим.

При $T \neq 0$ кроме рассеяния на неоднородностях решётки электроны рассеиваются при столкновении с фононами. Взаимодействие электро-

нов с фононами приводит к тому, что резкая ступенька в распределении Ферми размывается на интервал порядка $k_{\text{B}}T$ (см. рис. 1.3.1): электроны приобретают малую добавку тепловой энергии. Теперь при рассеянии на фононах и друг на друге электроны могут обмениваться добавочной энергией $\approx k_{\text{B}}T$. В состоянии термодинамического равновесия тепловые энергии фермиевских электронов и решётки равны между собой. Электроны могут изменить энергию (получить добавочную энергию к энергии Ферми) и при абсолютном нуле, например под действием электрического поля. Если при нагревании кристалла решётка «нагревала» электронный газ, то в электрическом поле, наоборот, электроны приобретают дополнительную энергию и передают её при рассеянии решётке, генерируя фононы.

Каждая частица в течение времени релаксации может испытывать несколько последовательных взаимодействий. Иными словами, может иметь место ситуация, при которой частица в единичном акте рассеяния передаёт лишь часть приобретённой энергии и для того, чтобы вернуться в невозбуждённое состояние, ей необходимо несколько раз провзаимодействовать с другими частицами. Естественно, что могут быть и такие процессы, при которых частице достаточно одного соударения, чтобы вернуться в невозбуждённое состояние.

Характер процесса релаксации зависит от соотношения между энергиями и импульсами сталкивающихся частиц и от степени неупругости рассеяния. В том случае, когда величина τ определяется временем между двумя последовательными актами рассеяния (иными словами, когда каждый единичный акт рассеяния весьма эффективен), частица движется в течение этого времени на длине l как свободная, не изменяя своего состояния. В тех же случаях, когда за время τ частица испытывает много последовательных соударений (т. е. когда эффективность единичного акта рассеяния весьма низкая), состояние частицы на длине свободного пробега непрерывно меняется. В этом случае движение частицы в решётке подобно движению в вязкой среде, при котором электрон теряет энергию (или меняет импульс) практически непрерывно. Величину, обратную l, можно рассматривать при этом как меру вязкости среды, определяемую скоростью передачи энергии (импульса) от электрона к фононам на единице длины пути: $1/l \sim \partial E/\partial x$. Это означает, что только на длине пути $\Delta x \ll l$ можно пренебречь изменением состояния электрона и считать, что на таком интервале электрон движется как свободная частица.

Когда говорится о *средней длине l свободного пробега*, надо иметь в виду, что в металле имеются электроны как со значительно меньшей, так и значительно большей длиной свободного пробега, чем l. Поэтому даже в том случае, когда условие $l < L$ (L — некоторый характерный размер в кристалле) не выполняется, в металле имеется небольшая группа электронов, для которой это условие выполнено, и они могут вносить вклад в наблюдаемые эффекты.

Величина времени релаксации при данном значении энергии частицы определяет также границы применимости понятия квазичастицы при описании энергетического спектра электронов в твёрдых телах. Действительно, на основании соотношения неопределённостей Гейзенберга ($\Delta E\tau \geqslant \hbar$) можно говорить о конкретной энергии и импульсе фермиевского электрона лишь при условии, что неопределённость ΔE энергии, связанная с конечным временем жизни τ элементарного возбуждения, много меньше самой энергии E_{F}. В сильно неупорядоченных системах, когда длина свободного пробега $l = v_{\mathrm{F}}\tau$ электрона уменьшается до величины межатомных расстояний a, неопределённость энергии достигает

$$\Delta E \approx \frac{\hbar}{\tau} \approx \frac{\hbar v_{\mathrm{F}}}{l} \approx \frac{10^{-34}10^{6}}{10^{-10}}\text{Дж} \approx 10^{-18}\text{Дж} \approx 6\ \text{эВ}, \qquad (6.12.1)$$

т. е. по порядку величины сравнивается с энергией Ферми E_{F}. В этом случае само представление о поверхности Ферми теряет смысл.

6.12.1. Рассеяние электронов на фононах. Физически природа взаимодействия электронов с фононами заключается в следующем. Фонон представляет собой распространяющуюся в решётке волну упругой деформации, которая создаёт в решётке чередующиеся области сжатия и разряжения. В результате этого в решётке возникает дополнительный периодический потенциал, на котором рассеиваются электроны.

Эффективность рассеяния электрона на фононах определяется эффективностью элементарного акта взаимодействия и числом рассеивающих центров, т. е. числом фононов, с которыми электрон может взаимодействовать.

Наиболее эффективно электроны рассеиваются на продольных фононах. Взаимодействие электронов с поперечными фононами малоэффективно, так как сдвиговые волны, которым соответствуют поперечные колебания, создают лишь слабую модуляцию плотности и, следовательно, потенциала в решётке.

Эффективность взаимодействия электронов с фононами уменьшается при увеличении длины волны фонона λ_q. Этот эффект связан с тем, что при увеличении λ_q растут размеры областей сжатия и разрежения в решётке и при одной и той же амплитуде колебаний уменьшается градиент потенциала, а следовательно, и силы, действующей на электроны. Таким образом, при $\lambda_q \to \infty$ эффективность электрон-фононного взаимодействия должна стремиться к нулю.

Число фононов, с которыми могут взаимодействовать электроны, ограничивается законами сохранения энергии и импульса: для каждого электрона существует лишь определённая группа фононов, на которых он может рассеиваться.

В зависимости от соотношения волновых векторов электрона и фонона рассеяние может происходить или в пределах одной зоны Бриллюэна (N-процессы, см. п. 5.8.3), или же волновой вектор электрона

после взаимодействия с фононом может попадать в соседние зоны (U-процессы).

N-процессы рассеяния, при которых электрон из состояния с волновым вектором $\mathbf{k}$ переходит в состояние с волновым вектором $\mathbf{k}'$, удовлетворяют законам сохранения энергии и квазиимпульса в следующем виде

$$E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}') + \hbar\omega_{\mathbf{q}}, \quad \hbar\mathbf{k} = \hbar\mathbf{k}' + \hbar\mathbf{q}, \tag{6.12.2}$$

если электрон генерирует фонон, и

$$E(\mathbf{k}') = E(\mathbf{k}) + \hbar\omega_q, \quad \hbar\mathbf{k}' = \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{q}, \tag{6.12.3}$$

если электрон поглощает фонон. Здесь ω_q — частота фонона, а $\mathbf{q}$ — его волновой вектор

Пусть электрон с волновым вектором $\mathbf{k}$ до взаимодействия находился на изоэнергетической поверхности $E(\mathbf{k}) = E_F$ вблизи уровня Ферми. Предположим, что после взаимодействия с фононом с энергией $\hbar\omega_q$ электрон переходит в более высокое энергетическое состояние $E(\mathbf{k}')$, отличающееся от предыдущего на энергию фонона $\hbar\omega_q$ (рис. 6.12.1).

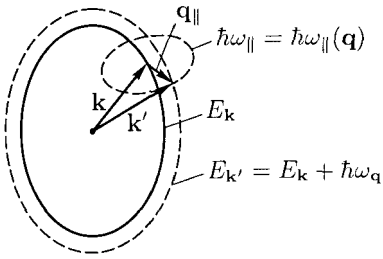


Рис. 6.12.1. Разрешённые значения векторов фононов с энергией $\hbar\omega_\parallel$ определяются линией пересечения поверхностей $E(\mathbf{k}') = E(\mathbf{k}) + \hbar\omega_q$ и $\hbar\omega_\parallel = \hbar\omega(\mathbf{q})$

Для того чтобы найти разрешённые значения векторов фононов с энергией $\hbar\omega_q$, которые могут взаимодействовать с электроном с волновым вектором $\mathbf{k}$, напомним, что энергии $\hbar\omega_q$ в фазовом пространстве отвечают три поверхности постоянной частоты:

$$\omega(\mathbf{q}) = \omega_\parallel, \quad \omega(\mathbf{q}) = \omega_{\perp_1}, \quad \omega(\mathbf{q}) = \omega_{\perp_2} \tag{6.12.4}$$

для продольных ($\parallel$) и двух типов поперечных ($\perp_1, \perp_2$) фононов, форма которых определяется законом дисперсии фононов в кристалле. Выберем одну из них, например $\omega(\mathbf{q}) = \omega_\parallel$. Поместим начало координат этой поверхности в конец вектора $\mathbf{k}$. Линия пересечения поверхностей $E = E(k) + \hbar\omega$ и $\omega(\mathbf{q}) = \omega_\parallel$ и определит геометрическое место точек, задающих разрешённые значения векторов фононов с энергией $\hbar\omega_\parallel$, удовлетворяющих одновременно законам сохранения энергии и импульса (6.12.2).

Таким образом, задание энергии фононов $\hbar\omega_q$ определяет, в общем случае, три группы фононов (продольных и поперечных), с которыми электрон с волновым вектором k может взаимодействовать. Волновые векторы $\mathbf{q}_\parallel$, $\mathbf{q}_{\perp_1}$, $\mathbf{q}_{\perp_2}$ этих фононов соединяют конец вектора $\mathbf{k}$ с любыми точками на линиях пересечения поверхностей $E = E(k) + \hbar\omega$; $\omega = \omega(\mathbf{q}_\parallel)$, $\omega = \omega(\mathbf{q}_{\perp_1})$, $\omega = \omega(\mathbf{q}_{\perp_2})$.

При изменении энергии фононов $\hbar\omega_q$ изменяется (расширяется или сжимается) энергетическая поверхность $E(k') = E(k) + \hbar\omega$ и одновременно деформируются поверхности $\omega = \omega(\mathbf{q}_{\|})$, $\omega = \omega(\mathbf{q}_{\perp_1})$, $\omega = \omega(\mathbf{q}_{\perp_2})$. Пусть, например, энергия фононов уменьшается. В результате сжатия поверхностей $E = E'(\mathbf{k})$ и $\omega = \omega(\mathbf{q})$ линии их пересечения описывают в фазовом пространстве воронкообразные поверхности S с вершиной в конце вектора $\mathbf{k}$. Эти поверхности задают геометрическое место точек, определяющих набор волновых векторов фононов, т. е. число фононов данной поляризации, на которых может рассеиваться электрон с волновым вектором $\mathbf{k}$.

6.12.2. Рассеяние с процессами переброса. Рассеяние, сопровождающееся процессами переброса, принципиально отличается от нормального рассеяния. Процесс переброса открывает дополнительный канал рассеяния, который не описывается условиями (6.12.2, 6.12.3). В процессах переброса электрон в дополнение к волновому вектору $\mathbf{q}$ фонона может приобрести или потерять волновой вектор $\mathbf{g}$, где $\mathbf{g}$ — вектор обратной решётки. Поэтому рассеяние с перебросом удовлетворяет законам сохранения энергии и квазиимпульса в виде

$$E(\mathbf{k}') = E(\mathbf{k}) + \hbar\omega_q, \quad \hbar\mathbf{k}' = \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{g}. \tag{6.12.5}$$

При процессах переброса избыточный квазиимпульс $\hbar\mathbf{g}$ передаётся кристаллу как целому. Процессы переброса можно рассматривать как процессы, сопровождающиеся рождением или поглощением фонона электроном с одновременным брэгговским отражением электронной волны от решётки.

При заданном значении волнового вектора $\mathbf{k}$ условиям (6.12.5) удовлетворяют фононы с волновыми векторами q, соединяющими конец вектора $\mathbf{k}$ с геометрическим местом точек, образующимся при пересечении поверхности $\omega = \omega(\mathbf{q})$ с изоэнергетической поверхностью $E(\mathbf{k}') = E(\mathbf{k}) + \hbar\omega$ (рис. 6.12.2). При уменьшении ω поверхность $E(\mathbf{k}) + \hbar\omega$ сжимается и одновременно уменьшается поверхность постоянной частоты $\omega = \omega(\mathbf{q})$. В рассматриваемом случае в отличие от N-процессов пересечение поверхностей $\omega = \omega(\mathbf{q})$ и $E = E(\mathbf{k}')$ исчезает при некотором конечном значении $|\mathbf{q}| = Q$ (см. рис. 6.12.2). Поэтому линия пересечения этих поверхностей образует при уменьшении q «воронкообразную» поверхность разрешённых значений $\mathbf{q}$. Площадь этой поверхности $S \cong \pi(q^2 - Q^2)$ зависит от $|\mathbf{q}|$ и обращается в нуль при $|\mathbf{q}| = Q$.

Чем ближе друг к другу расположены поверхности Ферми в соседних зонах Бриллюэна, тем при более низких температурах процессы переброса дают заметный вклад в рассеяние электронов. Например, у щелочных металлов фермиевский импульс лишь на 12% меньше расстояния от центра зоны до её боковых граней. Поэтому у щелочных металлов рассеяние электронов на фононах с процессами переброса

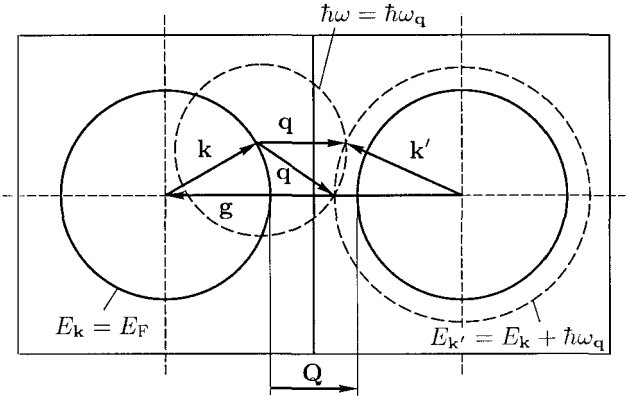


Рис. 6.12.2. Процессы переброса при простейшем квадратичном законе дисперсии

доминирует даже при температуре жидкого водорода (температура кипения жидкого водорода при нормальном давлении равна 20,4 К).

Интересно рассмотреть, с этой точки зрения, открытые поверхности Ферми. Для открытых поверхностей рассеяние с процессами переброса возможно при любых значениях импульса $\mathbf{q}$, так как изоэнергетические поверхности непрерывно переходят из одной зоны Бриллюэна в соседнюю (см., например, рис. 6.9.1, *б*). Поэтому у металлов с открытыми изоэнергетическими поверхностями рассеяние с перебросом сохраняется до самых низких температур. Однако относительная роль этого рассеяния оказывается чрезвычайно малой. Во-первых, в процессах переброса могут участвовать только электроны, расположенные на «шейках» изоэнергетической поверхности вблизи границ зоны Бриллюэна. Число таких электронов мало. Во-вторых, эти электроны могут рассеиваться только на фононах с импульсами $\mathbf{q}$, ориентация которых близка к направлениям открытости (т. е. к продольным осям «шеек») поверхности Ферми. Число таких фононов также относительно мало. В результате вероятность рассеяния с перебросом при низких температурах составляет обычно ничтожно малую величину по сравнению с вероятностью нормальных процессов рассеяния.

§ 6.13. Электропроводность

6.13.1. Феноменологическое описание электропроводности. При отсутствии градиентов температуры и процессов диффузии носителей тока связь между плотностью электрического тока $\mathbf{j}$ в проводнике и напряжённостью электрического поля $\mathbf{E}$ в достаточно слабых полях в изотропной среде определяется законом Ома: $\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}$, где коэффициент пропорциональности σ носит название электропроводности.

В изотропном металле направление тока $\mathbf{j}$ совпадает с направлением внешнего поля $\mathbf{E}$. В этом случае σ является скалярной величиной. Анизотропия металла проявляется в том, что векторы $\mathbf{E}$ и $\mathbf{j}$ становятся неколлинеарными (в анизотропном кристалле коллинеарность $\mathbf{E}$ и $\mathbf{j}$ наблюдается только при направлении $\mathbf{E}$ вдоль главных осей симметрии). Преобразование вектора $\mathbf{E}$ в вектор $\mathbf{j}$ осуществляется при помощи симметричного тензора второго ранга — *тензора проводимости* σ_{ij}, который имеет шесть независимых компонент.

Выражение для закона Ома

$$j_i = \sum_k \sigma_{ik} E_k \tag{6.13.1}$$

допускает обращение

$$E_i = \sum_k \rho_{ik} j_k, \tag{6.13.2}$$

при котором компоненты электрического поля E_i выражаются через компоненты плотности тока j_i при помощи *тензора удельного сопротивления* ρ_{ik}.

Тензор удельного сопротивления ρ_{ik} является обратным тензору проводимости σ_{ik}. Компоненты σ_{ik} и ρ_{ik} связаны соотношением $\sigma_{ik}\rho_{ik} = \delta_{ik}$, где δ_{ik} — дельта-символ Кронекера. Тензор удельного сопротивления ρ_{ik} также является симметричным: $\rho_{ik} = \rho_{ki}$. Компоненты тензора удельного сопротивления ρ_{ik} можно определить, измеряя электрическое поле вдоль осей 1, 2, 3, когда ток течёт вдоль одной из этих осей. Например, если ток течёт только по оси 1 ($j = j_1$), то

$$E_1 = \rho_{11} j_1, \quad E_2 = \rho_{21} j_1, \quad E_3 = \rho_{31} j_1. \tag{6.13.3}$$

При ориентации тока по оси 2 ($j = j_2$) соотношения

$$E_1 = \rho_{12} j_2, \quad E_2 = \rho_{22} j_2, \quad E_3 = \rho_{32} j_2 \tag{6.13.4}$$

определяют компоненты тензора ρ_{12}, ρ_{22}, ρ_{32} и т. д.

Кубический кристалл не обладает анизотропией электропроводности. Для него недиагональные компоненты тензора ρ_{ik} равны нулю, а диагональные равны между собой. Для кубического кристалла $\rho_{ik} = \rho_0 \delta_{ik}$. Для одноосных кристаллов (кристаллов с выделенным направлением 3) $\rho_{11} = \rho_{22} \neq \rho_{33}$.

6.13.2. Электропроводность в модели фермиевских электронов. Рассмотрим сначала электропроводность, основываясь на модели фермиевских электронов (§ 6.1). Наиболее простой моделью является металл с закрытой поверхностью Ферми сферической формы (выше указывалось, что поверхности Ферми, близкие по форме к сферическим, имеют металлы первой группы Периодической системы элементов). Будем считать, что закон дисперсии квадратичен,

$$E(p) = \frac{p^2}{2m^*}, \tag{6.13.5}$$

и что процессы рассеяния электронов на фононах можно характеризовать одним временем релаксации τ, определяющим вероятность $W_{k,k'}$ рассеяния электрона в единицу времени из состояния с волновым вектором $\mathbf{k}$ в состояние с волновым вектором $\mathbf{k}'$: $W_{k,k'} \sim 1/\tau$. За время релаксации (за время между двумя последовательными актами рассеяния) электрон смещается на расстояние $l = v_F\tau$.

Направим электрическое поле $\mathbf{E}$ по оси x. Поскольку во внешнем электрическом поле $\mathbf{E}$ все электроны приобретают дополнительный средний импульс $\Delta p_x = -eE_x\tau$, изоэнергетическая поверхность смещается как жёсткий каркас на величину Δp_x в направлении, противоположном вектору электрического поля E (рис. 6.13.1). Заметим, что хотя электроны внутри поверхности Ферми не могут изменять энергию по отдельности, так как соседние состояния заняты, ничто не мешает поверхности Ферми смещаться как целое.

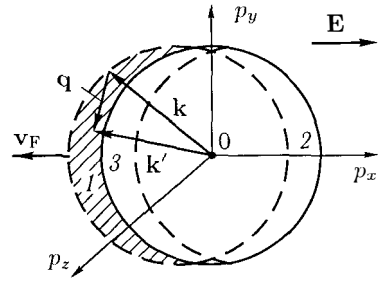


Рис. 6.13.1. Смещение электронной изоэнергетической поверхности в электрическом поле $\mathbf{E}$

До включения поля $\mathbf{E}$ электрический ток отсутствовал, распределение электронов в пространстве импульсов было симметричным относительно начала координат (для каждого электрона с импульсом $+p$ существовал электрон с импульсом $-p$). В результате смещения поверхности Ферми центральная симметрия распределения электронов нарушается.

Сдвиг поверхности Ферми приводит к появлению нескомпенсированных электронов в объёмах *1* и *3*. Вследствие малости смещения Δp_x по сравнению с величиной фермиевского импульса p_F объёмы *1* и *3* практически равны между собой.

На электронной поверхности эффективная масса m^* фермиевских электронов положительна и, следовательно, их скорости $\mathbf{v}_F$ направлены по внешней нормали к поверхностям. Таким образом, электроны в объёмах *1* и *3* создают поток отрицательно заряженных частиц со скоростями, близкими к фермиевским, в направлении электрической силы $-e\mathbf{E}$. При увеличении электрического поля $\mathbf{E}$ растёт смещение поверхности, увеличиваются объёмы *1* и *3* и, следовательно, увеличивается число частиц, участвующих в электропроводности.

Рассмотрим теперь дырочную поверхность Ферми, которая ограничивает незаполненные состояния, и пусть электрическое поле по-прежнему направлено по оси x. Изменение импульса квазичастиц на дырочной поверхности описывается также уравнением движения $d\mathbf{p}/dt = -e\mathbf{E}$. Поэтому под действием электрического поля, как и в предыдущем случае, поверхность смещается в направлении силы $-e\mathbf{E}$ (рис. 6.13.2). Величина смещения Δp_x также равна $-eE_x\tau$.

Смещение поверхности Ферми приводит к нарушению центральной симметрии в распределении частиц по импульсам. При этом в объёме *1* (рис. 6.13.2) появляются электроны, суммарный импульс которых имеет нескомпенсированную компоненту в направлении $+p_x$. В объёме *2* исчезают электроны, движение которых компенсировало до смещения поверхности поток электронов, находящихся в объёме *3*. Следовательно, как и в предыдущем случае, смещение поверхности приводит к возникновению электронов в объёмах *1* и *3* с нескомпенсированными компонентами импульсов в направлении оси $+p_x$. Учтём теперь, что эффективная масса m^* квазичастиц на дырочной поверхности отрицательна и в результате этого скорости квазичастиц $\mathbf{v}_F$ направлены по внутренней нормали к поверхности (напомним, что дырочные изоэнергетические поверхности окружают точку, в которой расположен максимум энергии, поэтому положительному приращению импульса $\Delta\mathbf{p}_x$, направленному по внешней нормали к поверхности, вдоль оси x соответствует отрицательное приращение энергии ΔE, в результате чего проекция скорости на внешнюю нормаль отрицательна).

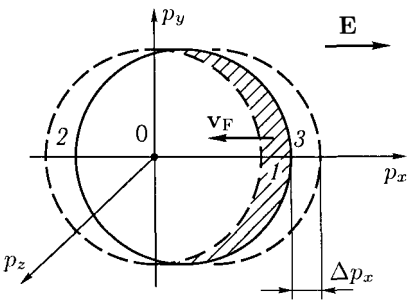


Рис. 6.13.2. Смещение дырочной изоэнергетической поверхности в электрическом поле $\mathbf{E}$

Таким образом, отрицательно заряженные квазичастицы в объёмах *1* и *3* движутся со скоростями, близкими к фермиевским, в направлении $-p_x$, т. е. создают электрический ток того же направления, что и электроны. Отсюда следует, что в металлах, имеющих изоэнергетические поверхности как дырочного, так и электронного типа суммарный электрический ток складывается из токов, создаваемых носителями каждого типа. Электроны и дырки дают аддитивные вклады в электропроводность.

Направление смещения дырочных поверхностей в электрическом поле можно получить также из следующих соображений. Предположим, что эффективный рассеивающий потенциал равен нулю. Тогда электроны заполняют состояния внутри сферы Харрисона (для двумерного случая — внутри окружности, рис. 6.8.7, *а*). Создадим электрическое поле. В электрическом поле сфера Харрисона сместится в направлении против поля. Теперь включим рассеивающий потенциал (рис. 6.8.7, *б*). Сфера разобьётся на отдельные листы. Проведём их трансляцию на вектор $\mathbf{g}$ обратной решётки (см. § 1.3). В результате получится картина изоэнергетических поверхностей в электрическом поле. Легко видеть, что изоэнергетические поверхности электронного и дырочного типов смещаются в электрическом поле в одну и ту же сторону.

6.13.3. Формула Лифшица. Перейдём теперь к выводу формулы для электропрвоодности. Аналитическое выражение для плотности тока **j** и электропроводности σ проще всего получить для частного случая сферической изоэнергетической электронной поверхности. Введём сферическую систему координат, полярная ось которой имеет направление, противоположное вектору **E** (рис. 6.13.3, *а*). Вследствие

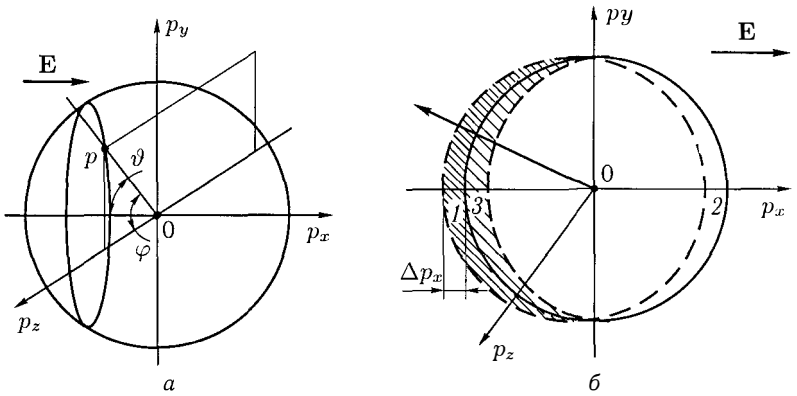


Рис. 6.13.3. Сферическая система координат (*а*) и смещение сферической поверхности Ферми в электрическом поле **E**

того что $\Delta p \ll p_F$, скорость любой частицы в объёмах *1* и *3* направлена вдоль радиуса вектора p и по величине практически совпадает с фермиевской скоростью v_F. Проекция скорости частиц на направление вектора $-\mathbf{E}$ равна $p\cos\vartheta/m^*$.

При $\Delta p \ll p_F$ объёмы *1* и *3* с точностью до величины 2-го порядка по Δp равны между собой. Поэтому достаточно рассчитать ток, создаваемый частицами в объёме *1*, а затем удвоить полученную величину.

В элементе сферического объёма $dV_p = p^2 \sin\vartheta\, dp\, d\varphi\, d\vartheta$ содержится $\Delta n = 2\, dV_p/(2\pi\hbar)^3$ электронов. Если этот элемент расположен внутри объёма *1*, то вклад содержащихся в нём частиц в электрический ток равен

$$dj = e\frac{2p^2 \sin\vartheta\, dp\, d\varphi\, d\vartheta}{(2\pi\hbar)^3} V_F \cos\vartheta. \qquad (6.13.6)$$

Полный ток, создаваемый частицами в объёмах *1* и *3*, может быть записан в виде интеграла

$$j = 2\frac{2eV_F}{(2\pi\hbar)^3} \int\limits_0^{2\pi} d\vartheta \int\limits_0^{2\pi} d\varphi \int\limits_{p_F}^{p_F+\Delta p\cos\vartheta} p^2 \sin\vartheta \cos\vartheta\, dp. \qquad (6.13.7)$$

Пределы интегрирования по p соответствуют границам объёма 1 по радиусу-вектору, направление которого задано углами ϑ и φ. Проведя

вычисления, находим

$$j = \frac{8\pi e p_F^2 V_F \Delta p_x}{3(2\pi\hbar)^3}. \tag{6.13.8}$$

Величина $4\pi p_F^2$ равна площади S_F изоэнергетической поверхности данной группы носителей тока. Заменяя $\Delta\ p_x$ его значением $\Delta p_x = eE\tau = elm^*E/p_F$, преобразуем выражение (6.13.8) к следующему виду:

$$j = \frac{2}{3}\frac{e^2 S_F l}{(2\pi\hbar)^3} E. \tag{6.13.9}$$

Из сравнения с законом Ома $j = \sigma E$ следует, что электропроводность σ, связанная с данной группой носителей тока, равна

$$\sigma = \frac{2}{3}\frac{e^2 S_F l}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{6.13.10}$$

Выражение (6.13.10) для электропроводности было получено впервые И. М. Лифшицем и получило название *формулы Лифшица*. Она справедлива для произвольного изотропного закона дисперсии, при котором зависимость энергии электронов от импульса имеет вид $E = f(p^2)$, где $f(x)$ — непрерывная функция своего аргумента. Поверхности постоянной энергии, соответствующие такому закону дисперсии, являются концентрическими сферами с центром в точке $\mathbf{p} = 0$.

Выражение $E = p^2/2m^*$ для квадратичного изотропного закона дисперсии представляет собой один из частных случаев закона $E = f(p^2)$. К другому частному случаю относится, например, линейный закон дисперсии $E = \pm\alpha(p^2)^{1/2}$, $\alpha = \mathrm{const}$, для которого точка $p = 0$ является конической.

Формулу (6.13.10) можно представить в другом виде. Выразим поверхность S_F сферы Ферми через ограниченный ею объём Δ_F в $\mathbf{p}$-пространстве: $S_F = 3\Delta_F/p_F$ (действительно, $S_F = 4\pi p_F^2$, $\Delta_F = 4\pi p_F^3/3$). Подставим эту величину в формулу (6.13.10) и учтём, что при квадратичном изотропном законе дисперсии имеет место соотношение $p_F = m^* v_F$. Таким образом, получим

$$\sigma = \frac{2e^2\Delta_F l}{(2\pi\hbar)^3 m^* v_F} = \frac{e^2\tau}{m^*}\frac{2\Delta_F}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{6.13.11}$$

Величина $2\Delta_F/(2\pi\hbar)^3$ представляет собой концентрацию электронов в данной группе. Поэтому формула (6.13.10) для квадратичного изотропного закона дисперсии может быть записана в виде

$$\sigma = \frac{e^2 n\tau}{m^*}, \tag{6.13.12}$$

совпадающем с известной формулой $\sigma = en\mu$ для электропроводности в модели Друде–Лоренца, где μ — подвижность.

6.13.4. Электропроводность в модели «частиц» и «античастиц». Эквивалентное описание электропроводности можно провести и в модели «частиц–античастиц», рассматриваемой в § 6.1. Очевидно, что независимо от того, какая модель рассматривается, токовому состоянию соответствует смещённое положение поверхности Ферми (пунктирная линия на рис. 6.13.4, *а*). Такое состояние, в модели квазичастиц,

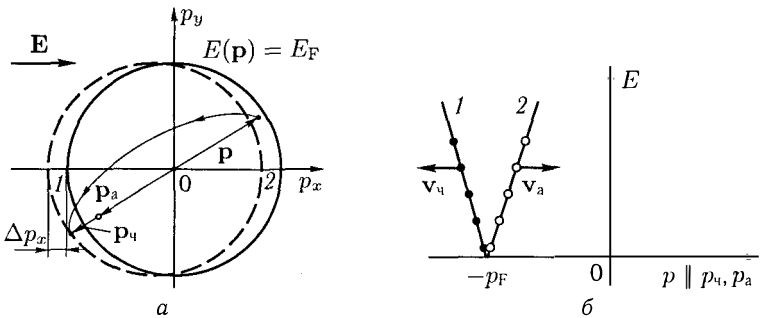


Рис. 6.13.4. *а*) Модель возникновения тока в квазичастичном приближении при поверхности Ферми электронного типа. *б*) Возникновение пары квазичастиц в направлении импульса $p \parallel p_ч, p_а$

конструируется путём переноса электронов из состояний в объёме *2* на свободные состояния в объёме *1*. При каждом таком переносе появляются квазичастицы типа «частица» с импульсом $p_ч$ и зарядом $-e$ и «античастица» с импульсом $p_а$ и зарядом $+e$, которые располагаются на соответствующих ветвях закона дисперсии (рис. 6.13.4, *б*). При $T = 0$ (поверхность Ферми имеет резкую границу) числа «частиц» $n_ч$ и «античастиц» $n_а$ равны числу электронных состояний (в квазиклассической модели), находящихся в объёмах *1* или *2*, которые равны.

Скорости частиц и античастиц $v_ч = v_а = v' \approx v_F$ и направлены по нормали к поверхности Ферми: у «частиц» по внешней нормали, у «античастиц» — по внутренней. Ток в направлении оси p_x создаётся проекцией их скоростей на эту ось. «Частицы» и «античастицы» движутся при каждом значении импульса, определяющего их положение на поверхности Ферми, в разные стороны. Но поскольку их заряды имеют разные знаки, они дают аддитивный вклад в электрический ток, который может быть вычислен по формуле (6.13.7). В результате, получаются формулы, совпадающие с (6.13.10), (6.13.11) и (6.13.12).

Однако следует иметь ввиду, что несмотря на то, что ток, в обоих случаях выражается одними и теми же формулами, физические картины протекания тока существенно различаются. В модели фермиевских электронов (см. § 6.1) ток создаётся реальными электронами с энергией $E = E_F$ и зарядом $-e$. При этом электроны, расположенные на изоэнергетических поверхностях электронного типа, имеют положительную эффективную массу $m^* > 0$, а на изоэнергетических

поверхностях дырочного типа — отрицательную ($m^* < 0$), но движутся со скоростями $v' \approx v_F$ в одну и ту же сторону.

В модели «частиц» и «античастиц», независимо от сорта изоэнергетических поверхностей, ток *всегда создаётся «частицами»* с зарядом $-e$ и $m^* > 0$ и «античастицами» с зарядом $+e$ и $m^* < 0$, движущимися в электрическом поле со скоростями $v' \approx v_F$ в разные стороны. Это обстоятельство является весьма существенным при физической интерпретации, например, такого сложного явления, как отражение электронов при протекании тока от границы между нормальной и сверхпроводящей фазами (так называемое андреевское отражение), которое в приближении фермиевских электронов описать невозможно (см. следующую главу).

Рассмотрим модель возникновения тока в квазичастичном приближении, создаваемого изоэнергетическими поверхностями дырочного типа (см. рис. 6.13.5). Токовое состояние построим следующим образом. Будем перемещать электроны из области *1* в область *2*. При каждом перемещении появляются элементарные возбуждения типа «частица» с зарядом $-e$ на ветви 2 энергетического спектра. Эти частицы движутся в направлении $-\mathbf{E}$ со скоростью $v_ч \approx v_F$ (рис. 6.13.5). Кроме того, на ветви «ч» появляется «античастица» с зарядом $+e$, движущаяся вправо, в направлении электрического поля $\mathbf{E}$, обе эти квазичастицы создают ток $j = 2ev_ч$. Если таким образом все электроны из области *1* перенести в область *2*, возникнет ток $2ev_ч 2\Delta/(2\pi\hbar)^3$, где Δ — объём области *1*, $(2\pi\hbar)^3$ — элементарный объём в пространстве импульсов, приходящийся на два электронных состояния с противоположно-ориентированными спинами. Вычисление объёма Δ приводит к формулам для проводимости, полученным выше.

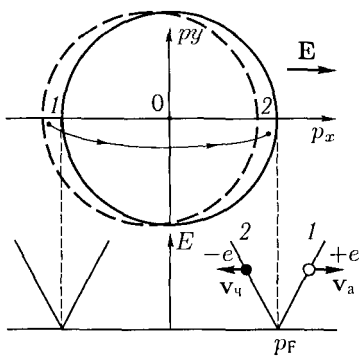


Рис. 6.13.5. Модель возникновения тока в квазичастичном приближении при поверхности Ферми дырочного типа

Заметим, что в этой модели, так же как и квазиклассической, дырочная изоэнергетическая поверхность смещается в том же направлении, что и электронная изоэнергетическая поверхность.

Сравнивая две рассмотренных модели для изоэнергетических поверхностей электронного типа можно увидеть, что вклад «частиц» *в* ток эквивалентен вкладу электронов в объёме *1*, а вклад «античастиц» — вкладу в ток незаполненных состояний в объёме *2* (см. рис. 6.13.1).

Сложность расчёта электропроводности в общем случае, когда поверхность Ферми имеет сложный вид, заключается в том, что тензор эффективной массы квазичастиц, их скорость и время релаксации

являются функциями величины и ориентации соответствующих им векторов квазиимпульса и могут сильно варьироваться в зависимости от расположения квазичастицы на поверхности Ферми. Так как поведение квазичастиц в электрическом поле в каждой точке на поверхности Ферми характеризуется тензором эффективных масс $m^*_{ik}(\mathbf{p})$ и своим временем релаксации $\tau(\mathbf{p})$, то при смещении в электрическом поле $\Delta\mathbf{p}(\mathbf{p}) = e\mathbf{E}\tau(\mathbf{p})$ поверхность Ферми деформируется.

6.13.5. Температурная зависимость электропроводности. Общую картину температурной зависимости электропроводности σ металла можно получить, рассматривая, как изменяется время релаксации τ (или длина свободного пробега l) при изменении температуры.

Напомним, что в теории электропроводности рассеянием называется процесс, при котором импульс электрона изменяется на величину порядка самого импульса, в результате чего электрон перебрасывается из объёма *1* в *2* (см. рис. 6.13.3, *б*). Для того чтобы это произошло, необходимо, чтобы импульс фонона был порядка импульса электрона или чтобы рассеяние имело характер переброса (U-процесс).

Время перехода электрона из объёма *1* в объём *2* определяет транспортное время релаксации τ_t. При $T > T_\mathrm{D}$ импульсы фононов и электронов имеют один и тот же порядок величины $\hbar\pi/a$. Поэтому при каждом акте рассеяния импульс электрона изменяется на величину самого импульса. Число рассеивающих центров (фононов) при $T > T_\mathrm{D}$ изменяется пропорционально T. Поэтому $\tau_t \sim 1/T$, $\sigma \sim 1/T$ и удельное сопротивление пропорционально температуре T.

В тех случаях, когда импульс фононов мал ($T \ll T_\mathrm{D}$), а процессы переброса затруднены, переход электрона из объёма *1* в объём *2* может осуществляться лишь в результате диффузионного блуждания фермиевского электрона по поверхности Ферми (перехода типа $\mathbf{k} \to \mathbf{k}'$ на рис. 6.13.1). В этом случае при каждом отдельном соударении электрона с импульсом $\mathbf{p}$ с фононом с импульсом $\mathbf{q}$ величина проекции импульса электрона на первоначальное направление изменяется на $\Delta p = p(1 - \cos\alpha)$ (рис. 6.13.6).

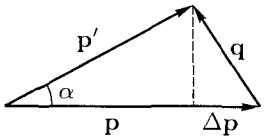


Рис. 6.13.6. Изменение проекции импульса электрона $\mathbf{p}$ при взаимодействии с фононом с импульсом $\mathbf{q}$

Так как угол α мал, то $\cos\alpha \approx 1 - \alpha^2/2$, $\alpha \approx q/p$ и

$$\Delta p = p(1 - \cos\alpha) \approx \frac{\alpha^2 p}{2} \approx \frac{q^2}{2p}. \qquad (6.13.13)$$

Учтём, что импульс фермиевских электронов $p \sim \pi\hbar/a$, импульс фононов, возбуждённых при температуре T, определяется из соотношения $\hbar\omega_\mathrm{ф} = V_\mathrm{зв} q \leqslant k_\mathrm{B} T$, $q \approx k_\mathrm{B} T/V_\mathrm{зв}$, а температура Дебая $T_\mathrm{D} \approx \hbar\omega_\mathrm{max}/k_\mathrm{B}$. Частоте ω_max соответствует длина волны $\lambda_\mathrm{min} \approx 2a$, так что

$$T_\mathrm{D} \approx \frac{\hbar\omega_\mathrm{max}}{k_\mathrm{B}} = \frac{2\pi\hbar V_\mathrm{зв}}{2ak_\mathrm{B}} \approx \frac{V_\mathrm{зв} p}{k_\mathrm{B}}. \qquad (6.13.14)$$

Подставим значения q и p в исходную формулу. Тогда получим

$$\Delta p \approx \frac{k_{\text{B}}^2 T^2 V_{\text{зв}}^2 p}{2V_{\text{зв}}^2 k_{\text{B}}^2 T_{\text{D}}} \approx \left(\frac{T}{T_{\text{D}}}\right)^2 p. \tag{6.13.15}$$

Для рассеяния импульс электрона должен повернуться на угол $\sim\pi/2$, а его проекция на первоначальное направление должна измениться на величину порядка p_{F}. Число актов взаимодействия, приводящее к такому процессу, определяется отношением p_{F}/Δ p и возрастает при понижении температуры пропорционально $(T_{\text{D}}/T)^2$. Поэтому при диффузионном характере рассеяния τ_t определяется произведением частоты соударений с фононами на некоторый множитель, характеризующий эффективность взаимодействия электронов с фононами в электропроводности. Этот множитель, как мы установили, при $T > T_{\text{D}}$ имеет порядок единицы, а при низких температурах $T \ll T_{\text{D}}$ — пропорционален T^2.

Число возбуждённых фононов при $T \ll T_{\text{D}}$ пропорционально T^3, так что число актов рассеяния в единицу времени уменьшается при понижении температуры пропорционально T^3. Одновременно уменьшается эффективность взаимодействия при каждом акте рассеяния.

Поэтому при рассеянии электронов на фононах $\tau_t \sim (1/T^2)(1/T^3) \sim \sim 1/T^5$ и $\rho \sim T^5$.

В действительности, в результате сложности энергетического спектра квазичастиц и фононов и правил отбора при их взаимодействии, низкотемпературная часть электрического сопротивления может уменьшаться при понижении температуры более медленно, чем T^5.

§ 6.14. Спектральная плотность состояний элементарных возбуждений

6.14.1. Электронные системы с квадратичным законом дисперсии. Распределение электронных состояний по энергии является одной из наиболее важных характеристик электронного энергетического спектра. Для того чтобы описать это распределение, введём понятие плотности состояний. Пусть $N(E)$ обозначает число состояний с энергией, меньшей или равной E (не нормировано на объём V). Дифференциал $dN(E)$ даёт число состояний в интервале энергий от E до $E + dE$.

Спектральной плотностью состояний называется функция $\nu(E)$, равная отношению $dN(E)/V = dn$ к ширине интервала dE:

$$\nu(E) = \frac{dn(E)}{dE}. \tag{6.14.1}$$

Эта функция тесным образом связана с законом дисперсии электронов $E = E(p)$. Выражение для плотности состояний $\nu(E)$ свободных

электронов легко получить, используя формулу (6.1.11) (получится нормированное на объём выражение)

$$\nu(E) = \frac{dn}{dE} = \frac{[2m_0]^{3/2}\sqrt{E_F(0)}}{2\pi^2\hbar^3} = \frac{\sqrt{2}\,m_0^{3/2}\sqrt{E_F(0)}}{\pi^2\hbar^3}. \qquad (6.14.2)$$

Это монотонно растущая функция, площадь под которой в пределах от 0 до энергии Ферми E_F при $T = 0$ даёт полную концентрацию электронов:

$$n = \frac{ZN}{V} = \int\limits_0^{E_F(0)} \frac{dn}{dE}\,dE. \qquad (6.14.3)$$

При конечной температуре $T \neq 0$ K необходимо учесть функцию распределения f_{E_n} (см. 1.3.10). В этом случае выражение для концентрации электронов имеет вид

$$n = \int\limits_0^{\infty} f_{E_n} \frac{dn}{dE}\,dE. \qquad (6.14.4)$$

Нетрудно получить аналогичные выражения для плотности состояний квазичастиц в решётке, которые описываются квадратичным законом дисперсии. Рассмотрим системы квазичастиц различной размерности: трёхмерные, двумерные и одномерные. Размерность системы будем обозначать с помощью индексов III, II, I (например, N^{III}, $\nu^{\mathrm{II}}(E)$ и т. д.).

В трёхмерной системе квазичастиц объём фазового пространства, приходящийся на одно состояние, равен $(2\pi\hbar)^3/V$. Поскольку в одном состоянии могут находиться два электрона с противоположно направленными спинами, объём, приходящийся на одну квазичастицу, составляет $(2\pi\hbar)^3/2V$.

Рассмотрим вначале простейший изотропный закон дисперсии квазичастиц $E = p^2/(2m^*)$, который характеризуется одной компонентой тензора эффективных масс. Поверхности постоянной энергии в этом случае являются концентрическими сферами. Число электронных состояний dN_p^{III}, находящихся в сферическом слое толщиной dp, расположенном между значениями импульсов p и $p + dp$, равняется объёму слоя, делённому на $(2\pi\hbar)^3/2V$

$$dN_p^{\mathrm{III}} = \frac{8\pi V p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3}. \qquad (6.14.5)$$

Переходя с помощью закона дисперсии $E = p^2/(2m^*)$ от переменной p к переменной E, получим

$$dN^{\mathrm{III}}(E) = \frac{8\sqrt{2}\,\pi V (m^*)^{3/2}\sqrt{E}\,dE}{(2\pi\hbar)^3} \qquad (6.14.6)$$

или

$$dn^{\text{III}}(E) = \frac{8\sqrt{2}\,\pi(m^*)^{3/2}\sqrt{E}\,dE}{(2\pi\hbar)^3}, \tag{6.14.7}$$

откуда

$$\nu^{\text{III}}(E) = \frac{\sqrt{2}\,(m^*)^{3/2}\sqrt{E}}{\pi^2\hbar^3}. \tag{6.14.8}$$

Выражение для плотности состояний трёхмерной системы квазичастиц с квадратичным изотропным законом дисперсии (6.14.8) совпадает с аналогичным выражением (6.14.2) для свободных электронов, если заменить эффективную массу m^* на массу свободного электрона m_0.

Выражение (6.14.7) нетрудно обобщить на случай квадратичного анизотропного закона дисперсии

$$E = \frac{p_x^2}{2m_x} + \frac{p_x^2}{2m_y} + \frac{p_x^2}{2m_z}, \tag{6.14.9}$$

которому соответствуют эллипсоидальные изоэнергетические поверхности. Полуоси эллипсоида постоянной энергии E равны $\sqrt{2m_xE}$, $\sqrt{2m_yE}$; $\sqrt{2m_zE}$; а его объём $\Delta(E)$ составляет $(4/3)\pi(2E)^{3/2}\times$ $\times\sqrt{m_xm_ym_z}$. Число электронных состояний внутри такого эллипсоида:

$$n^{\text{III}}(E) = \frac{\Delta(E)2}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{16\sqrt{2}\,\pi\sqrt{m_xm_ym_z}\,E^{3/2}}{3(2\pi\hbar)^3}. \tag{6.14.10}$$

Дифференцируя по E, находим плотность электронных состояний $\nu^{\text{III}}(E)$ для эллипсоидальных изоэнергетических поверхностей

$$\nu^{\text{III}}(E) = \frac{\sqrt{2}\,\sqrt{m_xm_ym_z}\,\sqrt{E}}{\pi^2\hbar^3}. \tag{6.14.11}$$

Видно, что при переходе от сферической поверхности Ферми к эллипсоидальной характер зависимости ν^{III} от E ($\nu^{\text{III}}(E) \sim E^{1/2}$) не меняется.

Величина размерности массы, равная кубическому корню из произведения диагональных компонент тензора эффективных масс $(m_xm_ym_z)^{1/3}$, которая определяет величину $\nu^{\text{III}}(E)$, получила название *эффективной массы плотности состояний* и обозначается m_d

$$m_d = \sqrt[3]{m_xm_ym_z}\,. \tag{6.14.12}$$

В изотропном случае m_d совпадает с единственным параметром размерности массы — с эффективной массой m^*.

Эллипсоидальные поверхности постоянной энергии обычно расположены в окрестности минимумов или максимумов энергии в зоне Бриллюэна. Вблизи минимума энергии поверхности являются электронными и ограничивают заполненную часть $\mathbf{p}$-пространства. Минимум энергии определяет положение дна зоны E_c. Поэтому если формула (6.14.11) используется для описания плотности электронных

состояний в зоне, то величина E в ней представляет собой энергию электрона, отсчитываемую от дна зоны.

Вблизи максимума энергии изоэнергетические поверхности являются дырочными и ограничивают не заполненную квазичастицами (пустую) часть $\mathbf{p}$-пространства. Выше было показано, что дырочные изоэнергетические поверхности дают аддитивный вклад в электропроводность, который выражается через площадь поверхности и величину её смещения в электрическом поле (см. (6.13.10)). Реально электропроводность определяется фермиевскими электронами, расположенными на изоэнергетической поверхности, с зарядом $-e$ и $m < 0$. Однако формально свободные состояния внутри дырочной поверхности можно рассматривать как воображаемые частицы — «дырки» с зарядом $+e$ и массой $m^* < 0$. Очевидно, что все эффекты, которые определяются отношением e/m^*, будут давать эквивалентный вклад. Максимум энергии *определяет положение* E_v потолка энергетической зоны. Поэтому когда формула (6.14.11) используется для описания спектральной плотности дырочных состояний, то величина E представляет собой энергию E дырки, которая отсчитывается от потолка E_v зоны вниз: $E = E_v - E_c$.

Аналитическое выражение для плотности состояний $\nu^{\text{II}}(E)$ двумерной системы можно получить тем же способом, который был использован при выводе формул (6.14.8) и (6.14.11).

Для двумерной кристаллической решётки на одно электронное состояние приходится площадь фазового пространства величиной $(2\pi\hbar)^2/S$, где S — площадь кристалла. В случае изотропного закона дисперсии $E = p^2/(2m^*)$ изоэнергетические кривые являются концентрическими окружностями. При этом число электронных состояний в колечке шириной dp, заключённом между окружностями с радиусами p и $p + dp$, составляет

$$dN_p^{\text{II}} = \frac{4\pi S p\, dp}{(2\pi\hbar)^2}. \tag{6.14.13}$$

Переходя с помощью закона дисперсии от переменной p к переменной E, получим

$$dN_p^{\text{II}} = \frac{4\pi S m^* dE}{(2\pi\hbar)^2} \tag{6.14.14}$$

или

$$dn_p^{\text{II}} = \frac{4\pi m^* dE}{(2\pi\hbar)^2}. \tag{6.14.15}$$

Выражение для спектральной плотности состояний имеет вид

$$\nu^{\text{II}}(E) = \frac{m^*}{\pi\hbar^2}. \tag{6.14.16}$$

Основной особенностью спектральной *плотности состояний для двумерной системы* является то, что она не зависит от энергии и определяется только величиной эффективной массы квазичастиц.

В принципе, эффективная масса может зависеть от энергии и тогда двумерная плотность состояний будет также зависеть от энергии.

Нетрудно показать, что для квадратичного анизотропного закона дисперсии $E = p_x^2/(2m_x) + p_y^2/(2m_y)$ выражение для спектральной плотности состояний записывается в виде

$$\nu^{\mathrm{II}}(E) = \frac{\sqrt{m_x m_y}}{\pi\hbar^2}. \tag{6.14.17}$$

Величина $m_d = \sqrt{m_x m_y}$ называется *эффективной массой плотности состояний для двумерной системы.*

Для одномерного «кристалла» длиной L число электронов dN_p^I в элементе dp фазового пространства равно

$$dN_p^I = \frac{2Ldp}{2\pi\hbar} \tag{6.14.18}$$

или

$$dn_p^I = \frac{2dp}{2\pi\hbar}. \tag{6.14.19}$$

Используя закон дисперсии $E = p^2/(2m^*)$, для спектральной плотности состояний $\nu^I(E)$ получим

$$\nu^I(E) = \frac{L\sqrt{m^*}}{\sqrt{2}\,\pi\hbar\sqrt{E}}. \tag{6.14.20}$$

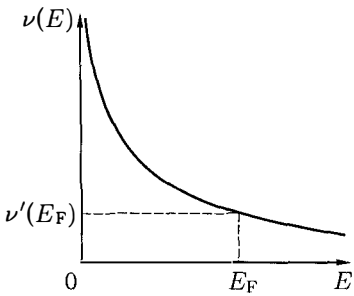


Рис. 6.14.1. Плотность состояний в одномерном случае

В одномерном случае эффективная масса плотности состояний m_d просто совпадает с эффективной массой m^* квазичастицы. Функция $\nu^I(E)$ (рис. 6.14.1) возрастает при уменьшении E и имеет бесконечную интегрируемую особенность при $E = 0$. Эта характерная черта плотности состояний одномерной системы играет принципиальную роль при распределении электронов по уровням энергии в квантующем магнитном поле.

6.14.2. Системы с произвольным законом дисперсии. Рассмотрим плотность состояний при произвольном законе дисперсии $E(p)$. Общее выражение для плотности состояний можно получить, исходя из того, что элементарный объём $\mathbf{p}$-пространства ($(2\pi\hbar)^3/(2V)$ — в случае трёх измерений), приходящийся на одно электронное состояние, не зависит от закона дисперсии. Рассмотрим две изоэнергетические поверхности, соответствующие энергиям E и $E + \delta E$. Для вычисления объёма $\delta\Delta_E$ заключённого между ними слоя обозначим через dS элементарную площадку на поверхности $E = \mathrm{const}$. Элементарный объём в слое между рассматриваемыми изоэнергетическими поверхностями равен $dSdp_\perp$, где $dp_\perp$ — приращение импульса p по нормали к элементу dS при переходе от E к $E + \delta E$. Учитывая, что нор-

мальная к поверхности компонента скорости $\mathbf{v}_n = \partial E/\partial \mathbf{p}_\perp$, находим, что $dS\,dp_\perp = dS\delta E/|v_n|$. Объём слоя получается путём интегрирования $dS\,dp_\perp$ по поверхности S_E, соответствующей постоянной энергии E:

$$\delta\Delta_E = \oint\limits_{S_E} dS\,dp_\perp = \oint\limits_{S_E} \frac{dS\delta E}{|v_n|} = \delta E \oint\limits_{S_E} \frac{dS}{|v_n|}. \tag{6.14.21}$$

Число электронных состояний на единицу объёма $dn^{\mathrm{III}}(E)$ в слое между изоэнергетическими поверхностями равно

$$dn^{\mathrm{III}}(E) = \frac{2\delta\Delta E}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{2\delta E}{(2\pi\hbar)^3} \oint\limits_{S_E} \frac{dS}{|v_n|}, \tag{6.14.22}$$

откуда для плотности электронных состояний следует выражение

$$\nu^{\mathrm{III}}(E) = \frac{dn^{\mathrm{III}}(E)}{\delta E} = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \oint\limits_{S_E} \frac{dS}{|v_n|}. \tag{6.14.23}$$

В формулах (6.14.22) и (6.14.23) интеграл берётся по изоэнергетической поверхности, если она замкнута. Для открытых поверхностей интегрирование ведётся в пределах первой зоны Бриллюэна, при этом для замыкания поверхности используются границы зоны.

Выражение (6.14.23) можно записать и в иной форме. Число электронных состояний $n^{\mathrm{III}}(E)$ с энергией, меньшей или равной энергии Ферми, составляет

$$n^{\mathrm{III}}(E) = \frac{2\Delta(E)}{(2\pi\hbar)^3}, \tag{6.14.24}$$

где $\Delta(E)$ — объём изоэнергетической поверхности, откуда

$$\nu^{\mathrm{III}}(E) = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\partial\Delta(E)}{\partial E}. \tag{6.14.25}$$

Аналогичным путём нетрудно получить формулы для $\nu^{\mathrm{II}}(E)$ и $\nu^{\mathrm{I}}(E)$ при произвольном законе дисперсии. Они имеют вид

$$\nu^{\mathrm{II}}(E) = \frac{2}{(2\pi\hbar)^2} \oint\limits_{L_E} \frac{dL}{|v_n|}, \tag{6.14.26}$$

$$\nu^{I}(E) = \frac{2}{2\pi\hbar} \frac{1}{v_E}. \tag{6.14.27}$$

Здесь L_E — изоэнергетическая кривая, соответствующая энергии E, v_n — скорость электрона по нормали к изоэнергетической кривой, $v_E = \partial E/\partial p$ — скорость электрона в одномерной решётке.

6.14.3. Особенности ван Хова в плотности состояний. Выражения (6.14.23) и (6.14.25) показывают, что для вычисления плотности состояний $\nu^{\mathrm{III}}(E)$ необходимо знать закон дисперсии электронов. Одна-

ко общее представление о характере функции $\nu^{\text{III}}(E)$ можно получить, рассматривая процесс заполнения электронами зоны Бриллюэна.

Для наглядности рассмотрим простую кубическую решётку с периодом a. Для такой решётки первая зона Бриллюэна — куб со стороной $2\pi\hbar/a$. Вторая зона Бриллюэна извне ограничена плоскостями, проходящими через рёбра куба первой зоны под углами 45° к её граням. Такие плоскости, пересекаясь, образуют ромбический додекаэдр (см. рис. 6.6.10, *2*). Таким образом, вторая зона Бриллюэна состоит из шести четырёхгранных пирамид, построенных на каждой грани куба первой зоны. Минимум энергии в первой (индекс 1) зоне находится в начале координат импульсного пространства при $\mathbf{p} = 0$ (в центре зоны). Вблизи этой точки закон дисперсии электронов приближённо квадратичен и изотропен ($E = p^2/(2m^*)$), а плотность состояний в первой зоне $\nu_1^{\text{III}}(E)$ при увеличении энергии возрастает как $E^{1/2}$. При $E = 0$ функция $\nu_1^{\text{III}}(E)$ имеет бесконечную производную. С ростом энергии (при увеличении числа электронов) сферическая форма изоэнергетической поверхности начинает искажаться: при переходе с одной поверхности на другую бóльшие приращения величины импульса возникают в направлениях к центрам боковых граней первой зоны (сравнить с рис. 6.7.3, *а* и *б*). Это означает, что при одном и том же приращении энергии δE приращение объёма импульсного пространства (и пропорциональной ему величины $\delta n^{\text{III}}(E)$) становится больше, чем при квадратичном законе дисперсии. Следовательно, плотность состояний $\nu_1^{\text{III}}(E) = \partial n^{\text{III}}(E)/\partial E$ начинает возрастать быстрее, чем по закону $E^{1/2}$ (рис. 6.14.2, *а*). Плотность состояний в первой зоне $\nu_1^{\text{III}}(E)$ достигает максимального значения при некоторой энергии $E = E_{k_1}$, при

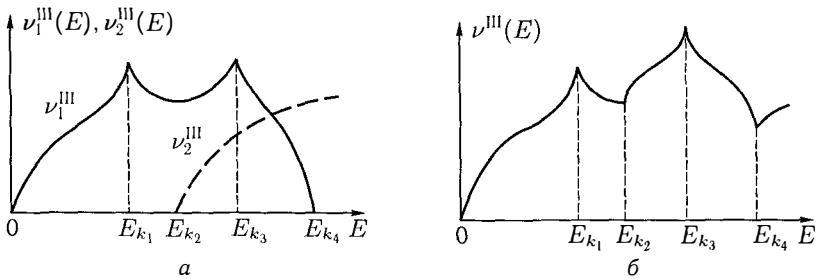


Рис. 6.14.2. Особенности ван Хова в электронной плотности состояний трёхмерного кристалла. *а*) E_{k_1} — переход к открытой поверхности Ферми, E_{k_2} — начало заполнения второй зоны, E_{k_3} — образование закрытой поверхности Ферми, E_{k_4} — окончание заполнения первой зоны. *б*) суммарная плотность состояний в двух зонах

которой изоэнергетическая поверхность переходит в открытую. После этого вклад в плотность состояний от изоэнергетической поверхности в первой зоне начинает быстро уменьшаться и $\nu_1^{\text{III}}(E)$ резко убывает при $E > E_{k_1}$.

При некоторой энергии $E = E_{k_2} > E_{k_1}$ начинает заполняться вторая зона Бриллюэна. Точки, соответствующие минимумам энергии во второй зоне, расположены в центрах боковых граней квадратов, ограничивающих первую зону. Поскольку вблизи минимумов энергии закон дисперсии квадратичен, плотность состояний $\nu_2^{\text{III}}(E)$ во второй зоне растёт пропорционально $E^{1/2}$. При $E \to E_{k_3}$

$$\frac{\partial \nu_2^{\text{III}}(E)}{\partial E} \to \infty. \tag{6.14.28}$$

Дальнейшее увеличение энергии приводит к тому, что при $E = E_{k_3} > E_{k_2}$, изоэнергетическая поверхность в первой зоне вновь переходит в закрытую. Для того чтобы открытая поверхность, изображённая на рис. 6.9.7, *б*, перешла в закрытую, необходимо, чтобы открытые траектории, возникающие в результате сечения поверхности некоторыми плоскостями, стали замкнутыми. Нетрудно заметить, что открытые траектории на поверхности типа «монстр» (см. рис. 6.9.1, *б*) образуются при сечении её плоскостями, проходящими через оси p_x, p_y или p_z под некоторым углом α к плоскостям (p_y, p_z), (p_x, p_z) или (p_x, p_y) соответственно. При увеличении энергии (с ростом числа электронов) увеличивается толщина «шеек» и уменьшается интервал углов α, в котором существуют открытые траектории. Открытые траектории исчезнут, когда изоэнергетические поверхности в соседних ячейках сомкнутся в точках, расположенных в плоскостях, соответствующих $\alpha = 45°$, т. е. в направлении линий типа AA' (см. рис. 6.9.1), соединяющих центры соседних ячеек в плоскостях (p_x, p_y), (p_x, p_z) и (p_y, p_z). Линии типа AA' проходят через центры рёбер куба первой зоны Бриллюэна. Напомним, что через эти же рёбра перпендикулярно линиям AA' проходят плоскости, ограничивающие извне вторую зону. Поэтому по мере приближения изоэнергетической поверхности к точкам в углах зоны Бриллюэна усиливается влияние дисперсии, в результате чего поверхность более быстро по сравнению с другими направлениями начинает приближаться к этим точкам. Это приводит, как и при $E \to E_{k_1}$, к возрастанию плотности состояний $\nu_1^{\text{III}}(E)$ в первой зоне. При $E = E_{k_2}$ плотность состояний $\nu_1^{\text{III}}(E)$ достигает второго максимума. При $E > E_{k_3}$ поверхность Ферми в первой зоне вновь становится закрытой, роль дисперсии уменьшается и $\nu_1^{\text{III}}(E)$ убывает.

После того как поверхности сомкнутся, в первой зоне Бриллюэна остаются незаполненными лишь одни углы зоны, в которых образуются замкнутые изоэнергетические поверхности дырочного типа. При увеличении энергии их объём уменьшается и обращается в нуль при некотором значении $E = E_{k_4}$, при котором 1-я зона целиком заполняется электронами. Вблизи максимального значения энергии в 1-й зоне, соответствующего $E = E_{k_4}$, закон дисперсии дырок квадратичен и плотность состояний при $E \leqslant E_{k_4}$ изменяется пропорционально $(E_{k_4} - E)^{1/2}$ (рис. 6.14.2, *а*).

Общая плотность состояний является суммой плотностей состояний в зонах. Для рассмотренного случая плотность состояний в интервале энергий $0 \leqslant E \leqslant E_{k_4}$, равная $\nu_1^{\mathrm{III}}(E) + \nu_2^{\mathrm{III}}(E)$, представлена на рис. 6.14.2, *б*.

Если теперь двигаться по шкале энергии обратно, т. е. в сторону уменьшения энергии, то вертикальный излом при $E = E_{k_4}$ означает появление замкнутых дырочных изоэнергетических поверхностей. Пик при $E = E_{k_3}$ соответствует разрыву перемычек у изоэнергетической поверхности и образованию открытых траекторий. Вертикальный излом при $E = E_{k_2}$ означает исчезновение электронных поверхностей во 2-й зоне. Пик при $E = E_{k_1}$ соответствует разрыву перемычек на серединах граней 1-й зоны и исчезновению открытых траекторий, т. е. переходу открытой поверхности в закрытую. При $E = 0$ исчезают носители в 1-й зоне.

Для сложных кристаллических решёток усложняется и вид функции $\nu^{\mathrm{III}}(E)$. При этом на кривой $\nu^{\mathrm{III}}(E)$ могут появляться дополнительные особенности. Особенности в плотности состояний при $E = E_{k_i}$ называются *особенностями ван Хова.*

Из проведённого выше рассмотрения следует, что вид функции $\nu(E)$ определяется только особенностями зонной структуры кристалла. Поэтому полученную таким путём плотность электронных состояний принято называть *зонной плотностью.* Обозначения зонной плотности в литературе обычно имеют индекс bs (band structure): $\nu_{\mathrm{bs}}(E)$. Величина *зонной плотности состояний* $\nu_{\mathrm{bs}}(E)$ вблизи экстремальных точек определяется эффективной массой плотности состояний m_d в степени 3/2 (см. 6.14.12).

Естественно считать, что и в общем случае зонная плотность состояний определяется также некоторым интегральным параметром размерности массы, общим для всех квазичастиц на поверхности Ферми, который можно назвать зонной эффективной массой плотности состояний m_{dbs}.

6.14.4. Перенормировка плотности состояний в результате электрон-фононного взаимодействия. Поляризация решётки приводит к тому, что истинная эффективная масса квазичастиц отличается от зонной массы плотности состояний: $m^* = m_{\mathrm{bs}}(1 + \lambda)$, где λ — константа электрон-фононного взаимодействия (см. гл. 7). Увеличение эффективной массы приводит к увеличению плотности электронных состояний $\nu^{\mathrm{III}}(E)$ по сравнению с зонной плотностью состояний $\nu_{\mathrm{bs}}(E)$ в тонком слое толщиной $k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{D}}$ вблизи поверхности Ферми, поскольку плотность состояний $\nu^{\mathrm{III}}(E) \sim (m^*)^{3/2}$, то

$$\nu^{\mathrm{III}}(E) = (1 + \lambda)^{3/2}\nu_{\mathrm{bs}}(E). \qquad (6.14.29)$$

В результате на кривой $\nu^{\mathrm{III}}(E)$ возникает пик, максимум которого совпадает с $E = E_{\mathrm{F}}$ (рис. 6.14.3). Заметим, что величина λ может быть достаточно велика. Расчётные значения λ для Na, Al, Pb соот-

ветственно составляют ≈0,2; ≈0,5; ≈1,6. Возникновение максимума на кривой функции $\nu^{\text{III}}(E)$ приводит к уменьшению энергии Ферми. Во-первых, это следует из того, что величина E_{F} обратно пропорциональна эффективной массе частицы. Во-вторых, величину уменьшения E_{F} при образовании пика плотности состояний при $T = 0$ можно оценить из соотношения

$$\int_0^{E_{\text{F}}} \nu^{\text{III}}(E)\, dE = n, \qquad (6.14.30)$$

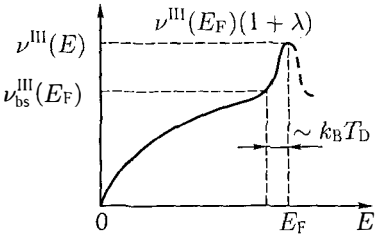


Рис. 6.14.3. Перенормировка плотности состояний

где n — концентрация электронов, заданная для каждой изоэнергетической поверхности. Видно, что увеличение плотности состояний приводит к уменьшению E_{F}.

Следует подчеркнуть, что электрон-электронное взаимодействие, обусловленное фононами, при этом не изменяет размеров поверхности Ферми, так как размер поверхности Ферми в пространстве импульсов определяется только концентрацией коллективизированных электронов и структурой кристаллической решётки. В результате электрон-электронного взаимодействия вблизи поверхности Ферми возникает тонкий (толщиной $\approx k_{\text{B}}T_{\text{D}}$) слой электронов с увеличенной эффективной массой и пик плотности $\nu(E)$ электронных состояний. Скорость электронов на поверхности Ферми уменьшается в $(1+\lambda)^{3/2}$ раз. Это видно из следующего рассмотрения, справедливого для сферической поверхности Ферми. По определению скорости

$$|v| = \frac{\partial E}{\partial p} = \frac{\partial E}{\partial N}\frac{\partial N}{\partial p}, \qquad (6.14.31)$$

откуда

$$|v| = \frac{\partial N}{\partial p}\frac{1}{\nu(E)}. \qquad (6.14.32)$$

Величина производной $\partial N/\partial p$, очевидно, не зависит от эффекта поляризации электронами решётки (ибо на каждое электронное состояние приходится один и тот же объём в $\mathbf{p}$-пространстве). Следовательно, по сравнению с величиной скорости, найденной без учёта поляризации, истинная скорость уменьшается в $(1+\lambda)^{3/2}$ раз.

Итак, в результате электрон-решёточного поляризационного взаимодействия, обусловленного фононами, перенормируются: эффективная масса $m^* = (1+\lambda)m_{\text{bs}}$, плотность электронных состояний $\nu^{\text{III}}(E) = (1+\lambda)^{3/2}\nu_{\text{bs}}(E)$, фермиевская скорость электрона $v_{\text{F}} = v_{\text{Fbs}}/(1+\lambda)^{3/2}$, электронная теплоёмкость $c_e = (1+\lambda)^{3/2}c_{\text{ebs}}$.

§ 6.15. Электронная теплоёмкость

Энергия газа элементарных возбуждений ферми-жидкости, в первом приближении, выражается формулой

$$E = 2\frac{2V}{(2\pi\hbar)^3}\int\limits_{p_F}^{\infty} E(\mathbf{p}) f_{E_n} 4\pi p^2\, dp, \tag{6.15.1}$$

где V — объём кристалла, $(2\pi\hbar)^3/V$ — объём в пространстве импульсов, приходящийся на два электронных состояния, $2V/(2\pi\hbar)^3$ — плотность электронных состояний (число состояний в единице объёма) в импульсном пространстве, $2V/(2\pi\hbar)^3 4\pi p^2 dp$ — число состояний в сферическом слое радиуса p толщиной dp, f_{E_n} — функция распределения Ферми, определяющая вероятность заполнения состояния с энергией E_n элементарными возбуждениями (см. формулу 1.3.10), $E(p) = v_4(p - p_F)$ — энергия квазичастиц типа «частица» (см. (6.3.2)). Цифра 2 перед интегралом соответствует интегрированию по двум ветвям спектра «частиц» и «античастиц».

Дифференцируя (6.15.1) по T, получаем выражение для электронной теплоёмкости единицы объёма металла:

$$c_e = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 4\int\limits_{p_F}^{\infty} E(\mathbf{p})\frac{\partial f}{\partial T}\frac{4\pi p^2}{(2\pi\hbar)^3}\, dp = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 \nu^{\text{III}}(E_F) T. \tag{6.15.2}$$

Здесь $\nu^{\text{III}}(E_F)$ — плотность состояний на изоэнергетической поверхности (см. формулы (6.14.2), (6.14.8), (6.14.11), (6.14.23)). Для изотропной модели $\nu^{\text{III}}(E_F) = \dfrac{p_F m^*}{\pi^2\hbar^3}$ (см. (6.14.8)) и

$$c_e = \frac{p_F m^*}{3\hbar^3} k_B^2 T. \tag{6.15.3}$$

Таким образом, теплоёмкость электронной ферми-жидкости пропорциональна температуре. Полученный результат имеет простой физический смысл и может быть получен из простых соображений, приведённых ниже.

Энергия возбуждённого состояния ферми-жидкости является суммой энергий элементарных возбуждений. При расчёте энергии удобнее рассматривать модель элементарных возбуждений типа «частица» и «античастица». Средняя энергия одного элементарного возбуждения при температуре T порядка $k_B T$, а их число N пропорционально объёму в пространстве импульсов, соответствующему ширине теплового размытия границы распределения Ферми, $dE_F \sim k_B T$. Так как $E_F = p_F^2/(2m^*)$, $dE_F = p_F dp_F/m^*$ и $dp_F = m^* dE_F/p_F \approx m^* k_B T/p_F$. Общая

энергия элементарных возбуждений $E \sim Nk_{\text{B}}T$. Число состояний в области размытия поверхности Ферми

$$N = \frac{4\pi p_{\text{F}}^2 dp_{\text{F}}}{(2\pi\hbar)^3} \approx \frac{4\pi p_{\text{F}}^2}{(2\pi\hbar)^3}\,\frac{m^* k_{\text{B}}T}{p_{\text{F}}}. \tag{6.15.4}$$

Их энергия приблизительно равна

$$E \approx \frac{4\pi p_{\text{F}} m^* k_{\text{B}}^2 T^2}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{6.15.5}$$

Отсюда получается аналогичное (6.15.3) выражение для *электронной теплоёмкости*

$$c_e = \frac{\partial E}{\partial T} \approx \frac{8\pi p_{\text{F}} k_{\text{B}}^2 m^* T}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{p_{\text{F}} m^* k_{\text{B}}^2 T}{\pi^2\hbar^3}, \tag{6.15.6}$$

справедливое при $k_{\text{B}}T \ll E_{\text{F}}$.

Сопоставление формулы (6.15.3) для электронной теплоёмкости c_e металла, в котором на каждый атом приходится Z валентных электронов, с формулой Дебая (5.9.7) для теплоёмкости решётки при низких температурах $c_{\text{D}}^{\text{III}}$ показывает, что $c_{\text{D}}^{\text{III}}$ становится равной c_e при температуре

$$T' \cong 0{,}145\sqrt{z\frac{k_{\text{B}}T_{\text{D}}}{E_{\text{F}}}}\,T_{\text{D}}. \tag{6.15.7}$$

При $T < T'$ основной вклад в теплоёмкость металла вносят электроны.

Оценим температуру T' для нормальных металлов. Полагая

$$Z = 1, \quad E_{\text{F}} = \frac{p_{\text{F}}}{2m_0} \approx \frac{1}{2m_0}\left(\frac{\pi\hbar}{a}\right)^2 \quad \text{и} \quad \Theta_{\text{D}} \sim \frac{2\hbar v_{\text{зв}}}{a} \tag{6.15.8}$$

при $v_{\text{зв}} = 10^5$ см/с и $a \approx 10^{-8}$ см, получим $T'/T_{\text{D}} \approx 3\cdot 10^{-3}$ и $T' \approx$ $\approx 0{,}5$ К. Это означает, что электронная теплоёмкость в нормальных металлах начинает преобладать над решёточной при температурах, составляющих доли градуса Кельвина.

§ 6.16. Электронная теплопроводность

Теплопроводность металлов складывается из *электронной* γ_e и *фононной* γ_p *теплопроводности*. Вклады в теплопроводность, вносимые электронами и фононами, аддитивны: $\gamma = \gamma_e + \gamma_p$. Процессы рассеяния ограничивают теплопроводность и являются причиной теплового сопротивления. При наличии нескольких механизмов рассеяния каждый из них вносит свой вклад в тепловое сопротивление. Поэтому *тепловое сопротивление* $W_e = 1/\gamma_e$ для электронной теплопроводности равно сумме соответствующих тепловых сопротивлений W_i, вносимых различными механизмами рассеяния:

$$W_e = \sum_i W_{ei}. \tag{6.16.1}$$

Под рассеянием в теплопроводности следует понимать такие процессы, при которых «частицы» и «античастицы» в результате взаимодействия с другими возбуждениями теряют тепловую энергию порядка $k_B T$ и соответствующий ей импульс, приобретённый под действием градиента температуры. Каждый процесс рассеяния можно характеризовать, в первом приближении, своим временем релаксации τ_i. Величина $1/\tau_i$, обратная времени релаксации, определяет частоту рассеяния (число актов рассеяния в единицу времени). Время релаксации через групповую скорость v_g элементарных возбуждений связано с некоторой характерной длиной $l_i = v_g \tau_i$, играющей роль средней длины свободного пробега квазичастиц для данного механизма рассеяния.

По аналогии с электропроводностью естественно считать, что тепловое сопротивление W_i пропорционально $1/\tau_i$. Отсюда следует, что соотношение (6.16.1) эквиваленто условию $1/\tau_e = \Sigma(1/\tau_{ei})$, означающему, что результирующая частота рассеяния, определяющая электронную теплопроводность, является суммой частот отдельных процессов.

Для определения общего характера зависимости электронной теплопроводности от температуры воспользуемся формулой для газовой модели

$$\gamma_e = \frac{1}{3} c_e v l. \tag{6.16.2}$$

Средняя длина свободного пробега квазичастиц $l = v\tau$, так что $\gamma_e = \frac{1}{3} c_e v^2 \tau$.

Так как электронная теплоёмкость $c_e \sim T$ (см. § 6.15), а скорость $v \sim v_F$ (v_F — фермиевская скорость), то тепловое сопротивление

$$W_e = \frac{1}{\gamma_e} \sim \frac{1}{T v_F^2 \tau} = \frac{1}{T v_F^2} \left(\frac{1}{\tau_{e-p}} + \frac{1}{\tau_{e-d}} + \frac{1}{\tau_{e-e}} \right) =$$

$$= \frac{1}{T v_F^2} (\nu_{e-p} + \nu_{e-d} + \nu_{e-e}). \tag{6.16.3}$$

где ν_{e-p}, ν_{e-d} и ν_{e-e} — частоты рассеяния квазичастиц на фононах, дефектах решётки и самих квазичастицах, соответственно.

Заметим, что в теплопроводности заряд квазичастиц, в первом приближении, не играет роли, и поэтому вклады «частиц» и «античастиц» в теплопроводность аддитивны. Средняя энергия квазичастиц при температуре T имеет порядок $k_B T$, так же как энергия возбуждённых акустических фононов. Поэтому единичное взаимодействие квазичастицы с фононом может оказаться достаточным для обмена энергией $\approx k_B T$, т. е. для рассеяния. Это значит, что коэффициент эффективности рассеяния квазичастиц на акустических фононах порядка единицы и частота ν_{e-p} рассеяния определяется, в основном, числом рассеивающих центров, т. е. плотностью фононов. Напомним, что наиболее эффективным является рассеяние на продольных фононах, но для опре-

деления характера температурной зависимости это не существенно, так как их концентрация пропорциональна общей концентрации фононов.

Процессы переброса делают взаимодействие ещё более эффективным, так как в этом случае соударение электрона с поперечными фононами также может привести к рассеянию, и увеличивают, таким образом, число фононов, эффективно взаимодействующих с электронами. Поскольку процессы переброса «вымерзают» при низких температурах, эффективность рассеяния несколько падает с понижением температуры за счёт уменьшения эффективного числа рассеивающих центров.

У достаточно совершенных кристаллов при не очень низких температурах число фононов N_p всегда намного превышает число дефектов N_d, в результате чего доминирует рассеяние на фононах (при взаимодействии квазичастиц с дефектами каждое соударение является рассеянием, так как длина волны де Бройля квазичастицы практически не зависит от температуры и имеет величину порядка размеров точечного дефекта).

Последнее слагаемое в формуле (6.16.3), связанное с рассеянием частиц и античастиц друг на друге, оказывается значительно меньшим первых двух. Вероятность таких процессов мала.

Итак, при достаточно высоких температурах основной вклад в тепловое сопротивление вносит рассеяние электронов на фононах. Поэтому при $T \geqslant T_{\mathrm{D}}$ формула (6.16.3) приобретает вид

$$W_e \sim \frac{\nu_{e-p}^{N} + \nu_{e-p}^{U}}{T v_{\mathrm{F}}^2}, \tag{6.16.4}$$

где ν_{e-p}^{N}, ν_{e-p}^{U} — частоты рассеяния квазичастиц на фононах для нормальных процессов рассеяния и процессов рассеяния с перебросом, соответственно. В этой области температур число фононов пропорционально T, так что W_e и γ_e практически не зависят от температуры.

При $T \ll T_{\mathrm{D}}$ величина $\nu_{e-p}^{N} \sim T^3$, а число процессов переброса определяется числом фононов с волновыми векторами, превышающими Q (см. рис. 6.12.2):

$$\nu_{e-p}^{U} \sim \exp\left(-\frac{v_{\text{зв}} Q}{k_{\mathrm{B}} T}\right), \tag{6.16.5}$$

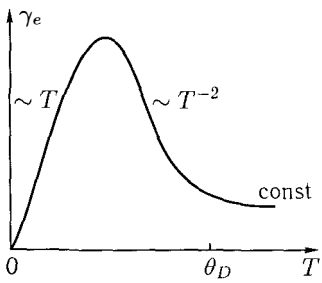


Рис. 6.16.1. Качественный вид зависимости электронной теплопроводности γ_e металла от температуры

откуда

$$W_e \sim \frac{1}{T v_{\mathrm{F}}^2}\left(\alpha T^3 + \beta \exp\left(-\frac{v_{\text{зв}} Q}{k_{\mathrm{B}} T}\right)\right) \sim \frac{1}{v_{\mathrm{F}}^2}\left(\alpha T^2 + \frac{1}{T}\beta \exp\left(-\frac{v_{\text{зв}} Q}{k_{\mathrm{B}} T}\right)\right). \tag{6.16.6}$$

Здесь α и β — некоторые коэффициенты.

В той области температур, где процессами переброса можно пренебречь по сравнению с N-процессами, $W_e \sim T^2$ и $\gamma_e \sim T^{-2}$. При очень низких температурах в области остаточного электрического сопротивления, где основным механизмом, ограничивающим длину свободного пробега, становится рассеяние электронов на дефектах, $\nu_{e-\mathrm{d}} \gg \nu_{e-p}$ и l_e, τ_e и ν_e перестают зависеть от температуры. В этой области γ_e уменьшается при понижении температуры пропорционально T. Качественный вид зависимости γ_e от T для металлов изображён на рис. 6.16.1.

§ 6.17. Фермиевские электроны в постоянном магнитном поле

Движение свободного электрона в постоянном магнитном поле $\mathbf{B}$ в квазиклассическом приближении описывается уравнением

$$d\mathbf{p}/dt = -|e|\,[\mathbf{v}\mathbf{B}]\,, \tag{6.17.1}$$

где $\mathbf{p}$ — классический импульс электрона. Действующая на электрон со стороны магнитного поля $\mathbf{B}$ сила Лоренца $\mathbf{F} = |e|[\mathbf{v}\mathbf{B}]$ направлена перпендикулярно его скорости $\mathbf{v}$. Поэтому в свободном пространстве электрон движется по спирали вокруг магнитной силовой линии. Радиус его орбиты r_B в проекции на плоскость, перпендикулярную магнитному полю $\mathbf{B}$, равен $r_\mathrm{B} = p_\perp/|e|B$, где $p_\perp$ — компонента импульса, перпендикулярная магнитному полю.

Условием применимости квазиклассического приближения является выполнение неравенства

$$\lambda_\mathrm{B} \ll r_\mathrm{B} = \frac{p_\perp}{|e|B}. \tag{6.17.2}$$

Поскольку длина волны де Бройля $\lambda_\mathrm{B} = 2\pi/k = 2\pi\hbar/p$, неравенство (6.17.2) для электрона в свободном пространстве эквивалентно неравенству

$$\hbar\omega_\mathrm{c} \ll \frac{p_\perp p}{2\pi m_0} \leqslant E_\mathrm{F}, \tag{6.17.3}$$

где $\omega_\mathrm{c} = |e|B/m_0$ — циклотронная частота прецессии электрона.

При движении фермиевских электронов в кристаллической решётке изменение квазиимпульса определяется действием только внешних сил. Поэтому уравнение их движения будет иметь вид, совпадающий с уравнением (6.17.1), где под $\mathbf{p}$ теперь необходимо понимать квазиимпульс.

Умножая обе части уравнения (6.17.1) скалярно на $\mathbf{v}$ и на $\mathbf{B}$, получим два следующих равенства:

$$\left(\mathbf{v}\frac{d\mathbf{p}}{dt}\right) = 0 \quad \text{и} \quad \left(\mathbf{B}\frac{d\mathbf{p}}{dt}\right) = 0. \tag{6.17.4}$$

Первое равенство есть не что иное, как закон сохранения энергии. Действительно,

$$\mathbf{v} = \frac{dE}{d\mathbf{p}} \quad \text{и} \quad \left(\mathbf{v}\frac{d\mathbf{p}}{dt}\right) = \left(\frac{dE}{d\mathbf{p}}\,\frac{d\mathbf{p}}{dt}\right) = \frac{dE}{dt} = 0. \tag{6.17.5}$$

Так как сила Лоренца всегда направлена перпендикулярно вектору скорости частицы и не меняет абсолютного значения величины скорости, энергия *фермиевских электронов* в квазиклассическом приближении не меняется в магнитном поле. Отсюда следует, что конец вектора импульса фермиевских электронов в магнитном поле $\mathbf{B}$ движется по изоэнергетической поверхности

$$E(\mathbf{p}) = \text{const}. \tag{6.17.6}$$

Разложим вектор $d\mathbf{p}/dt$ на две составляющие: $(d\mathbf{p}/dt)_{\parallel}$ — параллельную $\mathbf{B}$ и $(d\mathbf{p}/dt)_{\perp}$ — перпендикулярную $\mathbf{B}$. Второе из равенств (6.17.4) означает, что скалярное произведение

$$\left(\left(\frac{d\mathbf{p}}{dt}\right)_{\parallel}\mathbf{B}\right) = 0, \tag{6.17.7}$$

т. е.

$$\left|\left(\frac{d\mathbf{p}}{dt}\right)_{\parallel}\right|\mathbf{B} = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{d\mathbf{p}}{dt}\right)_{\parallel} = 0. \tag{6.17.8}$$

Отсюда следует, что проекция импульса фермиевского электрона на направление магнитного поля *сохраняется*, т. е.

$$p_{\parallel} = \text{const}. \tag{6.17.9}$$

Соотношения (6.17.6) и (6.17.9) описывают траекторию частиц в импульсном пространстве. Первое из них является уравнением изоэнергетической поверхности $E(p_x, p_y, p_z) = \text{const}$, а второе — уравнением плоскости, перпендикулярной магнитному полю, расстояние которой от начала координат равно фиксированному значению $p_{\parallel}$. Совместное решение этих уравнений определяет кривую, по которой изоэнергетическая поверхность (6.17.6) пересекается плоскостью (6.17.9), перпендикулярной магнитному полю (рис. 6.17.1).

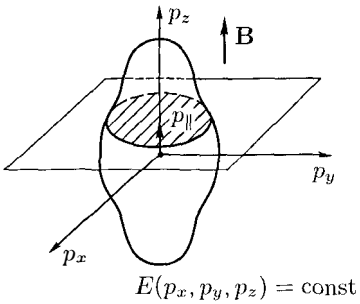


Рис. 6.17.1. Пересечение изоэнергетической поверхности $E(\mathbf{p}) = \text{const}$ с плоскостью $p_{\parallel} = \text{const}$

В зависимости от топологии изоэнергетической поверхности и направления магнитного поля траектория частицы в фазовом пространстве может быть либо замкнутой (определяющей финитное движение), либо открытой, непрерывно проходящей через всё $\mathbf{p}$-пространство и определяющей инфинитное движение.

Конкретный вид траектории частиц в $\mathbf{p}$-пространстве зависит от формы изоэнергетической поверхности $E(\mathbf{p}) = \mathrm{const}$, от её ориентации по отношению к магнитному полю и от величины проекции импульса $\mathbf{p}$ на направление магнитного поля. Примеры различных траекторий электрона для энергетической поверхности, имеющей форму гантели, показаны на рис. 6.17.2.

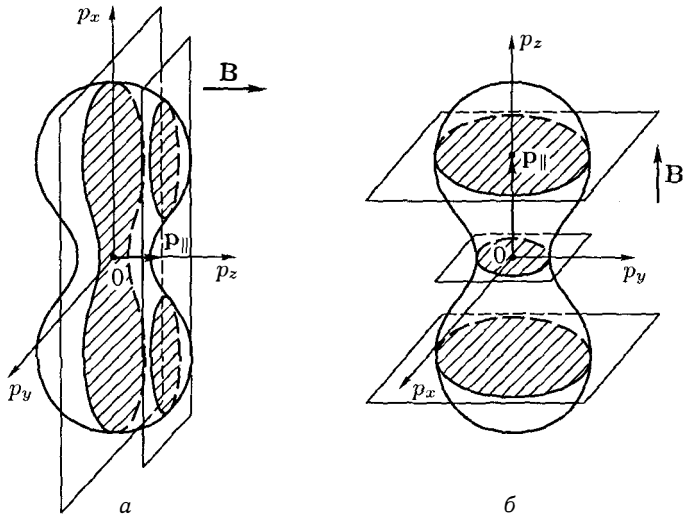


Рис. 6.17.2. Примеры возможных траекторий квазичастиц при гантелеобразной поверхности Ферми

6.17.1. Траектория квазичастицы в реальном пространстве. Траектория квазичастицы в импульсном пространстве определяет её траекторию в кристаллической решётке (в $\mathbf{r}$-пространстве). Чтобы это показать, спроектируем уравнение (6.17.1) на плоскость, перпендикулярную направлению магнитного поля

$$\frac{d\mathbf{p}_\perp}{dt} = e\left[\mathbf{v}_\perp \mathbf{B}\right] = e\left[\frac{d\mathbf{r}_\perp}{dt}\mathbf{B}\right], \tag{6.17.10}$$

где $\mathbf{p}_\perp$, $\mathbf{v}_\perp$, $\mathbf{r}_\perp$ — компоненты импульса, скорости и радиуса-вектора частицы в плоскости проекции. Векторы $d\mathbf{r}_\perp/dt$ и $\mathbf{B}$ взаимно перпендикулярны. Из (6.17.10) следует, что $d\mathbf{p}_\perp/dt$ им перпендикулярен. После интегрирования уравнения (6.17.10) для модулей $|\mathbf{p}_\perp|$ и $|\mathbf{r}_\perp|$ получим

$$|\mathbf{p}_\perp| = |e|B\,|\mathbf{r}_\perp|, \tag{6.17.11}$$

т. е. радиусы-векторы $\mathbf{p}_\perp$ и $\mathbf{r}_\perp$, определяющие траекторию частицы в $\mathbf{p}$-пространстве и проекцию её траектории в $\mathbf{r}$-пространстве на плоскость, перпендикулярную магнитному полю, по абсолютной величине пропорциональны друг другу, и коэффициент пропорциональности $|e|B$

зависит только от величины магнитного поля. Следовательно, проекция траектории частицы в $\mathbf{r}$-пространстве на плоскость, перпендикулярную $\mathbf{B}$, совпадает по форме с соответствующей траекторией частицы в $\mathbf{p}$-пространстве, но отличается от неё по размерам в $|e|B$ раз. Кроме того, учтём, что скорость частицы $\mathbf{v}_\perp = d\mathbf{r}_\perp/dt$ в $\mathbf{r}$-пространстве в каждой точке траектории перпендикулярна скорости $d\mathbf{p}_\perp/dt$ в $\mathbf{p}$-пространстве (см. (6.17.10)). Это означает, что каждый элемент проекции траектории в $\mathbf{r}$-пространстве перпендикулярен соответствующему элементу траектории в $\mathbf{p}$-пространстве, т. е. траектории повёрнуты относительно одна другой на угол 90° вокруг направления магнитного поля.

Таким образом, чтобы по известной траектории частицы в $\mathbf{p}$-пространстве получить проекцию её траектории на плоскость, перпендикулярную магнитному полю $\mathbf{B}$, в $\mathbf{r}$-пространстве, нужно повернуть исходную траекторию на 90° по часовой стрелке (поворот по правилу буравчика, движение буравчика совпадает с направлением $\mathbf{B}$) вокруг направления магнитного поля и изменить её масштаб в $1/|e|B$ раз (рис. 6.17.3). Направление движения частиц по траектории при этом

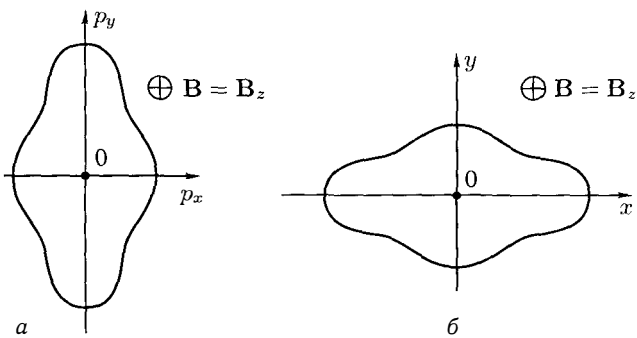


Рис. 6.17.3. *а*) Траектории квазичастицы в $\mathbf{p}$-пространстве и *б*) $\mathbf{r}$-пространстве повёрнуты относительно друг друга на 90°

преобразовании, очевидно, сохраняется. В частном случае, при $p_\parallel = 0$, замкнутой траектории в $\mathbf{p}$-пространстве соответствует подобная ей и также замкнутая траектория в $\mathbf{r}$-пространстве. Иными словами, при $p_\parallel = 0$ траектория частицы в $\mathbf{r}$-пространстве расположена целиком в плоскости, перпендикулярной магнитному полю. Компонента скорости $v_\parallel$ равна нулю не только для сечения изоэнергетической поверхности плоскостью, соответствующей $p_\parallel = 0$, но также и для сечений, площадь S которых как функция $p_\parallel$ достигает экстремального (максимального или минимального) значения, так как скорость частиц всегда направлена по нормали к изоэнергетической поверхности (см. рис. 6.17.2, *б*).

При $p_\parallel \neq 0$ замкнутая в $\mathbf{p}$-пространстве траектория обычно соответствует в $\mathbf{r}$-пространстве движению по винтовой линии: за каждый

оборот по траектории в $\mathbf{p}$-пространстве в течение времени T частица ещё дополнительно смещается в $\mathbf{r}$-пространстве вдоль магнитного поля, так как при $p_{\parallel} \neq 0$ частица, вообще говоря, имеет отличную от нуля компоненту скорости $v_{\parallel}$. В случае, когда траектория в $\mathbf{p}$-пространстве является открытой в некотором направлении $\mathbf{h}$, траектория частицы в $\mathbf{r}$-пространстве не ограничена в направлении, перпендикулярном $\mathbf{h}$. Примером открытой траектории является движение электрона по поверхности гофрированного цилиндра (см. рис. 6.9.7, *б*) в магнитном поле, перпендикулярном оси цилиндра.

Характерный размер траектории частицы в кристаллической решётке определяется размером $p_{\perp}/|e|B$ его орбиты (6.17.11). Поэтому для применимости квазиклассического описания частицы в металле длина волны де-Бройля λ_{B} должна удовлетворять условию

$$\lambda_{\mathrm{B}} \ll \frac{p_{\mathrm{F}}}{|e|B}. \tag{6.17.12}$$

Для частиц на поверхности Ферми $p_{\mathrm{F}} \sim \hbar/a$ и, следовательно, $\lambda_{\mathrm{B}} \sim a$. Неравенство (6.17.12) при этом эквивалентно условию

$$B \ll B_a = \frac{\hbar}{|e|a^2} \sim (10^4\text{–}10^5)\ \text{Тл}. \tag{6.17.13}$$

Квазиклассическое описание движения частицы в металле, помещённом в магнитное поле, практически всегда оправдано, так как для реально достижимых в лабораторных условиях магнитных полей $B \approx 700$ Тл неравенство (6.17.13) заведомо выполнено. Специальные случаи, в которых существенен квантовый подход к движению частиц, будут рассмотрены особо.

Условием циклического движения в магнитном поле является выполнение неравенства

$$l > r = \frac{p_{\perp}}{|e|B}, \tag{6.17.14}$$

где l — длина свободного пробега электрона.

Смысл этого неравенства очевиден: на длине свободного пробега частица должна завершить по крайней мере один (или несколько) циклов движения. Заменим в неравенстве (6.17.14) $p_{\perp}$ на близкую по порядку величину $p_{\mathrm{F}} \approx \hbar/a$ и перепишем его в виде

$$l > \frac{\hbar}{|e|aB}. \tag{6.17.15}$$

Отсюда следует, что для осуществления циклического движения электронов в металле необходимо, чтобы величина магнитного поля удовлетворяла неравенству

$$B > \frac{a}{l}\,\frac{\hbar}{|e|a^2} \approx \frac{a}{l}\,B_a \approx \frac{a}{l}\,(10^4\text{–}10^5)\ \text{Тл}. \tag{6.17.16}$$

При низких температурах в достаточно чистых и совершенных монокристаллических образцах металлов длина свободного пробега l

в десятки и сотни тысяч раз превосходит межатомные расстояния. Поэтому циклическое движение в магнитном поле в принципе может наблюдаться уже в полях порядка нескольких Тесла.

Рассмотрим теперь, чем отличается движение фермиевских электронов на замкнутых изоэнергетических поверхностях электронного и дырочного типов. На электронной изоэнергетической поверхности (рис. 6.17.4, *а*) скорости фермиевских электронов направлены по внешней нормали, на дырочной — по внутренней. Изменение импульса электрона определяется уравнением

$$\frac{d\mathbf{p}_\perp}{dt} = e\,[\mathbf{v}_\perp \mathbf{B}]\,. \qquad (6.17.17)$$

Так как на электронной и дырочной поверхностях скорости имеют разные знаки, то электроны будут двигаться в разные стороны, как показано стрелками на рис. 6.17.4. Различным направлениям движения фермиевских электронов в **p**-пространстве соответствуют различные направления движения в **r**-пространстве.

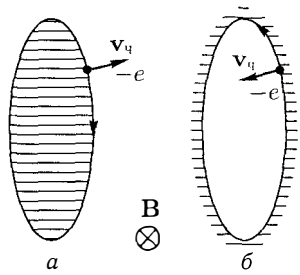


Рис. 6.17.4. Траектория квазичастицы на изоэнергетической поверхности электронного (*а*) и дырочного (*б*) типа

Напомним, что возникновение многозонного спектра и, в частности, дырочных изоэнергетических поверхностей является следствием отражения электронных волн от границ зон Бриллюэна. Поэтому предположим сначала, как это было сделано ранее, что эффективный рассеивающий потенциал равен нулю. Тогда свободный электрон, в магнитном поле, направленном от наблюдателя, будет прецессировать по часовой стрелке. В таком же направлении движется в магнитном поле изображающая его точка на сфере Харрисона.

Рассмотрим трёхвалентный «металл» с плоской квадратной решёткой. Изоэнергетические кривые в первой и второй зонах для такого металла были построены ранее (см. рис. 6.8.2).

В магнитном поле, перпендикулярном плоскости решётки и направленном от наблюдателя, прецессия электронов по окружности Харрисона (см. рис. 6.8.1) происходит по часовой стрелке. Включение конечного эффективного потенциала $|V_{эф}|$ приводит к тому, что окружность Харрисона разрывается на отдельные куски (см. рис. 6.8.2). Однако направление движения электрона по каждому куску измениться не может (рис. 6.17.5). С появлением границ зоны Бриллюэна значения импульса в точках A и A', B и B', C и C', D и D' становятся эквивалентными, так как они различаются на векторы основных трансляций в **p**-пространстве, равные по модулю $2\pi\hbar/a$. Поэтому, когда электрон, двигаясь по кривой *1* (см. рис. 6.17.5), попадает в точку A на границе зоны Бриллюэна, составляющая его импульса по оси p_x скачком изме-

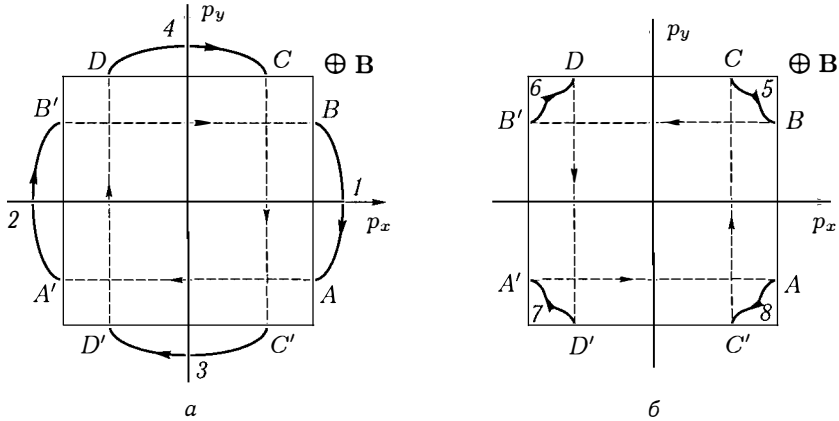


Рис. 6.17.5. *а*) Движение квазичастицы на поверхности электронного типа; *б*) движение квазичастицы на поверхности дырочного типа

няется на величину $2\pi\hbar/a$. В результате электрон отражается границей и затем переходит в эквивалентную точку A'. Далее движение по кривой *2* происходит непрерывно до следующей расположенной на границе зоны Бриллюэна точки B', из которой электрон переходит в эквивалентную точку B. Аналогичное движение происходит по кривым *3* и *4*.

Заметим, что электроны, расположенные на кусках *1* и *2*, остаются на них всё время (если не происходит рассеяния, при котором квазиимпульс электрона изменяется произвольно) и не переходят на кривые *3* и *4*. То же самое справедливо и для электронов на кривых *3* и *4*.

Картина, иллюстрирующая зеркальное отражение электрона от границ зоны Бриллюэна, становится более наглядной, если предварительно транслировать кривые *1* и *2* в первую зону Бриллюэна. При этом рис. 6.17.5, *а* переходит в рис. 6.17.6, *а*, на котором кривые *1* и *2* заменены эквивалентными кривыми *1′* и *2′* в первой зоне. Теперь видно, что в точке B' нормальная к границе зоны составляющая импульса при отражении от границы зоны изменяет знак и электрон перебрасывается в точку B. Повторное отражение от границы зоны в точке А перебрасывает электрон в точку A'.

Поскольку реальное движение электрона в **r**-пространстве непрерывно, целесообразно сделать это движение непрерывным и в **p**-пространстве, соединив куски *1* и *2* или *3* и *4* в непрерывные кривые (т. е. совместив друг с другом эквивалентные точки A и A', B и B' и т. д.) (рис. 6.17.6, *б*). В этом и заключается физический смысл трансляции кусков окружности Харрисона на период $2\pi\hbar/a$ по осям p_x и p_y, рассмотренной в § 6.8. Движение по кривым электронного типа во второй зоне осуществляется по часовой стрелке, т. е. в том же направлении, что и движение свободного электрона.

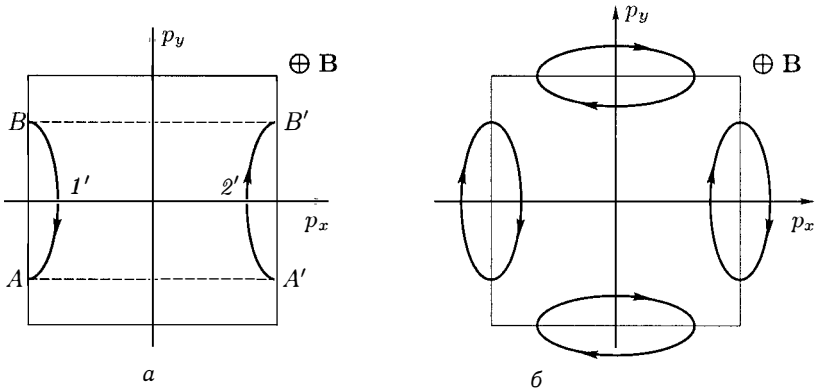


Рис. 6.17.6. *а*) Части траектории квазичастиц на поверхности электронного типа в магнитном поле для плоского трёхвалентного металла; *б*) образование замкнутой траектории на поверхности электронного типа при трансляции её участков на $2\pi\hbar/a$ по осям p_x и p_y

Рассмотрим движение электрона по кривым *5–8* (см. рис. 6.17.5, *б*). По каждой из этих кривых электрон движется по отношению к центру первой зоны Бриллюэна в направлении по часовой стрелке. Пусть электрон находится, например, на кривой *5*. В точке B происходит отражение от границы, и электрон перебрасывается в эквивалентную точку B' на кривой *6*. Аналогично из точки D электрон перебрасывается в точку D', из точки A' — в A и из C' — в точку C. Весь цикл движения в **p**-пространстве до возвращения вновь на кривую *5* (полный оборот в магнитном поле) показан на рис. 6.17.5, *б* стрелками.

Трансляция кривых *5–8* на периоды $2\pi\hbar/a$ по осям p_x и p_y приводит к построению замкнутой изоэнергетической кривой, имеющей форму «розетки» в одном из углов первой зоны Бриллюэна (рис. 6.17.7). Ориентация, форма и размеры «розетки» позволяют определить проекцию орбиты реального движения электрона в **r**-пространстве на плоскость, перпендикулярную магнитному полю. Прецессия по «розетке» происходит против часовой стрелки, т. е. в противоположном направлении по отношению к прецессии свободного электрона.

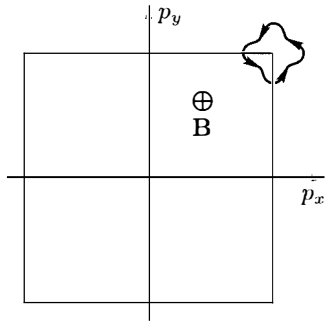


Рис. 6.17.7. Образование замкнутой траектории на поверхности дырочного типа при трансляции её участков на $2\pi\hbar/a$ по осям p_x и p_y

6.17.2. Циклотронная масса фермиевских электронов. В § 6.11 для описания движения квазичастицы в кристалле под дей-

ствием внешних сил было введено понятие тензора m^*_{ij} эффективных масс, связывающего ускорение квазичастицы с вектором внешней силы. Как и всякий тензор 2-го ранга, тензор m^*_{ij} преобразует один вектор в другой, в данном случае вектор внешней силы $\mathbf{F}_{\text{вн}}$ — в вектор ускорения $d\mathbf{v}/dt$. Поэтому формально компоненты тензора эффективных масс могут принимать любые положительные и отрицательные значения. Отрицательные значения компонент тензора m^*_{ij}, приведённого к главным осям, означают, что под действием внешней силы определённого направления частица ускоряется в противоположном направлении. Если же компоненты тензора m^*_{ij} обращаются в бесконечность, то это значит, что внешняя сила не вызывает ускорения и не меняет скорости квазичастицы.

Экзотические значения, которые могут принимать компоненты тензора эффективных масс, связаны с наличием сил реакции кристаллической решётки. Тензор эффективной массы, таким образом, описывает движение электрона одновременно в поле известных внешних и неизвестных внутрикристаллических сил.

Чтобы ещё раз подчеркнуть естественность отрицательного значения эффективной массы, рассмотрим следующий пример. Под действием силы тяжести в вакууме движется шар. Его движение является ускоренным и направлено к притягивающему центру. Движение шара описывается уравнением $M(d\mathbf{v}/dt) = \mathbf{F}$, где M — истинная масса шара, а $\mathbf{F}$ — действующая на него внешняя сила. Поместим теперь шар в сосуд с жидкостью, удельный вес $d_{\text{ж}}$ которой превышает удельный вес $d_{\text{ш}}$ шара. Мы увидим, что под действием той же притягивающей силы $\mathbf{F}$ шар движется в противоположную сторону, т. е. ведёт себя как тело с отрицательной массой (величина которой к тому же не равна $-M$, а составляет, как нетрудно заметить, $-M/(d_{\text{ж}}/d_{\text{ш}} - 1)$. В действительности это означает, что сила, действующая на шар со стороны жидкости, превышает силу $\mathbf{F}$.

Таким образом, общая идея введения понятия эффективной массы заключается в следующем: сравниваются движения частицы в среде (в кристалле) и свободной частицы под действием одной и той же внешней силы. Точнее, сравниваются или уравнения движения, или какие-либо параметры движения, в которые входит масса частицы. Выражение, эквивалентное массе, описывающей движение свободной частицы, принимается за эффективную массу.

Заметим, что для различных видов движения эффективная масса может иметь разные выражения. Однако, так как все виды движения частицы определяются её законом дисперсии, эффективные массы, ведённые различными способами, связаны между собой и могут быть выражены через параметры закона дисперсии.

Определим эффективную массу, описывающую движение фермиевского электрона в кристалле в магнитном поле $\mathbf{B}$, которая получила название *циклотронной массы*. Циклотронная масса описывает движение квазичастицы не только в магнитном, но и в скрещенных

магнитном и электрическом полях, с которыми связаны практически все гальваномагнитные эффекты.

В этих эффектах определяющую роль играет малая добавка к фермиевской скорости квазичастиц, возникающая в результате их ускорения в электрическом поле. Эта добавка не учитывается в модели элементарных возбуждений типа «частица» и «античастица». Поэтому при рассмотрении гальваномагнитных эффектов следует исходить из модели фермиевских электронов.

Для определения циклотронной массы сравним выражение для периода прецессии в магнитном поле свободного электрона и квазичастицы, движущейся по замкнутой орбите в кристалле. Сделать это можно двумя способами. **Первый** способ наиболее нагляден и основан на приближении модели почти свободных электронов. **Второй**, более общий способ, не связанный ни с какими модельными представлениями, позволяет определить циклотронную массу через закон дисперсии.

6.17.3. Модель почти свободных электронов. При $|V_{эф}| = 0$ электрон движется в магнитном поле как свободная частица по окружностям, являющимся сечениями сферы Харрисона плоскостями, перпендикулярными B, с одним и тем же периодом

$$T_0 = \frac{2\pi m_0}{|e|B}. \tag{6.17.18}$$

При отличном от нуля (но малом) эффективном потенциале $V_{эф}$ траектория электрона в результате брэгговских отражений разбивается на несколько траекторий, соответствующих различным изоэнергетическим поверхностям в зонах (см. рис. 6.17.5 и 6.17.6). Период движения электрона по этим траекториям легко определить: он равен, очевидно, T_0, умноженному на отношение суммарного угла, описываемого импульсом электрона между плоскостями разрыва энергии, к полному углу 2π (угол 2π описывает за период импульс свободного электрона). При этом, естественно, предполагается, что эффективный потенциал мал и движение электрона по отдельному куску сферы Харрисона, разделённой границами зон Бриллюэна, практически не отличается от движения свободного электрона по этому же куску сферы при $|V_{эф}| = 0$.

Поясним сказанное на рассмотренном выше примере трёхвалентного «металла» с плоской квадратной решёткой, помещённого в магнитное поле $\mathbf{B}$, перпендикулярное плоскости решётки. Для этого вновь вернёмся к рис. 6.17.5. Траектория электрона в рассматриваемом случае состоит из четырёх кусков *1–4* окружности Харрисона (см. рис. 6.17.5, *а*), отличных от четырёх кусков — *5–8*, составляющих дырочную траекторию (см. рис. 6.17.5, *б*). За периоды движения по электронной и дырочной траекториям импульсы электрона описывают углы, соответственно равные $2\Delta\varphi_e$ и $4\Delta\varphi_h$ (рис. 6.17.7 и 6.17.8). По-

этому циклотронные массы электрона и дырки выражаются формулами

$$m_e^* = \frac{2\Delta\varphi_e m_0}{2\pi}, \quad |m_h^*| = \frac{4\Delta\varphi_h m_0}{2\pi}. \tag{6.17.19}$$

Если орбиты малы, то соответствующие им *циклотронные массы* могут быть много меньше массы свободного электрона m_0.

В трёхмерном случае для определения циклотронной массы строится сфера Харрисона и находятся все её пересечения с плоскостями разрыва энергии, как это было проделано при построении поверхности Ферми. Затем находится проекция этих линий на плоскость, перпендикулярную магнитному полю. Проекция импульса электрона на эту плоскость движется по кругу и испытывает скачки в точках пересечения траектории с брэгговскими плоскостями. Циклотронная масса, соответствующая какой-либо орбите, получается, если сложить все углы между брэгговскими отражениями и умножить эту сумму на величину $m_0/(2\pi)$.

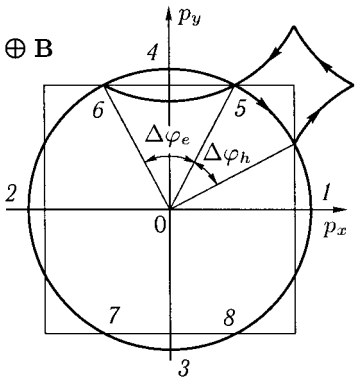


Рис. 6.17.8. Вычисление периодов обращения квазичастиц на электронной и дырочной частях изоэнергетической поверхности

Для отдельных орбит циклотронные массы могут превосходить значение m_0. Это связано с тем, что период прецессии электронов на сфере Харрисона не зависит от положения плоскости $p_\parallel = \text{const}$, в которой расположена орбита электрона, т. е. период прецессии по малой окружности, соответствующей нецентральному сечению сферы Харрисона, совпадает с периодом прецессии по окружности центрального сечения. При этом полный угол, который описывает проекция квазиимпульса электрона на соответствующую плоскость сечения, перпендикулярную магнитному полю H, может превосходить 2π.

Спектр значений эффективной массы m^* однозначно определяется зонной структурой поверхности Ферми. Поэтому эффективная масса, рассчитанная на основе зонной структуры, получила название зонной массы (см. (6.11.14)).

6.17.4. Циклотронная масса при произвольном законе дисперсии. Второй способ введения циклотронной массы был предложен И. М. Лифшицем. Он основан на сравнении периода прецессии свободного электрона $T_0 = 2\pi m_0/(|e|B)$ (см. (6.17.18)) с периодом T_B движения квазичастицы по произвольной замкнутой траектории в $\mathbf{p}$-пространстве для заданной поверхности Ферми при произвольном законе дисперсии $E = E(\mathbf{p})$. Период T_B, очевидно, совпадает со вре-

менем, в течение которого электрон проходит один виток спирали в $\mathbf{r}$-пространстве.

Рассмотрим произвольную замкнутую изоэнергетическую поверхность $E(\mathbf{p}) = \text{const}$: Зададим направление магнитного поля $\mathbf{B}$ и величину $p_\parallel$, определяющую положение плоскости, перпендикулярной $\mathbf{B}$, пересечение которой с поверхностью $E(\mathbf{p}) = \text{const}$ определяет траекторию электрона в $\mathbf{p}$-пространстве. Разложим квазиимпульс частицы и его скорость на составляющие, параллельные и перпендикулярные магнитному полю: $\mathbf{p}_\parallel$, $\mathbf{v}_\parallel$, $\mathbf{p}_\perp$, $\mathbf{v}_\perp$ (рис. 6.17.9).

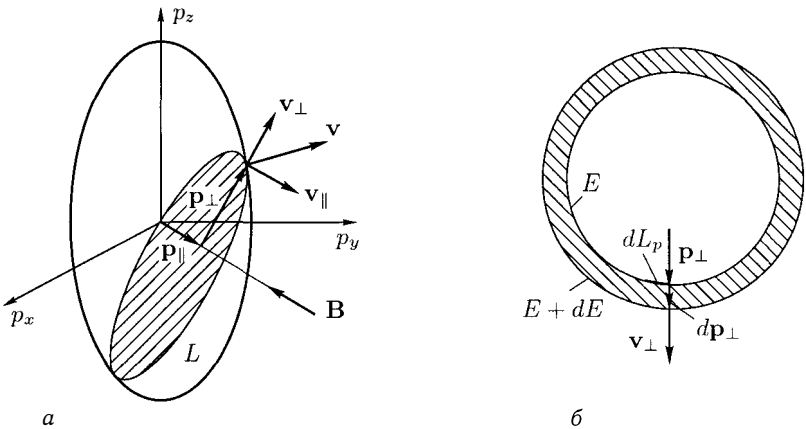


Рис. 6.17.9. *а*) Сечение поверхности Ферми плоскостью, перпендикулярной магнитному полю $\mathbf{B}$; *б*) приращение площади сечения δS (заштриховано) изоэнергетической поверхности

Проекцию уравнения движения квазичастицы (6.17.1) на плоскость сечения для абсолютных значений $\mathbf{v}_\perp$ и $\mathbf{B}$ можно записать следующим образом:

$$\frac{dl_p}{dt} = |e| v_\perp B, \tag{6.17.20}$$

где l_p — элемент дуги траектории в $\mathbf{p}$-пространстве. Интегрируя уравнение (6.17.20), получаем выражение для периода обращения квазичастицы по орбите

$$T_{\text{B}} = \frac{1}{|e|B} \oint\limits_L \frac{dl_p}{v_\perp}. \tag{6.17.21}$$

Интеграл берётся по замкнутому контуру L траектории в плоскости сечения. Обозначим через $\mathbf{h}$ единичный вектор нормали к траектории в плоскости, перпендикулярной $\mathbf{B}$. Вектор скорости $\mathbf{v}_\perp$ параллелен $\mathbf{h}$ и равен

$$\mathbf{v}_\perp = \frac{\partial E}{\partial \mathbf{p}_\perp}. \tag{6.17.22}$$

Это означает, что при увеличении энергии на δE каждый элемент dl_p траектории сместится по нормали $\mathbf{h}$ на расстояние $\delta p_\perp = \delta E/v_\perp$. Приращение площади сечения δS при этом (заштрихованная часть на рис. 6.17.9, *б*) будет равно

$$\delta S = \oint\limits_L dl_p \delta p_\perp = \oint\limits_L \frac{dl_p}{v_\perp}\,\delta E. \tag{6.17.23}$$

Но приращение δE не зависит от точки на траектории и может быть вынесено за знак интеграла. Следовательно, частная производная $\dfrac{\partial S}{\partial E} = \oint\limits_L \dfrac{dl_p}{v_\perp}$. Отсюда для периода T_B (см. (6.17.21)) получим

$$T_\text{B} = \frac{1}{|e|B}\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{2\pi}{|e|B}\left(\frac{1}{2\pi}\frac{\partial S}{\partial E}\right). \tag{6.17.24}$$

Из сравнения (6.17.24) с выражением для периода обращения T_0 свободного электрона (6.17.18) можно заключить, что при циклическом движении квазичастицы с произвольным законом дисперсии величина $(1/2\pi)(\partial S/\partial E)$, является *циклотронной массой* электрона:

$$m_\text{c}^* = \frac{1}{2\pi}\frac{\partial S}{\partial E}. \tag{6.17.25}$$

Так как объёмы $\mathbf{p}$-пространства, заключённые внутри электронных изоэнергетических поверхностей, увеличиваются с ростом энергии, а у дырочных, напротив, уменьшаются, то для поверхностей электронного типа $\partial S/\partial E > 0$ и циклотронная масса m_c^* положительна, а для поверхностей дырочного типа $\partial S/\partial E < 0$ и m_c^* отрицательна. Различные знаки циклотронных масс означают, что прецессия фермиевских электронов в магнитном поле на электронных и дырочных поверхностях происходит в противоположных направлениях.

Изложенный метод введения циклотронной массы показывает, что она является величиной, усреднённой по периоду ларморовской прецессии электрона или по траектории прецессии за один цикл. Из выражения (6.17.25) следует, что m_c^* определяется законом дисперсии и, вообще говоря, различна при различных ориентациях магнитного поля $\mathbf{B}$.

Если закон дисперсии известен, то можно установить связь между циклотронной массой и параметрами закона дисперсии. В частном случае, когда закон дисперсии выражается через компоненты тензора эффективных масс m_{ij}^*, циклотронную массу m_c^* можно также выразить через эти параметры.

Рассмотрим квадратичный анизотропный закон дисперсии

$$E = \frac{p_x^2}{2m_x} + \frac{p_x^2}{2m_y} + \frac{p_x^2}{2m_z}. \tag{6.17.26}$$

Соответствующая изоэнергетическая поверхность представляет собой трёхосный эллипсоид с полуосями $(2m_xE)^{1/2}$, $(2m_yE)^{1/2}$, $(2m_zE)^{1/2}$. Матрица тензора эффективной массы m^*_{ij} в главных осях эллипсоида имеет следующий вид:

$$\{m^*_{ij}\} = \begin{pmatrix} m_x & 0 & 0 \\ 0 & m_y & 0 \\ 0 & 0 & m_z \end{pmatrix}. \tag{6.17.27}$$

Направим магнитное поле вдоль оси z. Орбиты электронов определяются сечениями $p_{\|} = p_{z0} = \text{const}$. Известно, что любое сечение эллипсоида плоскостью является эллипсом. Найдём площадь $S(E, p_{z0})$ сечения, соответствующего плоскости $p_z = p_{z0}$.

Уравнение эллипса в плоскости сечения имеет вид

$$\frac{p_x^2}{2m_x\left(E - \dfrac{p_{z_0}^2}{2m_z}\right)} + \frac{p_y^2}{2m_y\left(E - \dfrac{p_{z_0}^2}{2m_z}\right)} = 1. \tag{6.17.28}$$

Площадь сечения $S(E, p_{z0})$ при $p_z = p_{z0}$ равна

$$S(E, p_{z_0}) = 2\pi\sqrt{m_x m_y}\left(E - \frac{p_{z_0}}{2m_z}\right). \tag{6.17.29}$$

Отсюда, согласно (6.17.25), циклотронная масса $(m^*_{\text{c}})_z$, соответствующая любому сечению, при $\mathbf{B}$, параллельном p_z, выражается только через компоненты тензора эффективных масс m_x и m_y:

$$(m^*_{\text{c}})_z = \sqrt{m_x m_y}. \tag{6.17.30}$$

Направляя магнитное поле вдоль осей x и y, можно найти аналогичным образом циклотронные массы $(m^*_{\text{c}})_y$ и $(m^*_{\text{c}})_z$, относящиеся к любым сечениям $p_x = \text{const}$ и $p_y = \text{const}$ соответственно:

$$(m^*_{\text{c}})_x = \sqrt{m_y m_z}, \quad (m^*_{\text{c}})_y = \sqrt{m_x m_z}. \tag{6.17.31}$$

Можно показать, наконец, что для произвольного направления $\mathbf{h}$ магнитного поля по отношению к главным осям эллипсоида циклотронная масса $(m^*_{\text{c}})_h$ выражается через три главные компоненты тензора m^*_{ij} и направляющие косинусы вектора $\mathbf{h}$

$$(m^*_{\text{c}})_h = \sqrt{\frac{m_x m_y m_z}{m_x \cos^2\alpha + m_y \cos^2\beta + m_z \cos^2\gamma}}, \tag{6.17.32}$$

где α, β и γ — углы между вектором $\mathbf{h}$ и осями p_x, p_y и p_z.

Таким образом, для квадратичного закона дисперсии, при котором изоэнергетическая поверхность является всегда эллипсоидом или сферой, циклотронная масса m^*_{c} не зависит от величины $p_{\|}$ и в случае эллипсоида определяется только ориентацией магнитного поля по отношению к главным осям поверхности. Иными словами, в магнитном поле данного направления все электроны на поверхности эллипсоида

или сферы в **p**-пространстве движутся с одной и той же частотой независимо от положения секущей плоскости, перпендикулярной **B**.

6.17.5. Общие замечания о перенормировке массы электрона в металле. 1. Учёт сильного электрон-электронного взаимодействия в ферми-жидкостной модели приводит к концепции элементарных возбуждений, образующих слабо неидеальный газ, и появлению в электронном спектре квазичастиц двух типов: 1) фермиевских электронов и 2) возбуждений типа «частица» с энергией $E_ч = v_ч(p - p_F) = p_F(p - p_F)/m^*_ч$ и «античастица» с энергией $E_а = v_а(p_F - p) = v_F(p_F - p)/m^*_а$.

Эффективные массы фермиевских электронов, «частиц» и «античастиц» равны и связаны с массой m_0 свободного электрона соотношением

$$m^* = m^*_ч = m^*_a = (1 + \mu)m_0, \tag{6.17.33}$$

где μ находится у разных металлов в интервале значений от 0 до 0,15.

Основным признаком дифференциации квазичастиц является их заряд. У фермиевских электронов и «частиц» заряд равен $-e$, у «античастиц» — $+e$. При расчёте термодинамического потенциала электронной жидкости знак заряда квазичастиц не играет роли.

Принципиально важно, что в модели «частиц» и «античастиц», в отличие от модели фермиевских электронов, все процессы описываются техникой рождения и исчезновения квазичастиц, т. е. изменением числа квазичастиц, а не изменением их скорости под действием внешних сил. Скорости квазичастиц, независимо от их энергии E, всегда равны $v_ч = v_а$ и являются константой закона дисперсии $E = E(p)$.

2. Рассеяние фермиевских электронов на периодическом потенциале кристаллической решётки приводит к качественному изменению затравочного закона дисперсии $E = p^2/(2m^*)$. Возникает многозонный энергетический спектр, наиболее общей характеристикой которого является поверхность Ферми — совокупность изоэнергетических поверхностей в различных зонах. По топологической структуре изоэнергетические поверхности разделяются на открытые и закрытые, а по заполненности электронами — на поверхности электронного и дырочного типов. Изоэнергетические поверхности (в разных зонах) могут находиться в одном и том же объёме импульсного пространства, но при этом их индивидуальность сохраняется. На основании теоремы о непересекаемости термов разные изоэнергетические поверхности не могут пересекаться по общей линии. Но могут иметь общие точки соприкосновения.

Характер движения фермиевских электронов под действием внешних сил становится очень сложным. Для его описания вводится понятие эффективной массы. Направление ускорения фермиевских электронов, как правило, не совпадает с направлением приложенной силы.

Для каждого заданного направления квазиимпульса квазичастицы, определяющего её положение на соответствующей изоэнергетической поверхности, движение квазичастицы можно описать тензором эф-

фективной массы m^*_{ij}, компоненты которого могут не только сильно отличаться от m_0, но и иметь различные знаки. Только для изоэнергетических поверхностей, имеющих форму эллипсоида, движение фермиевских электронов может быть описано одним тензором эффективной массы.

Для эллипсоидальных изоэнергетических поверхностей можно ввести единую эффективную массу, определяющую спектральную плотность электронных состояний. Это масса называется эффективной массой плотности состояний. Циклотронная масса квазичастиц, определяет направление и частоту их прецессии в постоянном магнитном поле.

Подчеркнём следующее важное обстоятельство. Изоэнергетические поверхности в различных зонах образуются из затравочной сферы Харрисона. При этом их объём может сильно различаться, также как и величины квазиимпульсов, соответствующих граничной энергии заполненных или свободных состояний в пространстве импульсов. Однако групповая скорость квазичастиц на поверхности Ферми, при разделении исходной сферы на отдельные «листы», формирующие изоэнергетические поверхности, меняется слабо и сохраняет значение, близкое по порядку величины к исходному значению скорости v_{F} на сфере Харрисона. Пусть, например, при включении эффективного рассеивающего потенциала, образуется маленькая электронная поверхность сферической формы с квадратичным законом дисперсии $E^i_{\mathrm{F}} = (p^i_{\mathrm{F}})^2/(2m^2_i) = m_i(v^i)^2/2$. Скорость квазичастиц на этой поверхности $v^i \sim v_{\mathrm{F}}$ и поэтому малым значениям энергии E^i_{F}, и импульса $p^i_{\mathrm{F}} \ll p_{\mathrm{F}}$ должна соответствовать малая зонная эффективная масса m_{bs} квазичастиц.

3. Поляризация решётки при движении квазичастиц с этой зонной массой «утяжеляет» частицы, так что их масса опять перенормируется: $m = m_{\mathrm{bs}}(1+\lambda)$. В результате этой перенормировки плотность электронных состояний вблизи энергии Ферми увеличивается в слое, толщиной $\sim k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{D}}$. На кривой плотности состояний $\nu(E)$ появится пик (см. § 6.14, рис. 6.14.3) вблизи энергии Ферми.

§ 6.18. Энергетический спектр квазичастиц в квантующем магнитном поле

Чтобы построить энергетический спектр квазичастиц в квантующем магнитном поле используем тот же подход, который был применён при построении спектра квазичастиц в металлах: спектр строился для идеального газа заряженных частиц и затем включалось взаимодействие между частицами. При этом предполагалось, что классификация электронных состояний сохраняется, т. е. характер распределения разрешённых состояний по энергии и в пространстве квазиимпульсов не меняется, а следовательно не меняется объём, ограниченный поверхностью Ферми, и её форма. На основе этого предположения строи-

лось возбуждённое состояние ферми-жидкости, которое описывалось слабо неидеальным газом элементарных возбуждений типа фермиевские электроны, «частица» и «античастица», обладающих достаточно большим временем жизни только в непосредственной близости от поверхности Ферми. Состояния внутри поверхности Ферми теряли свою индивидуальность. Поступим аналогичным образом: рассмотрим сначала идеальный газ электронов в квантующем магнитном поле. Будем считать далее, что систематика квантованных состояний идеального газа сохраняется при переходе к ферми-жидкости, и посмотрим, как изменится энергетический спектр элементарных возбуждений.

6.18.1. Идеальный газ электронов в квантующем магнитном поле. Рассмотрим вначале идеальный газ электронов, заключённых в прямоугольный потенциальный ящик размерами L_x, L_y и L_z вдоль осей x, y и z. В идеальном газе электроны не взаимодействуют между собой, и поэтому энергетический спектр всей системы можно построить в одноэлектронном приближении, т. е. анализируя движение только одного электрона.

Как уже отмечалось, компоненты импульса электрона, заключённого в потенциальный ящик, становятся квазинепрерывными величинами (см. (6.1.4), (6.1.5)). Энергия электрона становится квазинепрерывной функцией импульса (см. (6.1.6)), хотя и описывается той же формулой, что и энергия свободной частицы:

$$E = E(p_x, p_y, p_z) = \frac{p_x}{2m_0} + \frac{p_y}{2m_0} + \frac{p_z}{2m_0}. \qquad (6.18.1)$$

Разделим энергию электрона на две составляющие, связанные с движением электрона в плоскости xy и вдоль направления оси z:

$$E = \frac{p_x + p_y}{2m_0} + \frac{p_z}{2m_0} = E_\perp + E_\parallel. \qquad (6.18.2)$$

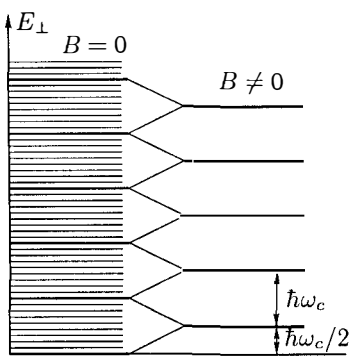


Рис. 6.18.1. Квантование энергии в магнитном поле B

Движение электрона в плоскости xy эквивалентно движению частицы в пространстве двух измерений. Как было показано выше (см. § 6.14), плотность состояний $\nu^{\text{II}}(E)$ свободных электронов в двумерном пространстве является постоянной величиной, которая определяется формулой (6.14.13). В таком случае разрешённые значения энергии электрона образуют систему эквидистантных квазинепрерывных уровней энергии (левая часть рис. 6.18.1).

Каждый энергетический уровень системы сильно вырожден: одно и то же значение энергии соответствует

большому числу электронных состояний. Однако это не означает, что принцип Паули не выполнен, так как в состоянии с заданной энергией находятся электроны с различными значениями компонент p_x и p_y импульса (сумма квадратов которых равна постоянной величине $2m_0E_\perp$), т.е. различными квантовыми числами n_x и n_y.

Поместим теперь систему электронов в постоянное однородное магнитное поле $\mathbf{B}$, направленное вдоль оси z.

Магнитное поле не меняет продольную составляющую движения электрона. Связанная с ней энергия $E_\parallel$ электрона, как и при $\mathbf{B} = 0$, будет равна $p_z^2/(2m_0)$.

В плоскости, перпендикулярной $\mathbf{B}$, электроны начинают прецессировать по окружности радиуса $r_\mathrm{B} = m_0v_\perp/|e|B$ ($v_\perp$ — компонента скорости электрона в плоскости, перпендикулярной магнитному полю) с циклотроной частотой $\omega_\mathrm{c} = |e|B/m_0$. Энергия всякого периодического движения (например, движения электрона по атомных орбитам) квантуется. Если не рассматривать пока собственный магнитный момент электрона, связанный со спином, и использовать известное из квантовой механики выражение для энергии осциллятора, то можно выражение (6.18.2) представить в виде

$$E = E_\perp + E_\parallel = \hbar\omega_\mathrm{c}(n + 1/2) + \frac{p_z^2}{2m_0}, \quad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{6.18.3}$$

Для энергии $E_\perp$ поперечного движения электрона в плоскости, перпендикулярной магнитному полю, допустимы только дискретные значения $\hbar\omega_\mathrm{c}(n + 1/2)$, которые отстоят друг от друга на величину циклотронного кванта $\hbar\omega_\mathrm{c}$. Энергия продольного движения

$$E_\parallel = \frac{p_z^2}{2m_0} = \frac{\hbar^2k_z^2}{2m_0} = \frac{\hbar^2}{2m_0}\left(\frac{2\pi\hbar}{L_z}\right)^2 n_z^2 \tag{6.18.4}$$

является квазинепрерывной величиной.

Поскольку все электроны прецессируют с одной и той же циклотронной частотой независимо от их скорости, энергетический спектр одного электрона определяет энергетический спектр всей системы.

Переход от квазинепрерывного спектра $E_\perp(p_x, p_y)$ при $B = 0$ к дискретному

$$E_\perp = \hbar\omega_\mathrm{c}(n + 1/2) \tag{6.18.5}$$

при $B \neq 0$ иллюстрируется рис. 6.18.1. Полосы квазинепрерывного спектра $E_\perp$ при $\mathbf{B} = 0$ шириной $\hbar\omega_\mathrm{c}$ при $B \neq 0$ стягиваются в дискретные энергетические уровни $E_\perp(n)$. «Центр тяжести» каждой полосы при этом остаётся на своём месте. Степень вырождения каждого энергетического уровня n в магнитном поле становится значительно более высокой по сравнению со степенью вырождения уровней E при $B = 0$: на уровне n находятся все электроны, которые при $B = 0$ находились на всех квазинепрерывных уровнях в полосе шириной $\hbar\omega_\mathrm{c}$. Число электронов N_L в полосе $\hbar\omega_\mathrm{c}$ равно произведению постоянной плотности

состояний $\nu^{\text{II}}(E) = Sm_0/(\pi\hbar^2)$ (S — площадь кристалла с линейными размерами L_x и L_y) на ширину полосы $\hbar\omega_c$:

$$N_L = \frac{L_x L_y m_0 \hbar\omega_c}{\pi\hbar^2}. \tag{6.18.6}$$

Число N_L определяет степень вырождения энергетических уровней $E_\perp$ в магнитном поле. Дискретные уровни энергии $E_\perp$ электронов в магнитном поле получили название уровней Ландау. Каждому уровню Ландау соответствует определённое значение квантового числа $n = 0, 1, 2, \ldots$

Дискретным значениям энергии (6.18.5) циклического движения в *квазиклассическом приближении* (квазиклассическим называется приближение, при котором движение квантовой частицы может быть описано как движение по определённой траектории; оно остаётся справедливым до тех пор, пока длина волны де Бройля электрона λ_B много меньше характерных размеров орбиты (в данном случае радиуса r_{B_n})) соответствуют дискретные значения r_{B_n}, зависящие от квантового числа n. Условие $\lambda_B \ll r_{B_n}$ эквивалентно выполнению неравенства $\hbar\omega_c \ll \ll E_F$. Радиус орбиты r_{Bn} принимает дискретные значения, зависящие от квантового числа n. Для нахождения r_{Bn} сопоставим между собой классическое $E_\perp^{\text{кл}}$ и квантовое $E_\perp^{\text{кв}}$ выражения для энергии:

$$E_\perp^{\text{кл}} = \frac{m_0\omega_c^2 r_B^2}{2} \quad \text{и} \quad E_\perp^{\text{кв}} = \hbar\omega_c\left(n + \frac{1}{2}\right). \tag{6.18.7}$$

Сравнение этих величин показывает, что для радиуса r_{Bn} квазиклассической орбиты разрешёнными являются значения

$$r_{Bn} = \sqrt{\frac{2\hbar}{m_0\omega_c}\left(n + \frac{1}{2}\right)} = \sqrt{\frac{2\hbar}{|e|B}\left(n + \frac{1}{2}\right)}. \tag{6.18.8}$$

Для того чтобы электрон с орбиты радиуса r_{Bn} перешёл на орбиту радиуса r_{Bn+1}, ему необходимо сообщить энергию, равную величине кванта энергии $\hbar\omega_c$.

В состоянии, соответствующем определённому значению квантового номера n, электроны движутся по орбитам одинакового радиуса r_{Bn} и обладают одним и тем же значением энергии (6.18.5). Электроны в этом состоянии могут отличаться величиной квантового числа n_z, определяющего проекцию импульса p_z на направление магнитного поля, а также расположением центра орбиты на плоскости xy.

Выясним теперь, как изменится энергетический спектр электрона (6.18.3), если принять во внимание его спин. Известно, что со спином связан магнитный момент $\boldsymbol{\mu}$ электрона, равный по величине магнетону Бора $\mu_B = |e|\hbar/(2m_0) = 9{,}724 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл, $\mu_B = |e|\hbar/(2m_0c) = = 0{,}9274 \cdot 10^{-20}$ эрг/Гс (СГС). Энергия магнитного момента в поле $\mathbf{B}$ равна $-(\boldsymbol{\mu}\mathbf{B})$.

Собственный магнитный момент $\boldsymbol{\mu}$ в магнитном поле может быть ориентирован как в направлении $+\mathbf{B}$, так и в направлении $-\mathbf{B}$. Учёт

энергии $-(\boldsymbol{\mu}\mathbf{B})$ приводит к расщеплению уровней Ландау на два подуровня, соответствующих двум возможным ориентациям $\boldsymbol{\mu}$ по отношению к вектору $\mathbf{B}$. Из этих двух подуровней меньшей энергией обладает тот, на котором магнитный момент $\boldsymbol{\mu}$ электрона совпадает по своему направлению с $\mathbf{B}$.

Выражение (6.18.3) для энергии E электрона в магнитном поле с учётом спинового расщепления уровней энергии приобретает вид

$$E = E(n, s, k_z) = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2}\right) + s\mu_B B + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_0}, \qquad (6.18.9)$$

где s — спиновое квантовое число, принимающее значения ± 1.

Таким образом, энергетический спектр электрона в магнитном поле определяется главным квантовым числом n, спиновым квантовым числом s и величиной проекции p_z его импульса на направление магнитного поля, которая определяется квантовым числом n_z.

С учётом спина электрона нумерация уровней Ландау производится при помощи двух квантовых чисел n и s. Значения $s = +1$ и $s = -1$ обычно принято изображать значками $+$ и $-$ около соответствующего номера n. При таком обозначении самым нижним уровнем является уровень 0^-.

Обратим внимание на то, что для свободного электрона в магнитном поле величина *спинового расщепления* уровней, равная $2\mu_B B$, совпадает с расстоянием $\hbar\omega_c$ между уровнями Ландау, построенными без учёта спина электрона (поскольку образование уровней Ландау связано с движением электрона по орбите, расстояние $\hbar\omega_c$ между уровнями Ландау иногда называют *орбитальным расщеплением*).

Возникает своеобразная ситуация: спиновое расщепление снимет вырождение уровней Ландау с одним и тем же значением n, однако при этом возникает вырождение уровней, соответствующих квантовым числам $(n, s = +1)$ и $(n + 1, s = -1)$. Переход от системы уровней Ландау без учёта спина к системе уровней с учётом спинового расщепления иллюстрирует рис. 6.18.2, *а*. Видно, что вырождение, связанное со спином, отсутствует только на уровне 0^-.

Спектр разрешённых значений энергии электрона в магнитном поле представляет собой совокупность парабол $p_z^2/(2m_0)$, сдвинутых относительно друг друга по оси энергии на расстояние, равное $\hbar\omega_c$ (рис. 6.18.2, *б*). Как и уровни Ландау, каждое состояние на параболе сильно вырождено. Подчеркнём одно весьма важное обстоятельство. Энергия электрона в магнитном поле непрерывно зависит только от одной координаты p_z импульса. Вследствие этого система электронов в магнитном поле имеет многие черты одномерной системы.

6.18.2. Энергетический спектр идеального газа электронов в кристаллической решётке в квантующем магнитном поле. Движение электронов в металле в квантующем магнитном поле имеет специфические особенности.

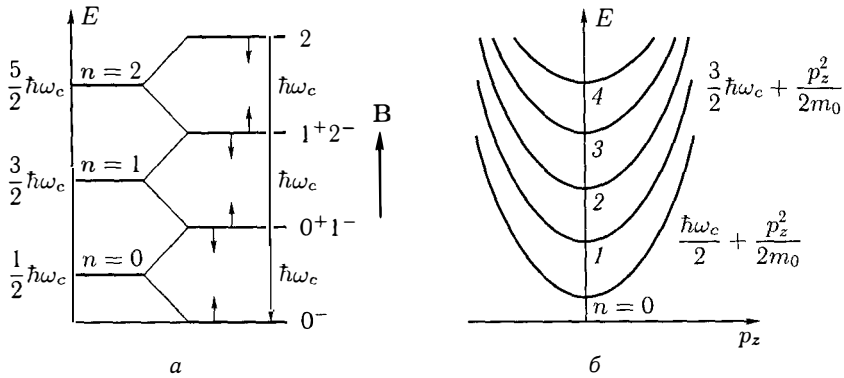


Рис. 6.18.2. *а*) Спиновое расщепление уровней Ландау; *б*) зависимость энергии от импульса p_z в квантующем магнитном поле

Во-первых, циклическое движение электронов в металле возможно лишь в том случае, если длина их свободного пробега l превосходит размеры электронной орбиты $p_\perp/(|e|B)$ в плоскости, перпендикулярной магнитному полю. Вследствие этого величина квантующего магнитного поля ограничена снизу некоторым значением B_1, зависящим от l, при котором характерный размер $p_\perp/(|e|B)$ орбиты сравнивается с l. Напомним оценку магнитного поля, которая была получена в § 6.17 (см. (6.17.13)): $B > \frac{a}{l}\frac{\hbar}{|e|a^2} \approx \frac{a}{l}B_1 \approx \frac{a}{l}(10^4\text{–}10^5)$ Тл. Отсюда следует, что возмущение, которое вносит магнитное поле в движение электронов, определяется не абсолютной величиной поля, а его эффективным значением. Обычно по этому признаку магнитные поля делятся на сильные эффективные и слабые эффективные: к сильным эффективным относятся поля, для которых $B > B_1$, и, наоборот, к слабым — те, для которых $B < B_1$.

Во-вторых, форма траектории движения электрона в металле определяется сечением поверхности Ферми плоскостью, перпендикулярной **B**. Для изоэнергетической поверхности достаточно сложного вида при каждом направлении поля существует одновременно большое разнообразие орбит, отличающихся по форме и размерам. При этом форма орбит зависит не только от значения $p_z = \text{const}$, но и от энергии Ферми в результате дисперсии (см. рис. 6.17.2). Частота $\omega_c = |e|B/m_0$ прецессии на каждой из орбит определяется соответствующим значением циклотронной массы, величина которой зависит от p_z и энергии: $m_c = m_c(p_z, E)$. При изменении ориентации поля характер орбит изменяется (см., например, рис. 6.17.2). Направление прецессии электрона зависит от знака циклотронной массы m^*. Для односвязных изоэнергетических поверхностей электронного типа ($m_c^* > 0$) направление движения совпадает с направлением прецессии свободного электрона. Для односвязных поверхностей дырочного типа ($m_c^* < 0$) электроны прецессиру-

ют в противоположном направлении. У многосвязных (типа «тороид») и открытых поверхностей (типа «монстр») существуют одновременно траектории электронного и дырочного типов, по которым электроны прецессируют в противоположных направлениях. Зависимость составляющей энергии $E_{\|}$ от p_z становится функцией ориентации магнитного поля и в общем случае может иметь сложный вид.

В-третьих, в каждой зоне нельзя построить единую систему уровней Ландау, начиная от энергии, соответствующей дну зоны. При удалении от дна зоны верх и от потолка зоны вниз эффективная масса частиц возрастает по абсолютной величине и стремится, соответственно, к $+\infty$ к $-\infty$ в середине зоны. Это связано с тем, что переход от минимума энергии на дне зоны, окружённого замкнутыми изоэнергетическими поверхностями электронного типа, к максимуму на её потолке, окружённому замкнутыми изоэнергетическими поверхностями дырочного типа, осуществляется через открытые изоэнергетические поверхности (соответствующие энергиям вблизи середины зоны).

В-четвёртых, величина спинового расщепления ΔE_s уровней Ландау в металлах в результате спин-орбитального взаимодействия может сильно отличаться от величины $2\mu_{\mathrm{B}}B$ для свободных электронов. У сложных изоэнергетических поверхностей величина ΔE_s является функцией p_z и направления магнитного поля. Это означает, что каждой траектории электрона соответствует определённая величина ΔE_s:

$$\Delta E_s = \Delta E_s\left(p_z, \frac{\mathbf{B}}{B}\right). \tag{6.18.10}$$

Обычное спиновое расщепление ΔE_s выражается в единицах $g\mu_B$:

$$\Delta E_s = g\mu_{\mathrm{B}}B. \tag{6.18.11}$$

Для свободного электрона $g = 2$. У электронов в металле g-фактор может существенно отличаться от 2 как в меньшую, так и в большую сторону; g-фактор различен и для разных групп электронов в одном и том же металле; g-фактор обычно сильно зависит от направления магнитного поля $\mathbf{B}$ и величины p_z. Таким образом, g-фактор является новой характеристикой электронов в металле и подлежит экспериментальному определению наряду с другими характеристиками, такими, например, как эффективная масса, размер и форма поверхности Ферми и т. д.

Из сказанного следует, что картина квантования энергии электронов с произвольным законом дисперсии необычайно сложна. Теоретическое рассмотрение этого вопроса представляет очень трудную задачу, общее решение которой в настоящее время не найдено. Аналитическое выражение для энергии электронов в магнитном поле может быть получено только для простейших моделей спектра.

Рассмотрим одну из таких моделей. Будем считать, что закон дисперсии квадратичен, а поверхность Ферми — трёхосный эллипсоид (см. формулу (6.18.1)).

Энергия электрона с законом дисперсии (6.17.26) в магнитном поле $\mathbf{B}$ произвольного направления распадается на сумму квантованной энергии движения $E_\perp$ в плоскости, перпендикулярной $\mathbf{B}$, и квазинепрерывной составляющей $E_\parallel$ энергии продольного движения. Циклотронная масса m_c, определяющая расстояние $\hbar\omega_c$ между уровнями Ландау в магнитном поле, при произвольной ориентации $\mathbf{B}$ относительно главных осей эллипсоида (6.17.26) описывается выражением (6.17.32), из которого следует, что m_c зависит только от углов α, β, γ, задающих ориентацию $\mathbf{B}$, но не зависит от величины проекции импульса p_z электрона на направление $\mathbf{B}$. Это означает, что при квадратичном анизотропном спектре (6.17.26) все фермиевские электроны имеют одну и ту же циклотронную частоту. Энергию движения электрона вдоль направления магнитного поля $E_\parallel = p_\parallel^2/(2m_\parallel^*)$ определяет *продольная эффективная масса* $m_\parallel^*$, равная

$$m_\parallel^* = m_x \cos^2\alpha + m_y \cos^2\beta + m_z \cos^2\gamma. \tag{6.18.12}$$

Масса $m_\parallel^*$, так же как и m_c, зависит только от ориентации магнитного поля $\mathbf{B}$.

Напомним, что в § 6.14 была введена эффективная масса плотности состояний $m_d = (m_x m_y m_z)^{1/3}$ (см. (6.14.12)). Согласно (6.17.32) и (6.18.12), три эффективные массы электронов m_c, $m_\parallel^*$ и m_d связаны между собой выражением

$$m_d^3 = m_\parallel^* m_c^2. \tag{6.18.13}$$

Таким образом, энергетический спектр электрона с законом дисперсии (6.17.26) в магнитном поле (без учёта спина) имеет вид

$$E(n, p_\parallel) = \hbar\frac{|e|B}{m_c}\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{p_\parallel^2}{2m_\parallel^*}, \tag{6.18.14}$$

где $n = 0, 1, 2, \ldots$

6.18.3. Спиновое расщепление. Как и в случае свободных электронов, для того чтобы учесть спиновое расщепление (6.18.11) уровней Ландау, в выражение для энергии (6.18.14) необходимо добавить член $\frac{1}{2}sg\mu_B B$, где S — спиновое квантовое число, принимающее значения ± 1. При квадратичном законе дисперсии величина g-фактора определяется только ориентацией магнитного поля $\mathbf{B}$ и не зависит от величины проекции p_z импульса.

Зависимость энергии E электрона с квадратичным эллипсоидальным законом дисперсии в магнитном поле от главного квантового числа n, спинового квантового числа s и проекции $p_\parallel$ импульса на направление магнитного поля может быть записана в виде

$$E(n, s, p_\parallel) = \hbar\frac{|e|B}{m_c}\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2}sg\mu_B B + \frac{p_\parallel^2}{2m_\parallel^*}, \tag{6.18.15}$$

где m_c и $m_{\parallel}^*$ определяются формулами (6.17.25) и (6.18.12).

Ввиду того, что мы рассматриваем идеальный газ элементарных возбуждений, выражение (6.18.15) описывает энергию всех электронов с законом дисперсии (6.17.26).

Существует несколько иной вид записи выражения (6.18.11) для спинового расщепления ΔE_s. Для этого вводится величина m_s с размерностью массы, которая связана с g-фактором соотношением

$$g = \frac{2m_0}{m_S}. \tag{6.18.16}$$

Величина m_S называется *спиновой эффективной массой*. С её помощью ΔE_s может быть записано формально так же, как и для свободного электрона

$$\Delta E_s = \frac{2|e|\hbar B}{2m_S} = 2\mu_{\text{B}}^* B. \tag{6.18.17}$$

Эффективная спиновая масса m_s определяет величину эффективного магнитного момента $\mu_{\text{B}}^* = |e|\hbar/(2m_S)$ у электрона в металле (эффективного магнетона).

Использование эффективной спиновой массы очень удобно для сопоставления величин спинового и орбитального расщепления. При $m_s = m_c$ спиновое расщепление совпадает с орбитальным. При этом система уровней Ландау у электронов в металле подобна системе уровней для свободного электрона.

На рис. 6.18.3 приведены аналогичные рис. 6.18.2 диаграммы для трёх случаев $m_s > m_c$, $m_s = m_c$ и $m_s < m_c$. При $m_s < m_c$ спиновое

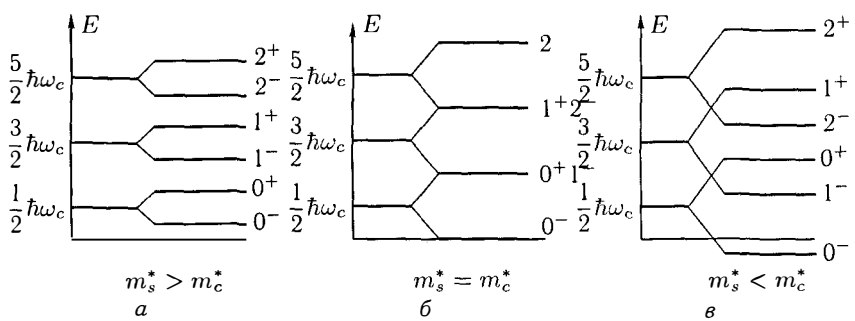


Рис. 6.18.3. Спиновое расщепление уровней Ландау при различных соотношениях спиновой и циклотронной масс

расщепление превосходит орбитальное, что приводит к нарушению порядка следования уровней. В частности, при величине спинового расщепления, показанной на рис. 6.18.3, *в*, энергия состояния с $p_{\parallel} = 0$ на уровне n^+ становится больше энергии состояния на уровне $(n+1)^-$.

Остановимся на квантовании энергии электронов в окрестности максимума энергии в зоне, т. е. на квантовании энергии электронов

на дырочной изоэнергетической поверхности. Циклическое движение этих электронов происходит в направлении, противоположном движению электронов на электронной поверхности, т. е. их циклотроная масса отрицательна. Как уже отмечалось, энергия электронов на дырочных поверхностях отсчитывается от потолка зоны вниз. В соответствии с этим нумерация уровней Ландау идёт сверху вниз.

Энергетическая диаграмма уровней для дырочных поверхностей при $p_{\parallel} = 0$ показана на рис. 6.18.4. Диаграмма соответствует случаю, когда орбитальное расщепление превосходит спиновое. Сопоставление рис. 6.18.3 и 6.18.4 показывает, что соответствующие энергетические диаграммы для электронов и дырок отличаются друг от друга только направлением отсчёта энергии.

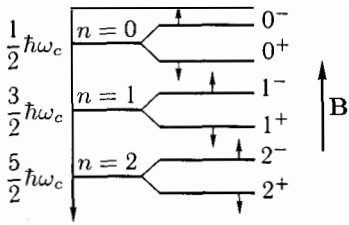


Рис. 6.18.4. Уровни энергий для дырочной поверхности с учётом спинового расщепления. Стрелки указывают ориентацию спинов

Выражение для энергии электронов на дырочных поверхностях в магнитном поле с учётом спинового расщепления уровней тождественно выражению (6.18.15), где под E, m_c и $m_{\parallel}^*$ необходимо понимать абсолютные значения энергии, циклотронной и продольной масс электронов на дырочных изоэнергетических поверхностях. Напомним, что нельзя построить полную систему квантовых уровней энергии в зоне, начиная с минимальной энергии или отсчитывая энергию от потолка зоны, так как приблизительно в середине зоны циклотронная масса обращается в бесконечность. При подходе к открытым траекториям циклотронные частоты движения электронов в магнитном поле стремятся к нулю: периоды обращения по орбите увеличиваются до бесконечности, движение перестаёт быть финитным, квантование энергии нарушается и энергетический спектр носителей тока, соответствующий движению в плоскости, перпендикулярной магнитному полю, переходит в квазинепрерывный.

6.18.4. Распределение электронов в p-пространстве в присутствии квантующего магнитного поля. Перейдём к построению основного состояния идеального газа электронов в пространстве импульсов в квантующем магнитном поле. Для простоты проанализируем случай однозонного металла со сферической поверхностью Ферми при $T = 0$ и будем пренебрегать спиновым расщеплением. При $\mathbf{B} = 0$ разрешённые состояния распределены равномерно внутри сферы Ферми и соответствуют элементарным объёмам $(2\pi\hbar)^3$. Для наглядности их можно изобразить точками, отстоящими друг от друга на расстояниях $2\pi\hbar$ по осям p_x, p_y и p_z.

На рис. 6.18.5, *а* показано сечение сферы Ферми плоскостью $p_z = 0$. Разрешённые состояния в этой плоскости заполняют круг макси-

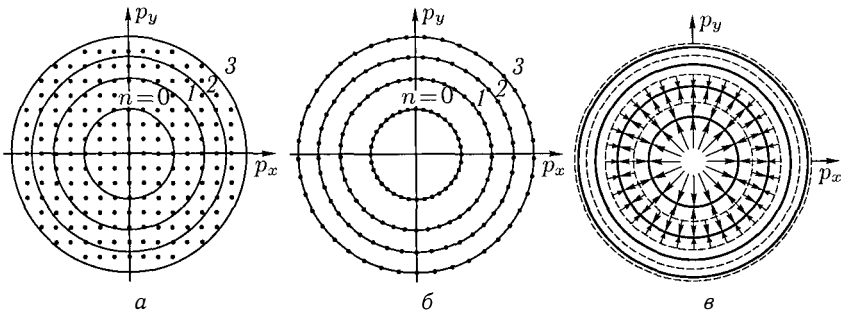


Рис. 6.18.5. Квазинепрерывный спектр (*а*), квантованные состояния в магнитном поле, параллельном оси p_z (*б*) и стягивание состояний на квантованные окружности (*в*)

мального радиуса $p_F = \sqrt{2m^*E_F}$. В любом сечении $p_z = \text{const}$ занятые состояния заполняют также круг, радиус которого равен $\sqrt{p_F^2 - p_z^2}$. По мере увеличения p_z от нуля до p_F радиус круга уменьшается и обращается в нуль в опорных точках $p_z = \pm p_F$.

Равномерное заполнение сферы Ферми точками, изображающими разрешённые состояния, соответствует квазинепрерывному энергетическому спектру $E = E(p_x, p_y, p_z)$, где p_x, p_y, p_z пробегают квазинепрерывные наборы значений от 0 до p_F. Заполненные состояния расположены около минимума энергии в 1-й зоне (около дна зоны). Для однозонного металла число электронов в 1-й зоне совпадает с полным числом электронов и не меняется при включении магнитного поля.

Направим магнитное поле вдоль оси z. При этом разрешёнными значениями энергии $E_\perp$ для движения электронов в плоскости, перпендикулярной магнитному полю, становятся дискретные уровни $\hbar\omega_c(n + 1/2)$. Эти уровни энергии определяют дискретные разрешённые орбиты электронов в плоскостях $p_z = \text{const}$ **p**-пространства. Для того чтобы найти радиус p_n орбиты, запишем классическое выражение для $E_\perp$ в виде

$$E_\perp^{\text{кл}} = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m^*} = \frac{p_n^2}{2m^*} \tag{6.18.18}$$

и сопоставим его по принципу соответствия с квантовым выражением $E_\perp^{\text{кв}} = \hbar\omega_c(n + 1/2)$. Получим

$$p_n = \sqrt{2m\hbar\omega_c(n + 1/2)}\,, \tag{6.18.19}$$

где $n = 0, 1, 2, \ldots$

Все состояния, которые при $B = 0$ были расположены в плоскости $p_z = \text{const}$ между орбитами с радиусами p_n $(n = 0, 1, 2, \ldots)$, при включении магнитного поля оказываются запрещёнными, т. е. все состояния в плоскости $p_z = \text{const}$ стягиваются на разрешённые квантованные орбиты (рис. 6.18.5, *б*). Эти орбиты разделяют всю плоскость (p_x, p_y) на концентрические «пояски», расположенные между соседними окруж-

ностями с радиусами p_n и p_{n+1}. Легко заметить, что площади Δ S всех таких «поясков», равные $\pi(p_{n+1} - p_n)^2$, совпадают между собой и равны величине $2\pi m^* \hbar\omega_c$. Площадь круга внутри центральной орбиты с радиусом p_0 вдвое меньше этой величины: $\pi p_0^2 = \pi m^* \hbar\omega_c$.

Проведём из начала координат на плоскости (p_x, p_y) вспомогательные окружности с радиусами $p'_n = \sqrt{2m^* \hbar\omega_c(n+1)}$, где $n = 0, 1, 2, \ldots$ На рис. 6.18.5, *в* квантованные орбиты показаны в виде сплошных окружностей, а вспомогательные окружности — в виде пунктирных. Вспомогательная окружность с радиусом $p'_0 = \sqrt{2m^* \hbar\omega_c}$ расположена между орбитами с радиусами p_0 и p_1 так, что она делит площадь «пояска» ΔS на две равные части $\pi\hbar m\omega_c$. Аналогично вспомогательная окружность с радиусом p'_n расположена между орбитами с радиусами p_n и p_{n+1} и также делит на две равные части площадь соответствующего «пояска». С помощью проведённого построения стягивание разрешённых состояний в плоскости (p_x, p_y) на квантовые орбиты (6.18.10), возникающее при включении магнитного поля, можно сопоставить со стягиванием уровней квазинепрерывного спектра в полосе шириной $\hbar\omega_c$ в дискретные энергетические уровни $E_\perp(n)$, проведённым на рис. 6.18.1.

По существу, рис. 6.18.1 и 6.18.5, *в* являются различными иллюстрациями одного и того же физического явления: при включении магнитного поля **B** все состояния, которые ранее были расположены между вспомогательными окружностями с радиусами p'_n и p'_{n+1}, стягиваются на орбиту с радиусом p_n. При этом на орбиту с радиусом p_0 стягиваются все состояния, расположенные между орбитой и окружностью с радиусом p'_0, а также состояния, расположенные внутри центрального круга с радиусом p'_0. Таким образом, на каждой разрешённой орбите оказывается одно и то же число электронных состояний N_L, которое с учётом двукратного вырождения по спину равно отношению удвоенной площади между соседними вспомогательными окружностями $2(2\pi m^* \hbar\omega_c)$ к элементарной площадке $(2\pi\hbar)^2/(L_x L_y)$

$$N_L = \frac{4\pi m^* L_x L_y}{(2\pi\hbar)^2}. \qquad (6.18.20)$$

Это число, очевидно, совпадает со степенью вырождения уровня Ландау (6.18.6). Отсюда можно заключить, что разрешённые орбиты на плоскости (p_x, p_y) вырождены в той же степени, как и дискретные уровни энергии $E_\perp$ движения электрона в плоскости, перпендикулярной магнитному полю.

Поскольку радиус квантованной орбиты p_n (6.18.19) не зависит от p_z, орбиты электронов во всех плоскостях $p_z = \text{const}$ полностью совпадают между собой. Это означает, что разрешённые при $\mathbf{B} = 0$ состояния в пространстве импульсов в магнитном поле стягиваются на поверхности коаксиальных круговых цилиндров, параллельных оси p_z, которые получили название *цилиндров Ландау* (рис. 6.18.6). Общее

число состояний, заполненных электронами на каждом цилиндре, за-

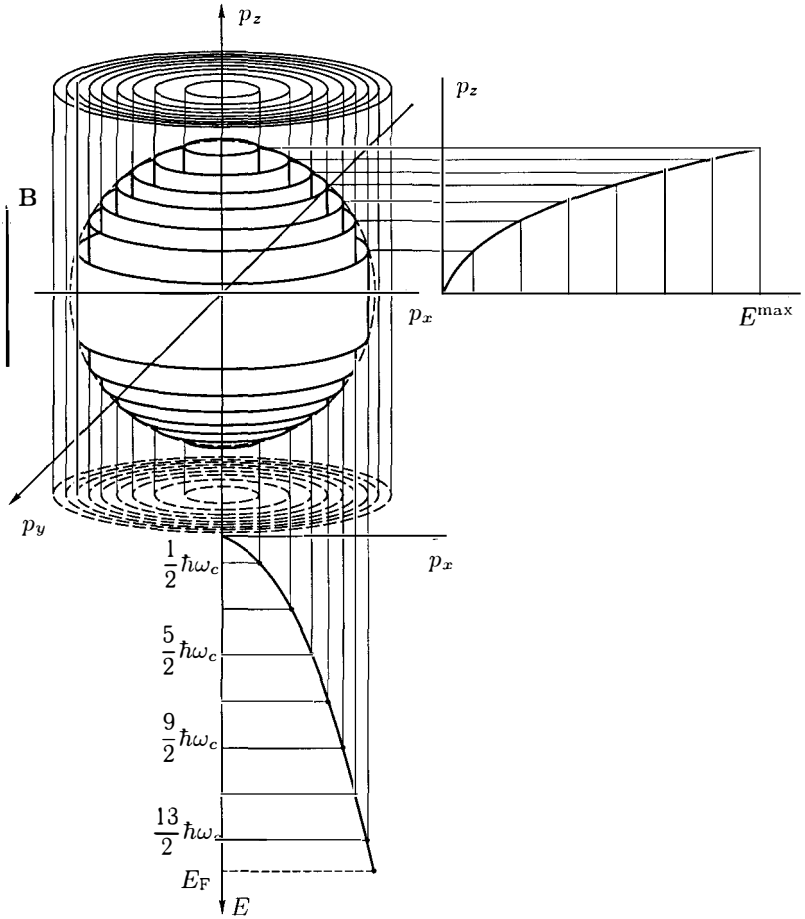


Рис. 6.18.6. Образование цилиндров Ландау при квантовании энергетического спектра в магнитном поле

висит от его длины в пределах сферы Ферми. С ростом радиуса p_n цилиндра его длина убывает. Количество цилиндров внутри сферы Ферми убывает с ростом магнитного поля.

На рис. 6.18.6 внизу приведён график зависимости энергии состояний на каждом цилиндре от радиуса цилиндра. Эти энергии представляют собой дискретный ряд $\hbar\omega_c(n + 1/2)$. Справа показана также зависимость предельной энергии $E_{\max}$ состояний на каждом цилиндре, отсчитанной от значения энергии при $p_z = 0$, от p_z. Как уже говори-

лось, степень вырождения состояний на цилиндре Ландау совпадает со степенью вырождения квантованных орбит.

Как следует из (6.18.20), число электронов на цилиндре Ландау с номером n обращается в нуль при $p_n = p_F = \sqrt{E_F 2m^*}$, т. е. при $\hbar\omega_c(n + 1/2) = E_F$. В этот момент длина цилиндра в пределах сферы Ферми становится равной нулю. Выход цилиндра за пределы сферы Ферми сопровождается освобождением его от электронов, которые ранее находились на нём. Эти электроны перераспределяются на цилиндры меньшего радиуса, расположенные внутри сферы Ферми.

По мере того как всё большее число цилиндров освобождается от электронов, растёт степень вырождения цилиндров, оставшихся внутри сферы Ферми. При некотором значении магнитного поля все электроны будут сконденсированы на последнем цилиндре с номером $n = 0$.

Остановимся теперь на том, как меняется распределение электронных состояний в $\mathbf{p}$-пространстве при квантовании энергии в магнитном поле в случае произвольного закона дисперсии. В квазиклассическом приближении, при произвольном законе дисперсии, циклотронная частота движения электрона в плоскости, перпендикулярной магнитному полю $\omega_c = |e|B/m_c$, где m_c — циклотронная масса частицы (см. (6.17.25)). Расстояние между эквидистантными энергетическими уровнями

$$\delta E = \hbar|\omega_c| = \frac{\hbar|e|B}{\dfrac{1}{2\pi}\left|\dfrac{\partial S}{\partial E}\right|}, \tag{6.18.21}$$

откуда

$$\left|\frac{\partial S}{\partial E}\right| \delta E = \delta S = 2\pi|e|\hbar B. \tag{6.18.22}$$

Интегрируя, находим

$$S_n = 2\pi|e|\hbar B(n + \gamma), \tag{6.18.23}$$

где γ — неизвестная априори фазовая добавка, равная для квадратичного закона дисперсии $1/2$. Выражение (6.18.23) означает, что при фиксированном магнитном поле для любого сечения поверхности Ферми плоскостью $p_z = \mathrm{const}$ разрешёнными являются только орбиты с дискретным значением площади S_n, зависящим от квантового номера n.

Электронные состояния, расположенные равномерно в плоскости $p_z = \mathrm{const}$ внутри поверхности Ферми, при включении магнитного поля стягиваются на разрешённые квантовые орбиты, площади которых определяются выражением (6.18.23). Поскольку S_n не зависит от величины p_z, электронные состояния в объёме, ограниченном поверхностью Ферми, конденсируются на трубки, площади сечения которых всеми плоскостями $p_z = \mathrm{const}$ постоянны и равны S_n (рис. 6.18.7).

Степень вырождения каждой трубки пропорциональна $\hbar\omega_c$. Эти трубки в случае сферической поверхности Ферми переходят в рассмотренные выше круговые цилиндры Ландау. При изотропном квадратич-

ном законе дисперсии $E = p^2/(2m^*)$ квантованная площадь орбиты S_n равна πp_n^2. В этом случае общее выражение для квантования площадей (6.18.23) даёт полученное выше соотношение (6.18.19), определяющее радиус p_n квантованной орбиты.

Форма цилиндрических трубок с номером n при произвольном законе дисперсии определяется формой сечений изоэнергетических поверхностей плоскостью $p_z = \text{const}$. При увеличении магнитного поля площади разрешённых орбит и расстояния между ними увеличиваются. Вследствие этого трубки Ландау начинают последовательно освобождаться от электронов и выходить за пределы поверхности Ферми. Такая картина аналогична движению совокупности круговых цилиндров Ландау в случае изотропного квадратичного закона дисперсии.

Для того чтобы от картины, изображённой на рис. 6.18.7, перейти в координатное пространство, надо, как указывалось выше, повернуть систему трубок вокруг оси $p_z \parallel \mathbf{B}$ на $\pi/2$ и изменить масштаб в $1/(|e|B)$ раз. При этом площади орбит S_p в пространстве импульсов изменятся в $1/(|e|B)$ раз.

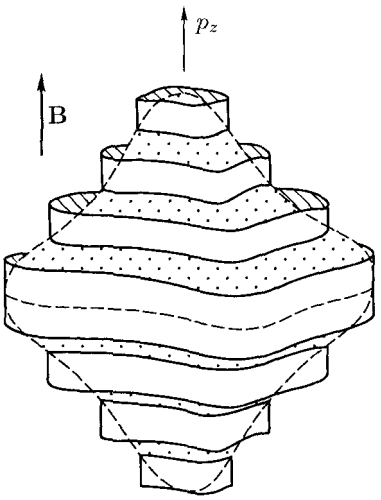


Рис. 6.18.7. Трубки Ландау при квантовании в магнитном поле

Таким образом, в координатном пространстве изменение площади орбиты при переходе от уровня n к $n+1$ равно $2\pi\hbar/(|e|B)$. Магнитный поток, проходящий через кольцевой контур, заключённый между двумя соседними орбитами, оказывается равным

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi\hbar B}{|e|B} = \frac{h}{|e|} = \Phi_0(\text{Си}), \qquad \frac{hc}{|e|} = \Phi_0(\text{СГС}). \tag{6.18.24}$$

Величина $\Phi_0 = 4{,}14 \cdot 10^{-7}$ Гс · см^2 (СГС) $= 4{,}14 \cdot 10^{-15}$ (Вб) называется *квантом магнитного потока.*

Заметим, что величина магнитного потока, проходящего через орбиту, соответствующую значению $n = 0$, т. е. орбиту минимально возможного при данном $\mathbf{B}$ радиуса r_0, при $\gamma = 1/2$ составляет (см. формулы (6.17.11) и (6.18.19))

$$\pi r_0^2 B = \pi \frac{B p_0^2}{(eB)^2} = \frac{\pi\hbar}{|e|} = \frac{h}{2|e|} = \frac{\Phi_0}{2}. \tag{6.18.25}$$

Эта величина, в два раза меньшая Φ_0, равна кванту магнитного потока в сверхпроводниках (см. гл. 7).

6.18.5. Плотность электронных состояний в магнитном поле. Вернёмся вновь к представлению энергетического спектра невзаимодействующих электронов в магнитном поле в виде совокупности парабол, сдвинутых одна относительно другой по энергии на величину $\hbar\omega_c$. На каждой параболе состояния с различными значениями p_z расположены вдоль оси p_z на расстояниях $2\pi\hbar$ друг от друга (рис. 6.18.8). Точки на параболах при $E < E_F$ условно изображают занятые состояния.

Парабола с номером n пересекает уровень Ферми при некотором значении p_{z_n}. Чем больше номер параболы n, тем меньшее значение p_{z_n} соответствует энергии, равной E_F. Кратность вырождения всех разрешённых состояний на каждой параболе совпадает с кратностью вырождения уровней Ландау и равна $L_x L_y |e|B/(\pi\hbar)$. Длина цилиндра с номером n в пределах сферы Ферми совпадает с размером соответствующей параболы по оси p_z между двумя симметричными точками пересечения с уровнем Ферми (например, между точками A и A' на рис. 6.18.8). Следовательно, полное число состояний на n-й параболе, находящейся ниже уровня Ферми, совпадает с полным числом состояний N_n на n-м цилиндре в пределах сферы Ферми. Это число состояний уменьшается по мере того, как с ростом магнитного поля парабола поднимается вверх, а её часть, заполненная электронами, укорачивается.

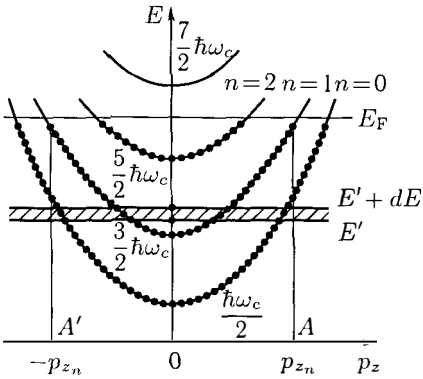


Рис. 6.18.8. Энергетический спектр в магнитном поле. Точки на параболах условно изображают занятые состояния

Энергия электрона на каждой параболе (при фиксированном значении квантового номера n) зависит только от одной компоненты импульса $\mathbf{p}$ подобно тому, как это имеет место в одномерной электронной системе. В связи с этим для описания плотности электронных состояний на параболе можно воспользоваться выражением (6.14.20). При этом необходимо учесть, что энергия электронов на параболе отсчитывается не от $E = 0$, а от величины $E = \hbar\omega_c(n + 1/2)$, которая соответствует низшему состоянию с $p_z = 0$ (т. е. дну параболы). Это значит, что в качестве аргумента в формуле (6.14.20) следует рассматривать разность $E - \hbar\omega_c(n + 1/2)$. Кроме того, необходимо учесть, что в магнитном поле каждое состояние по p_z имеет кратность вырождения $L_x L_y |e|B/(\pi\hbar)$.

Принимая во внимание сделанные замечания, формулу для плотности $\nu_n(E)$ состояний на n-й параболе Ландау для кристалла единичных

размеров ($L_x = L_y = L_z = 1$) можно записать в виде

$$\nu_n(E) = \frac{|e|B}{\pi\hbar}\,\frac{\sqrt{m}}{\sqrt{2}\pi\hbar}\Big/\sqrt{E - \hbar\omega_c\left(n + \frac{1}{2}\right)}. \qquad (6.18.26)$$

Очевидно, чтобы получить полную плотность состояний $\nu_B(E)$ электронной системы в магнитном поле для данного значения энергии E, достаточно просуммировать выражения для $\nu_n(E)$ по всем параболам, для которых аргумент $E - \hbar\omega_c(n + 1/2)$ является положительной величиной. Например, для значения энергии $E = E'$ (рис. 6.18.8) вклад в полное число состояний в интервале энергий от E' до dE вносят состояния из этого интервала, расположенные только на двух параболах с $n = 0$ и $n = 1$. Поэтому для получения полной плотности состояний $\nu_B(E')$ надо сложить только $\nu_0(E)$ и $\nu_1(E)$. Полная плотность состояний $\nu_B(E)$ в магнитном поле у электронной системы с квадратичным изотропным законом дисперсии без учёта спинового расщепления уровней Ландау может быть записана в виде

$$\nu_B(E) = \frac{m^{3/2}\hbar\omega_c}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\sum_{n=0}^{n_E}\left[E - \hbar\omega_c\left(n + \frac{1}{2}\right)\right]^{-1/2}. \qquad (6.18.27)$$

Максимальное число n_E парабол для уровня энергии, которое определяет верхнее значение индекса суммирования в (6.18.27), находится из двойного неравенства

$$n_E + 1 > \frac{E - \hbar\omega_c/2}{\hbar\omega_c} > n_E. \qquad (6.18.28)$$

Плотность состояний $\nu_n(E)$ на n-й параболе имеет бесконечную особенность при $p_z = 0$ или, иначе, при $E = \hbar\omega_c(n + 1/2)$. Функции $\nu_n(E)$ для $n = 0, 1, 2, \ldots$ показаны на рис. 6.18.9, *а*. Полная плотность состояний $\nu_B(E)$ показана на рис. 6.18.9, *б*. На этом же рисунке пунк-

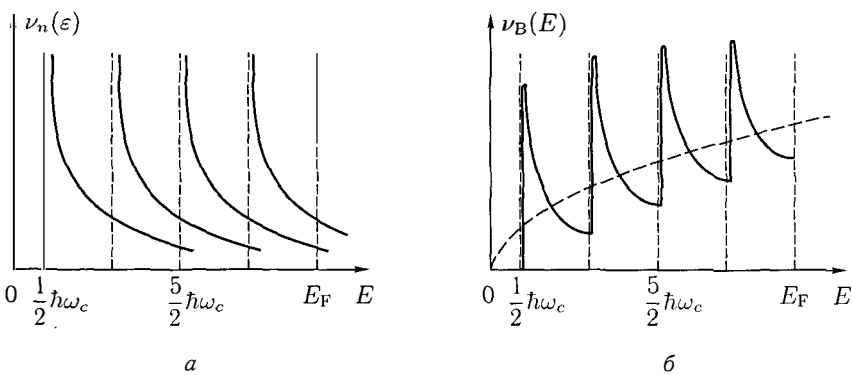


Рис. 6.18.9. *а*) Плотность состояний на уровнях Ландау; *б*) полная плотность состояний трёхмерного металла в квантующем магнитном поле

тиром изображена зависимость зонной плотности состояний $\nu^{\text{III}}(E)$ от энергии при $\mathbf{B} = 0$. При уменьшении магнитного поля B плотность парабол Ландау увеличивается. Очевидно, в пределе при $B \to 0$ мы должны от дискретных парабол Ландау вновь перейти к квазинепрерывному спектру трёхмерной системы $E = E(p_x, p_y, p_z)$. Плотность состояний такой системы описывается формулой (6.14.11).

6.18.6. Энергетический спектр электронов в квантующем магнитном поле с учётом ферми-жидкостного взаимодействия. Будем основываться на постулате о неизменности классификации электронных состояний в полученном квантованном спектре для невзаимодействующих электронов при включении взаимодействия. Из этого постулата следует, что хотя электроны, расположенные внутри пространства, ограниченного изоэнергетической поверхностью, теперь нельзя рассматривать как квазичастицы, функция спектральной плотности состояний, изображённая на рис. 6.18.9, *б*, не изменяется при учёте взаимодействия во всём интервале энергии от нуля до энергии Ферми.

Соответственно сохраняются полученные значения энергии, определяющие величины смещения границ зон в квантующем магнитном поле (см. рис. 6.18.4).

Сдвиг дна зоны проводимости

$$\Delta E = \frac{\hbar|e|B}{2m_c} - \frac{\hbar|e|B}{2m_s} = \frac{\hbar|e|B}{2}\left(\frac{1}{m_c} - \frac{1}{m_s}\right). \tag{6.18.29}$$

Сдвиг потолка зоны (см. рис. 6.18.3)

$$\Delta E = -\left(\frac{\hbar|e|B}{2m_c} - \frac{\hbar|e|B}{2m_s}\right) = -\frac{\hbar|e|B}{2}\left(\frac{1}{m_c} - \frac{1}{m_s}\right). \tag{6.18.30}$$

Однако, все процессы, связанные с переносом заряда и энергии, осуществляются так же, как в ферми-жидкостной модели при $B = 0$, элементарными возбуждениями типа фермиевские электроны, «частицы» с зарядом $-e$ и «античастицы» с зарядом $+e$, расположенными вблизи торцов электронных трубок (рис. 6.18.6, 6.18.7). Если трубки расположены достаточно близко друг к другу, на расстоянии по энергии, меньшем энергии $E_{\text{ч}}$ и $E_{\text{а}}$, то при возбуждении электроны могут переходить как из заполненных состояний на свободные состояния с изменением импульса p_z (т. е. оставаясь на той же трубке), так и на свободные состояния на соседних трубках.

В сильных полях, когда расстояния между трубками становятся меньше энергии элементарных возбуждений, сохраняются только переходы с сохранением квантового числа n, т. е. в пределах отдельных трубок. Переходы между трубками, с изменением квантовых чисел n становятся запрещёнными.

Таким образом, принципиальным отличием элементарных возбуждений ферми-жидкости в сильном квантующем магнитном поле является их квазиодномерный характер и связанный с этим качественно отличный вид функции спектральной плотности состояний.

При увеличении магнитного поля расстояния между уровнями Ландау увеличиваются, в результате чего плотность состояний на уровне Ферми периодически изменяется. Периодическое изменение плотности магнитного поля приводит к осцилляционным зависимостям в магнитном поле всех кинетических и термодинамических характеристик маталлов: электропроводности (*эффект Шубникова—де Гааза*), теплопроводности, термо ЭДС, электронной теплоёмкости, энтропии, объёма, магнитной восприимчивости (*эффект де Гааза—ван Альфена*) и др. То же происходит при увеличении фермиевской энергии при фиксированном магнитном поле. В нулевом магнитном поле у металла плотность состояний увеличивается монотонно при увеличении энергии.

Глава 7

КВАЗИЧАСТИЦЫ В СВЕРХПРОВОДНИКАХ

В нормальных металлах основному состоянию коллективизированных электронов соответствует их распределение в импульсном пространстве, ограниченное поверхностью Ферми: все состояния с энергией E, меньшей или равной энергии Ферми E_F, заполнены электронами, состояния с $E > E_F$ — свободны. Энергетический спектр квазичастиц типа «частица» и «античастица» вблизи поверхности Ферми изображён на рис. 6.3.2.

Чтобы построить спектр элементарных возбуждений в сверхпроводниках, надо, прежде всего, найти распределение электронов в основном сверхпроводящем состоянии при $T = 0$. Для этого необходимо сначала рассмотреть природу сверхпроводимости и основные изменения энергетического спектра электронов в металлах при переходе в сверхпроводящее состояние. При этом будем рассматривать реальные (фермиевские) электроны в металле и, для простоты, сферическую поверхность Ферми.

§ 7.1. Куперовские пары

Как известно, сверхпроводимость в классических сверхпроводниках обусловлена взаимодействием коллективизированных электронов с положительно заряженными ионами кристаллической решётки металлов. Наиболее наглядной моделью, поясняющей природу сверхпроводимости, является модель, предложенная В. Вайскопфом.

7.1.1. Модель поляризационного электрон-электронного притяжения. Рассмотрим простую кубическую решётку с периодом a, образованную положительно заряженными одновалентными ионами с массой M и электрон, который с фермиевской скоростью движется в решётке. Пусть, для наглядности, он движется со скоростью v_F вдоль какой-либо оси симметрии между ионами, как это показано на рис. 7.1.1, и температура $T = 0$. Когда электрон пролетает между ближайшими к нему ионами, последние получают импульс в направлении, перпендикулярном скорости электрона,

$$\Delta p = F\Delta t \cong \frac{e^2}{a^2}\,\Delta t \cong \frac{e^2}{a^2}\,\frac{a}{v_F} = \frac{e^2}{a v_F}, \qquad (7.1.1)$$

где $\Delta t = a/v_F$ — время, в течение которого электрон пролетает расстояние a. Под действием этого импульса ионы смещаются по направлению к оси, как показано на рис. 7.1.1. При этом кинетическая энергия $\sim\Delta p^2/(2M)$, которую ион приобретает за время взаимодействия, переходит в потенциальную, которую можно оценить, рассматривая каждый ион как осциллятор, колеблющийся с собственной частотой

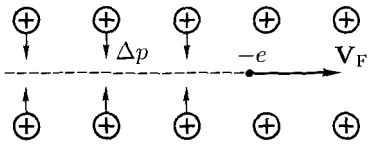


Рис. 7.1.1. Простая модель объяснения возникновения сверхпроводимости при движении частицы с зарядом $-e$ в решётке положительно заряженных ионов

$$\omega_D = \frac{2\pi}{T} = 2\pi\sqrt{\frac{\beta_1}{M}}, \qquad (7.1.2)$$

β_1 — коэффициент упругости решётки (см. § 5.5).

Потенциальная энергия, соответствующая смещению иона на δa, равна $\beta_1(\delta a)^2/2$. Приравнивая значения кинетической и потенциальной энергии:

$$\frac{\omega_D^2 M \delta a^2}{2(2\pi)^2} = \frac{\Delta p^2}{2M} \approx \frac{e^2}{a^4}\frac{a^2}{2Mv_F^2},$$

находим величину максимального смещения иона из положения равновесия:

$$\delta a = \frac{2\pi e^2}{a v_F \omega_D M} = \frac{e^2}{a v_F}\frac{1}{\sqrt{\beta_1 M}}. \qquad (7.1.3)$$

В результате смещения ионов возникает область избыточного положительного заряда. За время $T/4$, в течении которого ион сместится на δa, электрон удаляется на расстояние $l \approx Tv_F/4 = \pi v_F/(2\omega_D) \approx \approx 10^{-7}$ м. Таким образом, за движущимся электроном следует область избыточного положительного заряда размера $2l \gg a$, который создаёт отрицательный (притягивающий) потенциал для другого электрона (рис. 7.1.2, a).

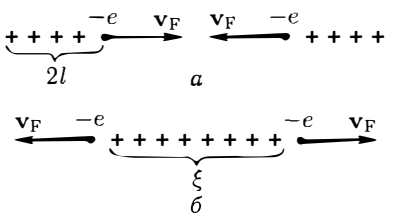


Рис. 7.1.2. Схема взаимодействия двух движущихся навстречу друг другу электронов, $\xi = 2l$

При смещении иона на δa значение его среднего потенциала $u = -e^2/a$ изменяется на величину

$$\delta u = -\frac{du}{da}\delta a = -e^2\frac{\delta a}{a^2} = -\frac{2\pi e^4}{a^3 v_F \omega_D M} = -\frac{e^4}{a^3 v_F\sqrt{\beta_1 M}}. \qquad (7.1.4)$$

Величина δu определяет глубину потенциальной ямы длины $2l$ ($2l$ — так как ионы в области поляризации смещены симметрично вправо и влево относительно её центра), образующейся в области избыточного положительного заряда. Когда в эту яму попадает другой электрон, то его потенциальная энергия понижается и между парой

электронов возникают силы притяжения. Иначе говоря, если между двумя электронами с зарядом $-e$ имеется область избыточного положительного заряда, то оба электрона притягиваются к этой области, что эквивалентно их взаимному притяжению.

Очевидно, что энергия взаимодействия двух электронов, как функция угла ϑ между их импульсами, имеет резкий максимум при $\vartheta = \pi$, когда частицы движутся навстречу друг другу. Притяжение возникает только тогда, когда электроны начинают разлетаться в разные стороны (рис. 7.1.2, *б*). Поскольку длина потенциальной ямы во много раз превышает её диаметр, энергия взаимодействия двух электронов при $\vartheta \neq \pi$ пренебрежимо мала. Следует также исключить случай, когда электроны движутся друг за другом в одном направлении, т. е. их импульсы параллельны. При рассмотрении двухчастичной задачи следует различать движение центра масс и движение электронов друг относительно друга. Когда импульсы двух электронов равны и ориентированы антипараллельно, импульс центра масс равен нулю и, следовательно, равна нулю кинетическая энергия, связанная с движением центра масс пары электронов. Во втором случае, импульс центра масс равен $2p_{\mathrm{F}}$ и кинетическая энергия движения центра масс столь велика по сравнению с глубиной ямы δu, что на движение электронов взаимное притяжение практически не влияет, и связанное состояние не образуется.

Обратим внимание на то, что величина поляризации решётки зависит от размеров области пространственной локализации заряда электрона. Из соотношения неопределённости $\Delta x \Delta p \sim \hbar$ следует, что размер этой области $\Delta x \sim \hbar \Delta p$. Для электронов с фермиевским импульсом $p_{\mathrm{F}} \sim \pi\hbar/a$, $\Delta x \sim a/\pi$. Для меньших импульсов величина Δx увеличивается и может стать больше a. Легко представить, рассматривая «размазанный» в пространстве заряд электрона в области $\Delta x \gg a$, что в этом случае он практически не будет поляризовать решётку.

Для того, чтобы один электрон в полной мере испытывал воздействие потенциала, создаваемого другим электроном, частицы должны иметь не только противоположно ориентированные импульсы, но и находиться внутри одной потенциальной поляризационной ямы, т. е. двигаться по одной прямой. Для этого относительный угловой момент у пары частиц должен быть равен нулю, и, соответственно, должно равняться нулю квантовое число L их углового момента. Таким образом, пара взаимодействующих электронов должна находиться в s-состоянии, а, следовательно, электроны в паре имеют антипараллельную ориентацию спинов.

Рассмотренное взаимодействие имеет одномерный характер. Из квантовой механики известно, что в одномерном (а также в двумерном) случае в потенциальной яме всегда образуется связанное состояние (в трёхмерном случае для образования связанного состояния потенциальная яма должна быть достаточно глубокой). Поэтому взаимодействие электрон–ионы (или как его принято называть электрон-

фононное взаимодействие) всегда приводит к образованию связанного состояния пары электронов, получившего название *куперовской пары*.

Куперовские пары образуются реальными фермиевскими электронами с равными по величине и противоположно направленными импульсами и противоположными спинами ($\mathbf{p}\uparrow, -\mathbf{p}\downarrow$). Поскольку спин у каждой пары равен нулю, пары являются бозе-частицами, которые могут конденсироваться в одно энергетическое состояние, образуя бозе-конденсат. Энергия связанного состояния частиц в паре определяется глубиной потенциальной ямы, т. е. степенью поляризуемости δa решётки и обозначается $2\Delta_0$. Подставляя в формулу (7.1.4) значения постоянной решётки $a \approx 0{,}3$ нм, фермиевской скорости $v_F \approx 10^{10}$ м/с, $M \approx 100$ масс протона, $\hbar\omega_D \approx k_B T_D \approx 10^{-21}$ Дж, находим, что $\delta u \approx \hbar\omega_D$. Таким образом, глубина потенциальной ямы, определяющая энергию связи пары электронов, порядка энергии дебаевских фононов.

Выше не учитывалось отталкивание электронов, которое в рассматриваемой задаче является практически неэкранированным. Неэкранированное кулоновское отталкивание может не только сильно уменьшить энергию связи в куперовской паре, но и сделать её образование вообще невозможным. Однако в реальных металлах, как будет показано далее, кулоновским отталкиванием можно пренебречь, так что приведённые оценки оказываются полезными.

При рассмотрении только двух электронов в решётке задача является практически одномерной. Нормированная волновая функция $\varphi(x)$ связанного состояния в этом случае при граничных условиях $\varphi(0) = \varphi(2l) = 0$ имеет вид

$$\varphi(r) = \sqrt{\frac{r}{2l}}\,\sin\left(\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\mathbf{r}\right) = \sqrt{\frac{r}{2l}}\,\sin\left(\frac{\pi}{2l}r\right). \qquad (7.1.5)$$

Пространственная протяжённость волновой функции пары определяет размер пары. Эта величина называется *длиной когерентности* и обозначается буквой ξ. Для достаточно глубокой потенциальной ямы с нулевыми граничными условиями на волновую функцию её размер $2l$ соответствует протяжённости волновой функции. В этом приближении $\xi = 2l = v_F(2\pi/\omega_D)$ (см. рис. 7.1.2, *б*). При уменьшении глубины потенциальной ямы с двух сторон потенциальной ямы появляются области, в которых волновая функция экспоненциально затухает. Протяжённость этих областей тем больше, чем меньше разность между уровнем связанного состояния и глубиной ямы. Поэтому длина когерентности, в общем случае, превышает размер потенциальной ямы.

7.1.2. Куперовские пары в реальном металле. Посмотрим теперь, как изменится ситуация, если рассматривать реальный металл. Металл электрически нейтрален. Это означает, что в каждом квазимикроскопическом объёме заряд электронов равен заряду ионов. Как скажется наличие большого количества электронов на рассмотренные выше взаимодействия?

Во-первых, может показаться, что в каждый момент времени каждый ион взаимодействует сразу с несколькими электронами, так что действующие на ион силы усредняются и никакого направленного смещения, приводящего к поляризации решётки не происходит. Однако это не так.

Взаимодействие электронов с решёткой имеет виртуальный характер. Оно совершается за очень короткое время $\Delta t \sim 10^{-13}$ с. При этом смещение ионов δa не распространяется по решётке как звуковая волна, а является частью квантового состояния электронов в кристалле и приводит, в частности, к увеличению эффективной массы электронов. После взаимодействия ионы возвращаются в первоначальное состояние за время $t \sim 1/\omega_{\mathrm{D}}$. Поскольку t очень мало, неопределённость энергии при таком взаимодействии $\delta E \sim \hbar/t$ оказывается сравнимой с энергией кванта колебаний ионов $\hbar\omega_{\mathrm{D}}$. Поэтому закон сохранения энергии при виртуальных процессах может не выполняться. Это означает, что изменение энергии δE электронов при взаимодействии может существенно отличаться от энергии $\sim\hbar\omega_{\mathrm{D}}$, которую приобретает ион кристаллической решётки.

В действительности оказывается, что максимальному понижению потенциальной энергии электронов при взаимодействии с решёткой соответствует условие $\delta E \ll \hbar\omega_{\mathrm{D}}$. Отсюда следует, что взаимодействовать с решёткой могут только частицы, расположенные в непосредственной близости к поверхности Ферми, так как все состояния внутри поверхности Ферми заполнены электронами, и свободные состояния, на которые могут перейти электроны после взаимодействия, отсутствуют. Число таких частиц приблизительно равно $(\delta E/\hbar\omega_{\mathrm{D}})N$, где N — общее число электронов.

В результате, реально взаимодействовать с ионами может только **очень небольшое число из общего количества электронов**. Поэтому наличие других электронов не может существенно заэкранировать взаимодействие частиц с ионами, хотя, конечно, приводит к ослаблению связи в куперовских парах.

В каждый момент времени в металле существует сложная трёхмерная система пересекающихся потенциальных ям, создаваемых электронами, движущимися с фермиевскими скоростями в различных направлениях. Время жизни каждой поляризованной области $\sim 1/\omega_{\mathrm{D}}$, так что эта картина непрерывно изменяется. Одиночные фермиевские электроны при своём движении в металле не «замечают» областей поляризации, так как глубина потенциальных ям много меньше их кинетической энергии.

В отличие от них пары электронов с импульсом $\mathbf{p} = 0$ и кинетической энергией движения центра масс, также равной нулю, образуют в ямах связанные состояния. При увеличении концентрации фермиевских электронов взаимная экранировка поляризованных треков усиливается и глубина потенциальных ям уменьшается. Поэтому, если характеризовать величину электрон-фононного взаимодействия некото-

рой постоянной, то её величина должна уменьшаться при увеличении плотности состояний квазичастиц на поверхности Ферми в результате усиления экранировки. Другое дело, что увеличение плотности состояний приводит к увеличению числа актов электрон-фононного взаимодействия в единицу времени и тем самым к увеличению общей отрицательной потенциальной энергии взаимодействующих электронов.

Во-вторых, при рассмотрении процесса образования пар из газа квазичастиц, следует учитывать, что пары образуются не любыми электронами, а только парами электронов с равными и противоположно ориентированными импульсами и антипараллельными спинами, расположенными в узком слое вблизи поверхности Ферми. То есть электронные состояния на поверхности Ферми должны быть коррелированы и их взаимодействие в пространстве импульсов имеет двумерный характер.

В-третьих, большая плотность электронов приводит к сильной экранировке кулоновского отталкивание электронов в куперовских парах. В результате электростатическое отталкивания взаимодействующих электронов практически не сказывается на энергии связи. Отталкивание пары электронов эффективно только на расстояниях, меньших дебаевского радиуса экранирования. Так как у металлов дебаевский радиус порядка межатомного расстояния, а протяжённость отрицательного потенциала $-\delta u$ во много раз превышает параметр решётки a, экранированное электростатическое отталкивание пары электронов лишь незначительно уменьшает энергию связи пары электронов.

В-четвёртых, волновая функция куперовской пары $\varphi(\mathbf{r})$, где $\mathbf{r}$ — расстояние между электронами, представляет теперь линейную комбинацию волновых функций $\varphi(\mathbf{r})$ пар взаимодействующих электронов, имеющих относительный импульс $p \sim 2p_{\mathrm{F}}$ и полный импульс $\mathbf{p} = 0$:

$$\varphi(r) = \sum_{p'} \alpha(p') \sqrt{\frac{1}{2l}} \sin \frac{\mathbf{p}'\mathbf{r}}{\hbar}, \tag{7.1.6}$$

где суммирование ведётся по всем возможным значениям p', расположенным в слое толщиной $\Delta p \sim \hbar\omega_{\mathrm{D}}/(v_{\mathrm{F}}\pi)$ вблизи поверхности Ферми, а коэффициенты $|\alpha(p')|^2$ определяют вероятность нахождения системы электронов в состоянии с волновой функцией $\sqrt{1/l}\,\sin(\mathbf{p}'\mathbf{r}/\hbar)$. Подставляя (7.1.6) в уравнение Шрёдингера

$$\left(\frac{\widehat{\mathrm{p}}^2}{2\mu} + V\right)\psi = E\psi, \tag{7.1.7}$$

где $\mu = m/2$ — приведённая масса пары, а $V = \delta u$ — глубина потенциальной ямы, находим, что *энергия связи пары*

$$2\Delta_0 \approx 2\hbar\omega_{\mathrm{D}} \exp\left[-\left(2\pi\frac{E_{\mathrm{F}}}{e^2/a}\right)\right], \tag{7.1.8}$$

т. е. существенно меньше, чем $\hbar\omega_{\mathrm{D}}$, так как $E_{\mathrm{F}} \approx e^2/a$.

§ 7.2. Электрон-фононное взаимодействие. Теория сверхпроводимости Бардина–Купера–Шриффера

Поляризацию решётки фермиевским электронам можно рассматривать как возбуждение электроном виртуального фонона с волновым вектором $2\pi/(2l)$ ($2l$ — длина области поляризации).

Характер смещения ионов в области поляризации аналогичен смещению атомов при возбуждении оптических колебаний и поэтому, независимо от длины области поляризации $2l$, определяющей длину волны $\sim 4l$ возбуждаемого фонона, ему соответствует частота $\sim\omega_{\mathrm{D}}$.

Поляризованное состояние в заданной области пространства живёт в течение времени $\sim\pi/\omega_{\mathrm{D}}$. Это время можно рассматривать как время жизни виртуального фонона. Ему соответствует неопределённость энергии электрона $\Delta E \sim \hbar\omega_{\mathrm{D}}$ и неопределённость импульса электрона $\Delta p \sim \hbar\omega_{\mathrm{D}}/(v_{\mathrm{F}}\pi)$, хотя реальное изменение энергии электронов, определяемое глубиной поляризационной ямы, оказывается существенно меньше в результате экранировки.

В *теории сверхпроводимости Бардина–Купера–Шриффера* (БКШ) процесс взаимодействия рассматривается как возбуждение электроном с импульсом $\mathbf{p}_1$ и энергией E_0 виртуального фонона с энергией $\hbar\omega_{\mathrm{D}}$ и импульсом $\mathbf{q}$. При этом электрон переходит в состояние с импульсом $\mathbf{p}_1'$ и энергией $E_0 - \delta E$. Возбуждённый фонон за время $\sim\pi/\omega_{\mathrm{D}}$ поглощается другим электроном с импульсом $-\mathbf{p}_2$ и энергией E_0, который при этом переходит в состояние с импульсом $\mathbf{p}_2'$ и энергией $E_0 + \delta E$ (рис. 7.2.1). В этом процессе закон сохранения энергии на промежуточных стадиях не выполняется. При условии $\delta E < \hbar\omega_{\mathrm{D}}$ обмен фононом приводит к притяжению между электронами.

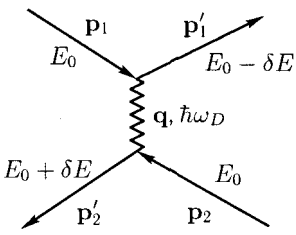


Рис. 7.2.1. Взаимодействие двух электронов с начальными импульсами $\mathbf{p}_1$ и $\mathbf{p}_2$ с виртуальным фононом с импульсом $\mathbf{q}$ и энергией $\hbar\omega_D$

Постулируется, что для всех импульсов в слое $\approx\hbar\omega_{\mathrm{D}}$ вблизи поверхности Ферми при каждом акте рассеяния система приобретает отрицательную потенциальную энергию $-V$. Эта энергия является аналогом $-\delta u$ в рассмотренной выше одномерной задаче.

§ 7.3. Основное состояние сверхпроводника

При поляризации решётки энергия электрона изменяется. Поэтому электрон-фононное взаимодействие возможно лишь при условии, что состояния, в которые переходят электроны после взаимодействия,

свободны. Для этого при $T = 0$ под поверхностью Ферми должны быть свободные состояния, в которые могли бы переходить электроны, возбудив виртуальный фонон. Но это возможно только при условии, что граница поверхности Ферми при $T = 0$, размоется в некоторой области значений энергии и импульсов вблизи энергии Ферми $E(p) = E_{\mathrm{F}}$. Величина размытия определяется из условия, что происходящее при этом возрастание кинетической энергии квазичастиц компенсируется выигрышем в потенциальной энергии в результате поляризационного взаимодействия электронов с решёткой.

Поскольку образование пар энергетически выгодно, то в основном состоянии сверхпроводника при $T = 0$ все состояния с равными и противоположными импульсами в области размытия поверхности Ферми попарно коррелированы: они или заполнены квазичастицами, или свободны. Так как каждый акт взаимодействия квазичастиц с решёткой осуществляется за время $1/\omega_{\mathrm{D}} \sim 10^{-13}$ с (под актом электрон-фононного взаимодействия подразумевается время, необходимое для поляризации решётки), в процессе взаимодействия пары квазичастиц непрерывно переходят в области размытия распределения из одних состояний в другие.

Распределение электронов в основном состоянии. Определим оптимальную величину размытия распределения электронов в основном состоянии. Рассмотрим переходы пары электронов (обозначим их исходное состояние как $\mathbf{p}\uparrow, -\mathbf{p}\downarrow$) в состояние $\mathbf{p}'\uparrow, -\mathbf{p}'\downarrow$ или наоборот. Обозначим через ψ_n волновую функцию состояния, в котором состояния $(\mathbf{p}\uparrow, -\mathbf{p}\downarrow)$ заполнены, а $(\mathbf{p}'\uparrow, -\mathbf{p}'\downarrow)$ — свободны, и через ψ_m — волновую функцию состояния, в котором состояния $(\mathbf{p}'\uparrow, -\mathbf{p}'\downarrow)$ заполнены, а состояния $(\mathbf{p}\uparrow, -\mathbf{p}\downarrow)$ — свободны. Очевидно, что обе волновые функции идентичны.

Пусть v_p^2 — вероятность того, что состояние $(\mathbf{p}\uparrow, -\mathbf{p}\downarrow)$ заполнено, а $u_{p'}^2$ — вероятность того, что состояние $(\mathbf{p}'\uparrow, -\mathbf{p}'\downarrow)$ свободно. Будем искать общую волновую функцию попарно коррелированных квазичастиц в виде линейной комбинации функций ψ_m:

$$\psi = \sum_n a_n \psi_m. \tag{7.3.1}$$

Здесь a_n — амплитуда состояния ψ_n, а $|a_n|^2$ — вероятность обнаружить систему в состоянии с ψ_n. Оператор Гамильтона $\widehat{H}$ всей системы квазичастиц является суммой операторов кинетической и потенциальной энергий

$$\widehat{H} = \widehat{H}_\hbar + \widehat{V}. \tag{7.3.2}$$

Умножим уравнение Шрёдингера $\widehat{H}\psi = E\psi$ на сопряжённую волновую функцию ψ^* и проинтегрируем по всему объёму. Получим среднее значение энергии системы

$$\int \psi^* \widehat{H} \psi \, dv = E_{\mathrm{ср}} \int \psi^* \psi \, dv = E_{\mathrm{ср}}. \tag{7.3.3}$$

Подставим (7.3.1) в (7.3.3). Находим, что

$$E_{\text{ср}} = E_{\text{кин}}^{\text{ср}} + V_{\text{ср}}, \tag{7.3.4}$$

где

$$V_{\text{ср}} = \int \psi^* \widehat{V} \psi dv = \int \sum_n a_n^* \psi_n^* \widehat{V} \sum_m a_m^* \psi_m^* dv =$$

$$= \sum_{n,m} a_n^* a_m \int \psi_n^* \widehat{V} \psi_m dv = \sum_{n,m} a_n^* a_m V_{n,m}. \tag{7.3.5}$$

Здесь $V_{n,m} = \int \psi_n^* \widehat{V} \psi_m dv$ — матричный элемент перехода из состояния ψ_m в ψ_n, определяющий изменение энергии при таком переходе. В теории БКШ $V_{n,m}$ принимается равным $-V$ в интервале энергий от $E_{\text{F}} - \hbar\omega_{\text{D}}$ до $E_{\text{F}} + \hbar\omega_{\text{D}}$ и равным нулю вне этого интервала. В модели Вайскопфа величине $-V$ соответствует глубина потенциальной ямы $-\delta u$ (см. (7.1.4)).

Амплитуда состояния ψ_n, в котором $(\mathbf{p}\uparrow, -\mathbf{p}\downarrow)$ заполнено, а $(\mathbf{p}'\uparrow, -\mathbf{p}'\downarrow)$ — свободно, будет

$$a_n = [v_p^2(1 - v_{p'}^2)]^{1/2} = v_p u_{p'}. \tag{7.3.6}$$

Аналогично, амплитуда состояния ψ_m

$$a_m = v_{p'} u_p. \tag{7.3.7}$$

При введении элементарных возбуждений типа «частица» и «античастица» в электронной ферми-жидкости в нормальных металлах рассматривалось основное состояние системы (при $T = 0$) и отсчёт энергии элементарных возбуждений проводился от энергии Ферми. Поэтому при записи энергии основного состояния электронной системы в сверхпроводниках будем также отсчитывать кинетическую энергию электронов от энергии Ферми $\varepsilon = p^2/(2m) - p_{\text{F}}^2/(2m)$. Тогда полная энергия электронов в сверхпроводнике в основном состоянии (7.3.4), описываемом распределением v_p^2, (см. далее рис. 7.3.1), с учётом выражений (7.3.5), (7.3.6) и (7.3.7) равна

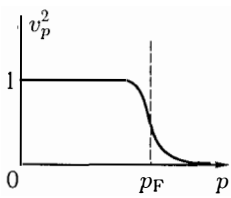


Рис. 7.3.1. Зависимость от $\mathbf{p}$ вероятности заполнения состояния $(\mathbf{p}\uparrow, -\mathbf{p}\downarrow)$ в сверхпроводнике

$$E_{\text{ср}} = E_{\text{кин}}^{\text{ср}} + V_{\text{ср}} = \sum_p 2\varepsilon_p v_p^2 + V \sum_{n,m} a_n^* a_m = \sum_p 2\varepsilon_p v_p^2 + V \sum_{p,p'} v_{p'} u_p v_p u_{p'}. \tag{7.3.8}$$

Первое слагаемое определяет полную кинетическую энергию пар электронов с равными и противоположно направленными импульсами, где $\varepsilon_p = p^2/(2m) - p_{\text{F}}^2/(2m)$ есть энергия электрона с импульсом p, отсчитанная от уровня Ферми. Второе слагаемое — средняя потенци-

альная энергия взаимодействия электронов. Функция v_p^2, соответствующая минимуму энергии E, находится из условия $\partial E/\partial v_p^2 = 0$:

$$\frac{\partial E}{\partial v_p^2} = 2\varepsilon_p - V\frac{1-2v_p^2}{v_p u_p}\sum_{p'} v_{p'}u_{p'} = 0. \tag{7.3.9}$$

При получении этого выражения учитывалось, что $u_p^2 = 1 - v_p^2$. Отсюда получаем

$$\frac{v_p u_p}{1-2v_p^2} = \frac{\Delta_0}{2\varepsilon_p}, \tag{7.3.10}$$

где

$$\Delta_0 = V\sum_{p'} v_{p'}u_{p'}. \tag{7.3.11}$$

Структура этого выражения указывает на то, что Δ_0 определяет *среднюю энергию связи в куперовской паре*, так как первый множитель — это матричный элемент электрон-фононного взаимодействия в единичном акте рассеяния, второй — вероятность (частота) таких актов. Подставляя $u_p^2 = 1 - v_p^2$, находим

$$v_p^4 - v_p^2 + \frac{\Delta_0^2}{4E_p^2} = 0, \tag{7.3.12}$$

где $E_p = \sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta_0^2}$. Тогда

$$v_p^2 = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\varepsilon_p}{E_p}\right) = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\varepsilon_p}{\sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta_0^2}}\right). \tag{7.3.13}$$

В выражении (7.3.13) взят знак минус, так как при $\varepsilon_p > E_F$ и $\Delta_0 \to 0$, и v_p^2 должно обратиться в нуль. График зависимости v_p^2 от p изображён на рис. 7.3.1.

Ширина области размытия по импульсу при линейной экстраполяции составляет $\Delta p \sim 2\Delta_0 m/p_F$. Размытию по импульсу Δp соответствует размытие по энергии $\Delta\varepsilon \sim \Delta p p_F/m \approx 2\Delta_0$.

Функция $v_p^2(p)$ описывает распределение в пространстве импульсов попарно-коррелированных состояний электронов в основном состоянии сверхпроводника (при $T = 0$), соответствующее минимальному значению их общей кинетической и потенциальной энергии.

Обратим внимание на величину $E_p = \sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta_0^2}$. При $\Delta_0 = 0$

$$E_p = |\varepsilon_p| = \left|\frac{p^2}{2m} - \frac{(p_F)^2}{2m}\right|. \tag{7.3.14}$$

Вне поверхности Ферми $p > p_F$ и $E_p = \varepsilon_ч$.

Для импульсов $p < p_F$

$$E_p = |\varepsilon_p| = \left| \frac{p_F^2}{2m} - \frac{p^2}{2m} \right| = \varepsilon_a. \tag{7.3.15}$$

Отсюда следует, что E_p при $\Delta_0 = 0$, т. е. при отсутствии связанных пар, описывает энергию одночастичных возбуждений в электронной ферми-жидкости типа «частица» и «античастица».

В сверхпроводящем состоянии при $\Delta_0 > 0$ электроны вблизи поверхности Ферми образуют связанные пары и теперь, чтобы создать одноэлектронное состояние над поверхностью Ферми, надо не только увеличить кинетическую энергию электрона, но и затратить энергию на то, чтобы разорвать пару. Аналогично увеличивается энергия на создание возбуждения типа «античастица». Поэтому можно предположить, что E_p описывает элементарные возбуждения в сверхпроводниках. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

§ 7.4. Энергия связи куперовских пар

Вычислим теперь величину Δ_0 (см. (7.3.11)). Так как $u_p^2 = 1 - v_p^2$, используя (7.3.13), получаем

$$\Delta_0 = V \sum_p \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\varepsilon_p}{E_p} \right) \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\varepsilon_p}{E_p} \right) \right]^{1/2} = \frac{V}{2} \sum_p \left(\frac{E_p^2 - \varepsilon_p^2}{E_p^2} \right)^{1/2}. \tag{7.4.1}$$

Если учесть, что $E_p^2 - \varepsilon_p^2 = \Delta_0^2$, то

$$\Delta_0 = \frac{V\Delta_0}{2} \sum_p \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta_p^2}}. \tag{7.4.2}$$

Перейдём от суммирования по импульсу p к интегрированию по энергии в области энергий $\varepsilon_F - \hbar\omega_D \ll \varepsilon \ll \varepsilon_F + \hbar\omega_D$, в которой $V \neq 0$:

$$\sum_p \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta_0^2}} = \int\limits_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{N(\varepsilon)}{\sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta_0^2}} \, d\varepsilon. \tag{7.4.3}$$

Плотность состояний квазичастиц в интервале энергий $2\hbar\omega_D$ можно считать постоянной и равной их плотности состояний $N(0)$ на уровне Ферми в нормальном состоянии. Тогда

$$1 = N(0)V \int\limits_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta_p^2}}. \tag{7.4.4}$$

Интегрируя, получаем

$$\frac{1}{N(0)V} = \operatorname{Arsh} \frac{\hbar\omega_D}{\Delta_0} \tag{7.4.5}$$

или

$$\frac{\hbar\omega_{\mathrm{D}}}{\Delta_0} = \mathrm{sh}\left(\frac{1}{N(0)V}\right). \tag{7.4.6}$$

Считая, что $N(0)V$ мало по сравнению с $\hbar\omega_{\mathrm{D}}$ (приближение слабой связи), окончательно находим

$$\Delta_0 \approx 2\hbar\omega_{\mathrm{D}} \exp\left(\frac{1}{N(0)|V|}\right). \tag{7.4.7}$$

При $N(0)|V| \approx 0{,}3$ и $\hbar\omega_{\mathrm{D}} \approx 200$ К величина $\Delta_0 \approx 8$ К. Произведение $N(0)|V|$ обычно обозначают через λ и называют *константой электрон-фононного взаимодействия*.

Матричный элемент взаимодействия V определяется величиной поляризуемости решётки δu (см. (7.1.4)). Поляризуемость решётки уменьшается при увеличении её жёсткости β_1, определяющей при данной величине M частоту ω_{D} (см. (7.1.2)), а также при увеличении плотности состояний в результате усиления экранировки электрон-решёточного взаимодействия. Поэтому параметр $\lambda = N(0)V$ слабо зависит от плотности состояний и уменьшается при увеличении ω_{D}.

§ 7.5. Элементарные возбуждения в сверхпроводниках

При расчёте термодинамических параметров сверхпроводников, так же как и у нормальных металлов, удобнее использовать модель «частица»- и «античастица»-подобных элементарных возбуждений.

7.5.1. «Частица»- и «античастица»-подобные возбуждения. Как указывалось ранее спектр квазичастиц строится на базе основного состояния системы взаимодействующих частиц. У нормальных металлов в основном состоянии электронной ферми-жидкости все состояния внутри поверхности Ферми заполнены электронами, а вне — свободны. Возбуждённое состояние строится путём переноса электронов из заполненных на свободные состояния вблизи поверхности Ферми. Энергия отсчитывается от энергии Ферми. При этом все квазичастицы с импульсом больше p_{F} имеют заряд $-e$, а с импульсом меньше p_{F} — $+e$. Энергии «частицы» $\varepsilon_{\text{ч}} = p^2/(2m) - p_{\mathrm{F}}^2/(2m)$ и «античастицы» $\varepsilon_a = p_{\mathrm{F}}^2/(2m) - p^2/(2m)$ положительны, так как при изъятии электрона из любого заполненного состояния с импульсом $p < p_{\mathrm{F}}$ энергия системы электронов с импульсами $p < p_{\mathrm{F}}$ увеличивается, ибо изымаемый электрон имел отрицательную энергию $\varepsilon = p^2/(2m) - p_{\mathrm{F}}^2/(2m)$ (см. гл. 6).

У сверхпроводников ситуация усложняется. Распределение попарно-коррелированных электронных состояний в пространстве импульсов, в основном состоянии, описывается функцией $v_p^2(p)$, которая определяет вероятность заполнения электронами состояний $(\mathbf{p}\uparrow, -\mathbf{p}\downarrow)$ (см. рис. 7.3.1). Характерной особенностью этого распределения яв-

ляется то, что при $T = 0$ его граница размыта в интервале $\Delta p = 2\Delta_0 m/p_F$.

В результате, часть состояний выше $p = p_F$ $(p > p_F)$ заполнена электронами, а при $p < p_F$ часть состояний свободна. Поэтому возбуждения типа «частица» с зарядом $-e$ могут теперь иметь импульс как больше, так и меньше p_F. То же относится и к возбуждениям типа «античастица» с зарядом $+e$. Таким образом, если у нормальных металлов во всех состояниях с импульсами $p > p_F$ могут находиться только «частицы» с зарядом $-e$, а во всех состояниях с $p < p_F$ — «античастицы» с зарядом $+e$, то в спектре сверхпроводников «частица»-подобные и «античастица»-подобные возбуждения (не имеющие партнёров с противоположными импульсами) могут находиться во всей области размытия. При этом кинетическая энергия «частица»-подобного состояния с импульсом p, отсчитанная от уровня Ферми $\varepsilon_ч = p^2/(2m) - p_F^2/(2m)$, положительна при $p > p_F$ и отрицательна при $p < p_F$. Соответственно кинетическая энергия $\varepsilon_a = p_F^2/(2m) - p^2/(2m)$ «античастица»-подобного состояния с импульсом p положительна при $p < p_F$ и отрицательна при $p > p_F$.

Другой особенностью распределения элементарных возбуждений в сверхпроводниках является то, что вероятность их обнаружения в состоянии с импульсом $\mathbf{p}$ зависит от величины импульса $|\mathbf{p}|$.

Вероятность того, что в состоянии с импульсом $\mathbf{p}$ может появиться «частица»-подобное возбуждение $(-e)$, пропорциональна вероятности того, что это состояние свободно, т. е. $1 - v_p^2(p) = u_p^2(p)$. Вероятность же того, что в состоянии $-\mathbf{p}$ появится «античастица»-подобное возбуждение $(+e)$, определяется вероятностью того, что до этого состояние $(\mathbf{p}\uparrow, -\mathbf{p}\downarrow)$ было заполнено, т. е. функцией $v_p^2(p)$.

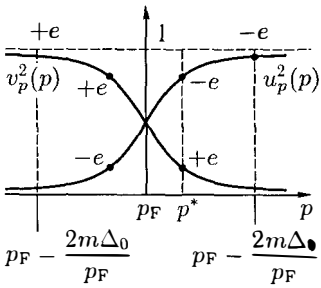


Рис. 7.5.1. Вероятности заполнения ячеек с различными значениями импульсов $\mathbf{p}$ вблизи $p = p_F$ «частица»-подобными (справа) и «античастица»-подобными (слева) возбуждениями

Вероятности заполнения состояний с различными значениями импульсов $\mathbf{p}$ вблизи $p = p_F$ «частица»-подобными и «античастица»-подобными возбуждениями изображены на рис. 7.5.1.

И, наконец, принципиально важным отличием элементарных возбуждений в сверхпроводниках от элементарных возбуждений в нормальных металлах является то, что **их рождение сопровождается изменением не только кинетической (как в нормальных металлах), но и потенциальной энергии электронной системы**. Это связано с тем, что в основном состоянии сверхпроводника все электронные состояния попарно-коррелированы, т. е. все парные состояния $(\mathbf{p}\uparrow, -\mathbf{p}\downarrow)$ или заполнены электронами или свободны. В основном состоянии одночастичных

возбуждений нет. Поэтому добавление «лишнего электрона» в одно из свободных парных состояний или изъятие электрона из одного из заполненных состояний приводит к тому, что эти парные состояния перестают участвовать в рассеянии. В результате отрицательная потенциальная энергия, возникающая из-за электрон-фононного взаимодействия, уменьшается по модулю.

Изменение энергии при добавлении (или изъятии) одного электрона определяется величиной вклада в общую энергию сверхпроводника одного парного состояния: заполненного парой электронов или свободного. Вычислим энергию w_p, которую вносит пара $(\mathbf{p}\uparrow, -\mathbf{p}\downarrow)$ в полную энергию сверхпроводника. Используя формулу (7.3.8), получаем

$$w_p = 2\varepsilon_p v_p^2 - 2|V| v_p u_p \sum_{p'} v_{p'} u_{p'}. \tag{7.5.1}$$

Так как v_p^2 — вероятность заполнения состояния $(\mathbf{p}\uparrow, -\mathbf{p}\downarrow)$ электронами, первое слагаемое описывает кинетическую энергию электронов, второе слагаемое описывает вклад в отрицательную потенциальную энергию системы квазичастиц в результате перехода (рассеяния) пары из состояния $(\mathbf{p}\uparrow, -\mathbf{p}\downarrow)$ во все возможные состояния $(\mathbf{p}'\uparrow, -\mathbf{p}'\downarrow)$ и наоборот: перехода любых пар $(\mathbf{p}'\uparrow, -\mathbf{p}'\downarrow)$ в состояние $(\mathbf{p}\uparrow, -\mathbf{p}\downarrow)$. Коэффициент 2 во втором слагаемом в выражении (7.5.1) учитывает то, что пара $(\mathbf{p}\uparrow, -\mathbf{p}\downarrow)$ при суммировании по $\mathbf{p}$ и $\mathbf{p}'$ встречается дважды.

Используем выражение (7.3.11) для Δ_0, соотношения $E_p = \sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta_0^2}$ и $v_p^2 = (1 - \varepsilon_p/E_p)/2$. Получаем, что пара электронов вносит в общую энергию сверхпроводника вклад

$$w_p = 2\varepsilon_p \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\varepsilon_p}{E_p}\right) - 2\sqrt{\frac{1}{4}\left(1 - \frac{\varepsilon_p^2}{E_p^2}\right)}\Delta_0 = \varepsilon_p - \frac{\varepsilon_p^2}{E_p} - \frac{\Delta_0^2}{\varepsilon_p} = \varepsilon_p - E_p. \tag{7.5.2}$$

Заметим, что как и следовало ожидать, вклад в общую энергию, вносимый парой, отрицателен, так как $|\varepsilon_p| < |E_p|$ и $w_p < 0$.

«Частица»-подобные возбуждения. Предположим теперь, что в основном состоянии ячейки $(\mathbf{p}\uparrow, -\mathbf{p}\downarrow)$ свободны. Добавим один электрон $\mathbf{p}\uparrow$ с кинетической энергией $\varepsilon_p = p^2/(2m) - p_F^2/(2m)$. В нормальных металлах эта операция приводила к появлению в спектре элементарного возбуждения типа «частица» с энергией $\varepsilon_p = p^2/(2m) - p_F^2/(2m) > 0$. В сверхпроводящем состоянии, как уже указывалось, при отсчёте энергии от энергии Ферми энергия частицы $\varepsilon_ч$ при $p > p_F$ положительна, при $p < p_F$ — отрицательна. При добавлении электрона энергия системы E_0 изменится на ε_p и, кроме того, увеличится на $|w_p|$, так как теперь пара $(\mathbf{p}\uparrow, -\mathbf{p}\downarrow)$ не может участвовать в процессах рассеяния. Таким образом, энергия системы (7.3.8) с добавленным электроном будет

$$E_1 = E_0 + \varepsilon_p + |w_p| = E_0 + \varepsilon_p - w_p. \tag{7.5.3}$$

Подставляя сюда выражение (7.5.2) для w_p, находим величину изменения энергии при добавлении одного электрона:

$$E_1 - E_0 = \varepsilon_p - \varepsilon_p + E_p = E_p. \tag{7.5.4}$$

Появление в одном из свободных состояний электрона с кинетической энергией ε_p увеличивает энергию основного состояния электронной системы на

$$E_{p\text{ч}} = \sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta_0^2}, \tag{7.5.5}$$

независимо от знака ε_p. Таким образом, $E_{p\text{ч}}$ — это энергия «частица»-подобного элементарного возбуждения системы коррелированных (попарно-связанных) состояний электронной системы сверхпроводника.

«Античастица»-подобные возбуждения. Рассмотрим теперь пару заполненных электронами состояний ($\mathbf{p}\uparrow, -\mathbf{p}\downarrow$). Изымем электрон $\mathbf{p}\uparrow$. При этом в распределении электронов возникнет незаполненное состояние. В нормальном металле в спектре появилась бы «античастица» с энергией $\varepsilon_a = p_\text{F}^2/(2m) - p^2/(2m) > 0$. В спектре сверхпроводника изменение кинетической энергии ε_p будет положительно при $p < p_\text{F}$ и отрицательно при $p > p_\text{F}$. В результате общая энергия сверхпроводника с изъятым электроном

$$E_{-1} = E_0 + \varepsilon_p + |w_p|, \tag{7.5.6}$$

откуда, подставляя (7.5.2), получаем

$$E_{-1} - E_0 = E_{p\text{a}}. \tag{7.5.7}$$

Возникновение одного незаполненного парного состояния приводит к увеличению энергии системы на $E_{p\text{a}} = \sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta_0^2}$, где $\varepsilon_p = p_\text{F}^2/2m - p^2/2m$. Таким образом, в спектре сверхпроводника возможно существование двух типов элементарных возбуждений: «частица»-подобного с энергией $E_{p\text{ч}}$ и «античастица»-подобного с энергией E_{pa}. Энергия этих возбуждений, независимо от соотношения импульсов p и p_F всегда положительна.

Энергетический спектр возбуждений в сверхпроводнике. Минимальное значение энергии элементарных возбуждений при $\varepsilon_p = 0$ и $T = 0$ составляет Δ_0. Следовательно, квазинепрерывный спектр одночастичных возбуждений (квазичастиц) у сверхпроводников отделён от энергии основного состояния сверхпроводника энергетической щелью Δ_0, как показано на рис. 7.5.2, *а*.

Заметим, что при $\Delta_0 = \sqrt{E_p^2 - \varepsilon_p^2} = 0$, $E_{p\text{ч}} = \varepsilon_{p\text{ч}}$ и $E_{pa} = \varepsilon_{pa}$, т. е. спектры элементарных возбуждений в нормальном и сверхпроводящем состояниях совпадают. Но энергия в нормальном состоянии отсчитывается от уровня Ферми. Поэтому уровень энергии основного состояния попарно-коррелированной системы квазичастиц совпадает с уровнем Ферми металла в основном состоянии.

Из рис. 7.5.2, *а* видно, что для того, чтобы разорвать пару нужно две составляющие её квазичастицы перевести в низшее возможное состояние в квазинепрерывном спектре элементарных возбуждений, т. е. затратить энергию $2\Delta_0$. Эта энергия и определяет *энергию связи квазичастиц в паре*.

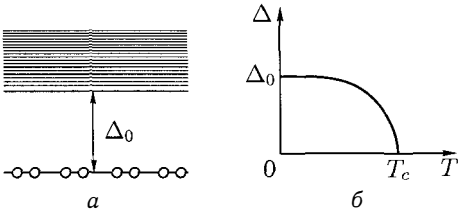


Рис. 7.5.2. Возбуждённое состояние квазичастиц отделено от основного состояния в сверхпроводнике щелью Δ_0 (*а*). Зависимость $\Delta(T)$ (*б*)

Таким образом, в спектре сверхпроводника вблизи уровня Ферми возникает энергетическая щель. Зависимость ширины щели Δ от температуры приведена на рис. 7.5.2, *б*. Её величина определяет критическую температуру T_c перехода в сверхпроводящее состояние. В теории БКШ отношение $2\Delta_0/k_B T_c = 3{,}52$. Величина сверхпроводящей щели, а, следовательно, и величина T_c определяются величиной матричного элемента V и частотой рассеяния пар из заполненных состояний $(\mathbf{p}\uparrow, -\mathbf{p}\downarrow)$ в свободные $(\mathbf{p}'\uparrow, -\mathbf{p}'\downarrow)$-состояния.

При повышении температуры, когда энергия теплового движения электронов $k_B T$ становится порядка $2\Delta_0$, пары начинают распадаться и образуются одночастичные элементарные возбуждения, заполняющие свободные состояния p' или $-p'$. Уменьшение числа парных свободных состояний, в которые возможно рассеяние, приводит к уменьшению частоты рассеяния и, соответственно, энергии связи 2Δ и ширины щели в спектре, которые теперь становятся функцией температуры. При повышении температуры щель уменьшается. Уменьшение щели увеличивает вероятность распада пар и роста числа элементарных возбуждений, что ещё сильнее уменьшает энергию связи пар. В результате при увеличении температуры щель уменьшается с увеличивающейся скоростью и при $T = T_c$ захлопывается (см. рис. 7.5.2, *б*).

7.5.2. Закон дисперсии «частица»- и «античаститца»-подобных возбуждений в сверхпроводниках. Поскольку величина ε_p входит в выражение для $E_{p\text{ч}}$ и $E_{p\text{а}}$ в квадрате, то при малых отклонениях импульса от значения p_F оба выражения для энергии «частица»-подобных и «античастица»-подобных возбуждений совпадают

$$E_{p\text{ч}} = E_{p\text{а}} \approx \Delta_0 \left(1 + \frac{1}{2}\frac{v_F^2}{\Delta_0^2}\Delta p^2\right) = \Delta_0 + \frac{1}{2}\frac{v_F^2}{\Delta_0}(\Delta p)^2, \qquad (7.5.8)$$

где $\Delta p = p - p_F$ может принимать положительные и отрицательные значения.

При $p = p_F$ $(\Delta p = 0)$ энергии $E_{p\text{ч}}$ и $E_{p\text{а}}$ равны Δ_0. При увеличении или уменьшении импульса квазичастиц относительно p_F их энергии квадратично возрастают. При значениях $\Delta p \gg m\Delta/p_F$, т. е.

в области энергий $\varepsilon \gg \Delta_0$, величиной Δ_0 в выражении $E_{\text{р}} = \sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta_0^2}$ можно пренебречь и зависимости $E_{p\text{ч}} = \varepsilon_{p\text{ч}} = p^2/(2m) - p_{\text{F}}^2/(2m) \approx \approx \frac{p_{\text{F}}}{m}(p - p_{\text{F}})$ при $p > p_{\text{F}}$ для «частица»-подобных возбуждений и $E_{p\text{а}} = = \varepsilon_{p\text{а}} = p_{\text{F}}^2/(2m) - p^2/(2m) \approx \frac{p_{\text{F}}}{m}(p_{\text{F}} - p)$ при $p < p_{\text{F}}$ для «античастица»-подобных возбуждений становятся линейными.

При построении зависимостей $E_{\text{ч}}(p)$ и $E_{\text{а}}(p)$ следует иметь в виду, что «частица»-подобные возбуждения существуют только в области значений $p > p_{\text{F}} - m\Delta_0/p_{\text{F}}$, а «античастица»-подобные — при $p < p_{\text{F}} + + m\Delta_0/p_{\text{F}}$, причём вероятности обнаружить эти возбуждения описываются функциями v_p^2 и u_p^2, соответственно. Законы дисперсии этих частиц представлены на рис. 7.5.3. Толщина линий условно отражает

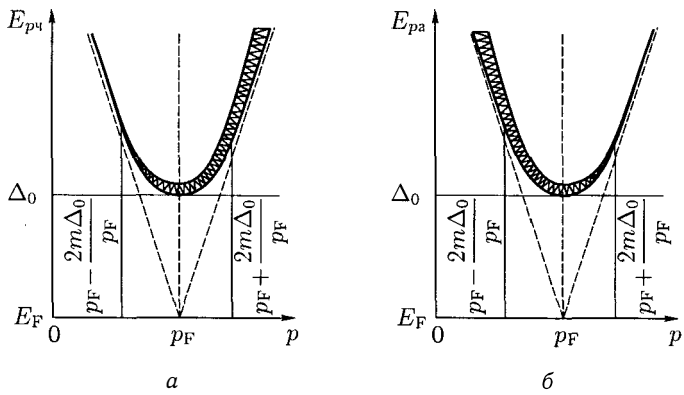


Рис. 7.5.3. Спектр элементарных возбуждений сверхпроводника, *а*) «частица»-подобных и *б*) «античастица»-подобных

вероятность обнаружить квазичастицы при данном значении импульса. При $p \gg p_{\text{F}} + m\Delta_0/p_{\text{F}}$ и $p \ll p_{\text{F}} - m\Delta_0/p_{\text{F}}$ обе вероятности равны единице.

7.5.3. Плюсоны и минусоны. Использование рассмотренных ранее «частица»-подобных и «античастица»-подобных элементарных возбуждений при описании возбуждённого состояния сверхпроводников, т. е. сверхпроводников при отличных от нуля температурах, неудобно по следующим причинам. **Во-первых**, «частица»-подобные и «античастица»-подобные возбуждения находятся в одной и той же области $\mathbf{p}$-пространства и имеют одни и те же значения импульсов p в интервале $p_{\text{F}} - m\Delta_0/p_{\text{F}} \leqslant p \leqslant p_{\text{F}} + m\Delta_0/p_{\text{F}}$. **Во-вторых**, вероятности обнаружить эти частицы в состоянии $\mathbf{p}$ зависят от величины $|\mathbf{p}|$ импульса. **В-третьих**, энергии частиц не определяются однозначно величиной их импульса. Заданному значению энергии E для каждого сорта частиц соответствуют два значения импульса (см. рис. 7.5.3).

Указанные недостатки исчезают, если классифицировать элементарные возбуждения по величине среднего статистического заряда в элементарной ячейке, соответствующей импульсу **p**. В каждом состоянии с определённой вероятностью может находиться «частица» с зарядом $-e$ и «античастица» с зарядом $+e$. Если вероятность найти в состоянии **p** «частицу» больше, чем «античастицу», то статистический заряд этого состояния будет отрицателен. Если наоборот, вероятность найти античастицу больше — то положителен. При равенстве вероятностей (при $p = p_F$) заряд равен нулю.

Например, квазичастица с импульсом p^* (см. рис. 7.5.1) имеет отрицательный заряд, так как вероятность заполнения этого состояния «частица»-подобным ($-e$) возбуждением выше, чем «античастица»-подобным ($+e$). При уменьшении p^* заряд, соответствующего этому импульсу состояния, уменьшается по абсолютной величине и при $p^* = p_F$ обращается в нуль. При $p^* < p_F$ преобладает вероятность обнаружить в данном состоянии «античастица»-подобное возбуждение, в результате чего заряд квазичастиц становится положительным. При такой классификации квазичастицам приписывается дробный заряд.

Чтобы упростить терминологию и, в то же время, подчеркнуть специфику элементарных возбуждений в сверхпроводниках, будем называть квазичастицы с переменным дробным положительным зарядом *плюсоны*, а квазичастицы с переменным дробным отрицательным зарядом — *минусоны*. В этой интерпретации все квазичастицы с импульсами $p > p_F$ являются *минусонами*, а квазичастицы с импульсами $p^* < p_F$ — *плюсонами*, как показано на рис. 7.5.4.

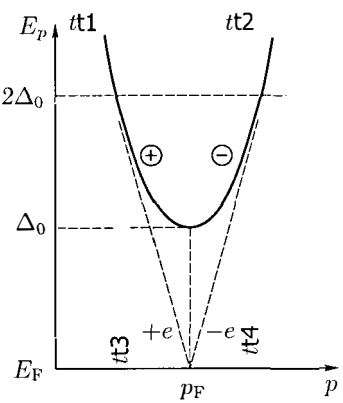


Рис. 7.5.4. Закон дисперсии плюсонов и минусонов

Рассмотрим, как преобразуется закон дисперсии плюсонов и минусонов при уменьшении Δ_0 (при $T = 0$). Как указывалось ранее распределение частиц по импульсам в основном состоянии сверхпроводника размыто на величину $2\Delta_0$. При уменьшении Δ_0 (уменьшении T_c) величина размытия уменьшается. При обращении Δ_0 в нуль величина размытия также обращается в нуль, и закон дисперсии элементарных возбуждений становится линейным как у нормальных металлов.

Таким образом, при $\Delta_0 \to 0$ плюсоны и минусоны преобразуются в «частицы» и «античастицы» с линейным законом дисперсии, соответствующим распределению электронов в **p**-пространстве при $T = 0$. Физически это означает, что у нормальных металлов энергия экранированного кулоновского отталкивания превышает глубину образующихся в результате поляризации решётки потенциальных ям, в результате

чего связанные парные электронные состояния не образуются и спектр остаётся одночастичным до самых низких температур.

7.5.4. Плотность состояний плюсонов и минусонов. У нормальных металлов плотность состояний $N(\varepsilon)$ элементарных возбуждений по определению есть

$$N(\varepsilon) = \frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon}. \tag{7.5.9}$$

Здесь dN — число разрешённых состояний в интервале энергии от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$. По аналогии *спектральная плотность плюсонов и минусонов*

$$\rho(E) = \frac{dN(E)}{dE}. \tag{7.5.10}$$

Перепишем эту формулу в виде

$$\rho(E) = \frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon}\left(\frac{d\varepsilon}{dE}\right)^{-1}. \tag{7.5.11}$$

Так как $\varepsilon = \sqrt{E^2 - \Delta_0^2}$, получаем

$$\rho(E) = N(\varepsilon)\frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta_0^2}}. \tag{7.5.12}$$

Для минусонов

$$E = E_{\text{м}} = \sqrt{\varepsilon_{\text{ч}}^2 - \Delta_0^2}, \quad \varepsilon_{\text{ч}} = \frac{p^2}{2m} - \frac{p_{\text{F}}^2}{2m}.$$

Для плюсонов

$$E = E_{\text{п}} = \sqrt{\varepsilon_{\text{а}}^2 - \Delta_0^2}, \quad \varepsilon_a = \frac{p_{\text{F}}^2}{2m} - \frac{p^2}{2m}.$$

Ещё раз подчеркнём, что в распределении квазичастиц по импульсам в основном состоянии сверхпроводника щели нет. Значения импульсов в области размытия функции $\mathbf{v}_{\text{p}}^2(p)$ (см. рис. 7.3.1, 7.5.1) изменяются непрерывным образом. При этом значениям импульсов $p > p_{\text{F}}$ соответствуют минусоны, а значениям $p < p_{\text{F}}$ — плюсоны.

Энергетическая щель появляется в распределении квазичастиц по энергии. Рассмотрим как изменяется функция плотности состояний $N(\varepsilon)$ у металлов при переходе их в сверхпроводящее состояние. Пусть $T = 0$. Зависимость $N(\varepsilon)$ представлена на рис. 7.5.5. Энергия ε отсчитывается от нуля. Заштрихованные области заполнены электронами. Заполненные и свободные состояния разделяет резкая граница (см. рис. 7.5.5, *а*).

В сверхпроводящем состоянии граница распределения Ферми размыта на величину $2m\Delta_0/p_{\text{F}}$ по импульсу. Такому размытию соответствует размытие по кинетической энергии на величину $2\Delta_0$. Соответствующее распределение электронов *без учёта* потенциальной энергии взаимодействия изображено на рис. 7.5.5, *б*.

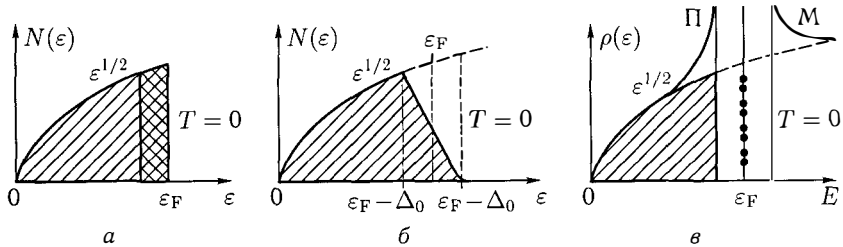


Рис. 7.5.5. Изменение функции плотности состояний $N(\varepsilon)$ и $\rho(\varepsilon)$ у металлов при переходе в сверхпроводящее состояние

В результате электрон-фононного взаимодействия все электроны, находящиеся в области размытия распределения Ферми, объединяются в пары с равными и противоположно направленными импульсами $(\mathbf{p}\uparrow, -\mathbf{p}\downarrow)$. Импульс центра масс у всех пар равен нулю, однако кинетическая энергия электронов в парах, отсчитанная от уровня Ферми, у различных пар различается и варьируется в пределах от нуля до $2\Delta_0$. В теории БКШ потенциальная энергия связи у всех пар независимо от величины импульсов образующих их электронов при $T = 0$ равна $2\Delta_0$.

Если рассматривать каждую пару как некоторое виртуальное образование с нулевым спином, импульсом равным нулю и нулевой кинетической энергией, а кинетическую энергию образующих пары электронов и потенциальную энергию их взаимодействия считать внутренней энергией пар, то такие пары при $T = 0$ сконденсируются в низшем энергетическом состоянии, совпадающем с уровнем Ферми (см. рис. 7.5.5, *в*).

Из сравнения рис. 7.5.5, *а* и 7.5.5, *в* видно, что при образовании пар и их конденсации на уровне Ферми кинетическая энергия электронов (по сравнению с энергией в нормальном состоянии) увеличивается на величину $(\Delta_0/2)N(\varepsilon)\Delta_0$. Здесь $\Delta_0/2$ — средняя кинетическая энергия электронов в полосе с двойной штриховкой на рис. 7.5.5, *а*, отсчитанная от ε_F, $N(\varepsilon)\Delta_0$ — число электронов в этой полосе. Однако при этом происходит выигрыш в потенциальной энергии взаимодействия. Возникающая при образовании пар потенциальная энергия равна числу пар, умноженному на их энергию связи:

$$-N(\varepsilon_F)\Delta_0\frac{2\Delta_0}{2} = -N(\varepsilon_F)\Delta_0^2.$$

Таким образом, энергия основного состояния сверхпроводника равна

$$-N(\varepsilon_F)\Delta_0^2 + \frac{1}{2}N(\varepsilon_F)\Delta_0^2 = -\frac{1}{2}N(\varepsilon_F)\Delta_0^2.$$

Именно на эту величину изменяется свободная энергия металла при переходе его в сверхпроводящее состояние.

Построим теперь функцию плотности состояний для элементарных возбуждений. Начнём с минусонов. Минусонам соответствует правая

ветвь на кривой $E_p(p)$ рис. 7.5.4. Плотность состояний минусонов

$$\rho_{\text{м}}(E_{\text{м}}) = N(0)\frac{E_{\text{м}}}{\sqrt{E_{\text{м}}^2 - \Delta_0^2}}. \tag{7.5.13}$$

При $E_{\text{м}} \gg \Delta_0$, $\rho_{\text{м}}(E_{\text{м}}) = N(0)$, где $N(0) \equiv N(E_{\text{F}})$. При уменьшении $E_{\text{м}}$, т.е. при движении по правой ветви закона дисперсии сверху вниз, плотность состояний минусонов увеличивается и при $E_{\text{м}} = \Delta_0$ обращается в бесконечность на правой границе энергетической щели. Эта ветвь на рис. 7.5.5, *в* обозначена буквой «М».

У плюсонов плотность состояний равна

$$\rho_{\text{п}}(E_{\text{п}}) = N(0)\frac{E_{\text{п}}}{\sqrt{E_{\text{п}}^2 - \Delta_0^2}}. \tag{7.5.14}$$

При $E_{\text{п}} \gg \Delta_0$ она совпадает с плотностью состояний нормальных электронов на уровне Ферми $N(0)$. При движении по левой ветви кривой на рис. 7.5.4 слева вниз $E_{\text{п}}$ уменьшается, плотность состояний плюсонов возрастает и обращается в бесконечность на левой границе энергетической щели. Эта ветвь на рис. 7.5.5, *в* обозначена буквой «П».

Подчеркнём, что полученные кривые $\rho(E)$ (см. (7.5.13) и (7.5.14)) относятся только к плюсонам (грубо говоря к распределению «пустых» состояний, образующихся ниже левой границы энергетической щели) и минусонам, частицам, появляющимся выше правой границы щели. Так как при $T = 0$ элементарных возбуждений нет, то состояния нормальных электронов, расположенных левее щели, остаются неизменными (заштрихованная область на рис. 7.5.5, *в*).

Возбуждённое состояние сверхпроводника. При $T \neq 0$ элементарные возбуждения появляются в результате двух процессов: активационных перебросов электронов через энергетическую щель (как в прямозонных полупроводниках) и распада пар на уровне Ферми. При переброс через щель возникают минусоны справа от щели и плюсоны слева. Их концентрации равны. При распаде пар оба электрона переходят в состояние правее щели, в результате чего при распаде одной пары образуются два минусона. Но при этом уменьшается ширина щели, так как число спаренных электронов равно $N(0)\Delta$. Так как центр щели всегда совпадает с уровнем Ферми, то при распаде пар правая и левая границы щели смещаются симметрично в направлении к уровню Ферми. Каждой температуре соответствует определённое значение щели $\Delta(T)$. Поэтому при распаде пар образующиеся электроны распределяются так, чтобы положение уровня Ферми осталось неизменным. В равновесных условиях концентрации плюсонов и минусонов равны.

При $T \neq 0$ в полученных выражениях для плотности состояний минусонов (7.5.13) и плюсонов (7.5.14) следует заменить Δ_0 на $\Delta(T)$. Эти выражения определяют характер распределения образующихся плюсонов и минусонов слева и справа от энергетической щели. Характер распределения плюсонов и минусонов можно изобразить двумя

способами. Если исходить из характера распределения электронов при $T = 0$, то при конечной температуре распределение будет иметь вид, представленный на рис. 7.5.6, *а*. Плюсоны и минусоны распределяются

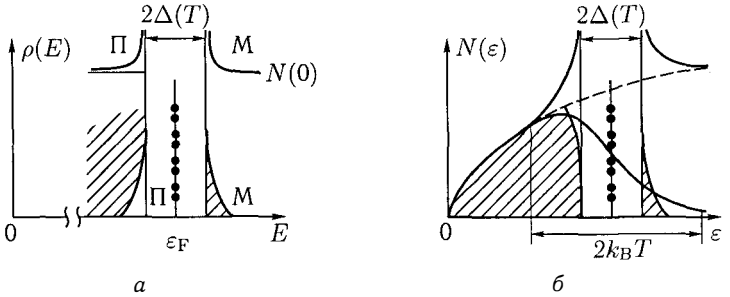


Рис. 7.5.6. *а*) Схематический вид спектральной плотности состояний плюсонов (п) и минусонов (м) при ненулевой температуре; *б*) плотность состояний электронов в сверхпроводнике при ненулевой температуре

с учётом возрастающей плотности состояний при приближении к границам щели.

Но можно исходить и из функции распределения плотности состояний нормальных металлов при $T \neq 0$, изображённой на рис. 7.5.6, *б*. При $T \neq 0$ граница заполненных состояний размыта на величину $\approx 2k_{\text{B}}T$. При переходе в сверхпроводящее состояние образуется энергетическая щель $2\Delta(T)$. Электроны, расположенные в области щели, объединяются в пары и конденсируются на уровне Ферми. Одновременно изменяются законы дисперсии электронов, расположенных правее щели (на рис. 7.5.6, *а*) и свободных состояний, расположенных левее щели. Частицы справа превращаются в минусоны, а свободные состояния слева — в плюсоны. До появления щели плотности состояний этих частиц в области вблизи ε_{F} были постоянными и равны $N(0)$. Теперь их плотности состояний увеличиваются при приближении к границам щели. В результате огибающие распределения этих частиц становятся более крутыми и менее растянутыми по энергии.

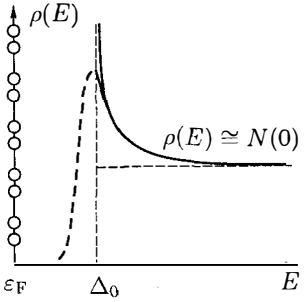


Рис. 7.5.7. Спектральная плотность элементарных возбуждений в сверхпроводнике

При $E \gg \Delta_0$ плотности состояний квазичастиц в нормальном и сверхпроводящем состоянии совпадают. При $E \to \Delta_0$ $\rho(E)$ возрастает и при $\varepsilon = \Delta_0$ обращается в бесконечность. Зависимость $\rho(E)$ иллюстрируется рис. 7.5.7.

Обращение $\rho(\varepsilon)$ в бесконечность при $E = \Delta_0$ является следствием отсутствия взаимодействий в системе элементарных

возбуждений. При учёте конечного времени жизни квазичастиц τ и связанной с ним неопределённости энергии $\Delta E \sim \hbar/\tau$, острый пик плотности состояний размывается, так что в действительности функция $\rho(\varepsilon)$ имеет только максимум вблизи значения энергии $E = \Delta_0$ (пунктирная линия на рис. 7.5.7).

7.5.5. Время жизни квазичастиц. В предыдущей главе было показано, что время жизни τ элементарных возбуждений типа «частица» и «античастица» в металлах обратно-пропорционально вероятности W рассеяния квазичастиц. Вероятность W определяется произведением числа заполненных и свободных состояний и постоянной γ взаимодействия квазичастиц, определяющей время τ установления статистического равновесия в системе

$$\tau \sim \frac{1}{W} \sim \frac{1}{\gamma^2(p-p_{\mathrm{F}})^2} \sim \frac{1}{\gamma^2\varepsilon^2(p)}. \tag{7.5.15}$$

При этом неопределённость энергии квазичастиц $\Delta\varepsilon \sim \hbar/\tau \sim \sim \hbar\gamma^2\varepsilon^2(p)$ у металлов оказывается существенно меньше их энергии $\varepsilon(p)$ во всей области температур, вплоть до температуры плавления T_m.

Для элементарных возбуждений в сверхпроводниках неопределённость энергии невелика, т. е. соотношение $\hbar\gamma^2E^2(p) < E(p)$ выполняется лучше, чем для «частиц» и «античастиц», так как, во-первых, область размытия распределения $v_p^2(p) \sim 2\Delta_0$ много меньше $k_{\mathrm{B}}T_m$, а, во-вторых, часть состояний в области размытия при $T < T_{\mathrm{c}}$ (T_{c} — температура сверхпроводящего перехода) занята коррелированными парными состояниями. В результате вероятность рассеяния элементарных возбуждений меньше, чем квазичастиц в нормальных металлах, так что элементарные возбуждения в сверхпроводниках являются хорошо определёнными квазичастицами.

Таким образом, в сверхпроводящем состоянии система коллективизированных электронов разделяется на три группы.

1. Электроны с энергией $\varepsilon < \varepsilon_{\mathrm{F}} - \Delta(T)$. Состояния электронов в этой группе в равновесии не изменяются при переходе металла в сверхпроводящее состояние. Концентрация таких электронов составляет более 99% концентрации всех коллективизированных электронов n_0.

2. Электроны, расположенные в энергетическом интервале $\varepsilon_{\mathrm{F}} - - \Delta(T) < \varepsilon < \varepsilon_{\mathrm{F}} + \Delta(T)$, т. е. в интервале шириной $2\Delta(T)$ вблизи уровня Ферми. Эти электроны образуют виртуальные связанные состояния (куперовские пары), которые конденсируются на уровне Ферми. Концентрация пар равна $N(0)2\Delta(T) \sim \Delta(T)/E_{\mathrm{F}} \sim (10^{-2}\text{–}10^{-3})n_0$.

3. Одночастичные элементарные возбуждения, возникающие при $T \neq 0$.

В $\mathbf{p}$-пространстве первой группе соответствуют состояния с импульсами $p < p_{\mathrm{F}} - m\Delta/p_{\mathrm{F}}$. Второй группе соответствуют состояния

в области размытия функции $v_p^2(p)$, т. е. для этой группы $p_F - m\Delta/p_F < p < p_F + m\Delta/p_F$. Третьей группе соответствуют состояния в той же области.

7.5.6. Заряд квазичастиц. Ранее рассматривалась ситуация при температуре $T = 0$. При $T = 0$ элементарные возбуждения появлялись на фоне полностью коррелированных (спаренных) состояний.

Пусть теперь $T \neq 0$. При $T \neq 0$ в спектре сверхпроводника кроме парных коррелированных электронов присутствуют одночастичные элементарные возбуждения. Поэтому заряд состояния с импульсом $\mathbf{p}$ определяется вероятностью нахождения в нём одночастичного возбуждения (неспаренного электрона) и электрона, принадлежащего спаренным состояниям. Вероятность заполнения квазичастицей с энергией E_p ячейки $\mathbf{p}\uparrow$ описывается формулой

$$f_p = \frac{1}{\exp\left(\dfrac{E_p}{k_B T} + 1\right)}. \tag{7.5.16}$$

При $k_B T \ll E_p = \sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta_0^2}$ возбуждения отсутствуют и $f_p \approx 0$. При $k_B T \gg E_p$ все попарно коррелированные состояния $(\mathbf{p}, -\mathbf{p})$ разорваны (одно из состояний заполнено, другое свободно), так что в одном из них всегда находится квазичастица и $f_p \approx 1/2$.

При конечной температуре для того, чтобы квазичастица могла заполнить состояние $\mathbf{p}$, последнее не должно быть заполнено одним из попарно коррелированных электронов. Вероятность этого — u_p^2. Полная вероятность обнаружить квазичастицу в состоянии $\mathbf{p}$ есть $f_p u_p^2$. Учтём теперь, что это же состояние может быть заполнено одним из спаренных электронов. Вероятность этого события равна произведению вероятности $(1 - f_p)$ того, что в этом состоянии нет элементарного возбуждения и вероятности v_p^2 заполнения состояний $(\mathbf{p}, -\mathbf{p})$ спаренными электронами: $(1 - f_p)v_p^2$.

Полный заряд, находящийся в ячейке (состоянии) с импульсом $\mathbf{p}\uparrow$, равен

$$q_p = -e\left[f_p u_p^2 + (1 - f_p)v_p^2\right] = -e\left[v_p^2 - 2v_p^2 f_p + f_p\right]. \tag{7.5.17}$$

Посмотрим теперь, как изменится заряд, соответствующий ячейке $\mathbf{p}$, при изменении вероятности δf_p её заполнения неспаренным электроном и вероятности v_p^2 её заполнения одним из электронов пары $(\mathbf{p}, -\mathbf{p})$:

$$\delta q_p = -e\left[\delta v_p^2 - 2\delta v_p^2 f_p - 2v_p^2 \delta f_p + \delta f_p\right] =$$
$$= -e\left[(u_p^2 - v_p^2)\delta f_p + (1 - 2f_p)\delta v_p^2\right]. \tag{7.5.18}$$

В этом выражении величина $-e(u_p^2 - v_p^2)$ играет роль эффективного заряда одночастичного возбуждения, а $-e(1 - 2f_p)$ — заряда, принад-

лежащего спаренным электронам. Функция f_p определяет вероятность заполнения состояния $\mathbf{p}$ или $-\mathbf{p}$ (обе вероятности, очевидно, равны) одночастичным возбуждением. Вероятность того, что хотя бы одно состояние $\mathbf{p}$ или $-\mathbf{p}$ занято одночастичным возбуждением, равно $2f_p$. Вероятность того, что оба состояния свободны от одночастичных возбуждений, равна $(1-2f_p)$. Таким образом, физический смысл второго слагаемого в (7.5.18) — изменение эффективного заряда спаренных электронов в ячейках $\mathbf{p}$ и $-\mathbf{p}$. Соответственно, эффективный заряд спаренных электронов в этих ячейках равен $-e(1-2f_p)$.

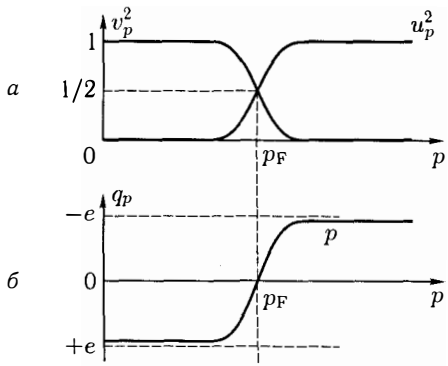


Рис. 7.5.8. Зависимости функции $v_p^2(p)$, $u_p^2(p)$ (*а*) и заряда q_p (*б*) квазичастиц от импульса p

Построим теперь зависимость эффективного заряда q_p одночастичного возбуждения от величины его импульса

$$q_p = -[u_p^2 - v_p^2]. \qquad (7.5.19)$$

Зависимости v_p^2 и u_p^2 от p приведены на рис. 7.5.8, *а*. Зависимость q_p от p приведена на рис. 7.5.8, *б*. При $p \gg p_F$, $v_p^2 \approx 0$ и $u_p^2 \approx 1$, а заряд $q_p \approx -e$. При $p \ll p_F$ наоборот, $v_p^2 \approx 1$ и $u_p^2 \approx 0$, а заряд $q_p \approx +e$. При $p = p_F$, $v_p^2 = 1/2$ и $u_p^2 = 1/2$, так что заряд $q_p = 0$.

7.5.7. Время релаксации заряда плюсонов и минусонов. Время релаксации заряда τ_q определяется временем установления равновесного заряда в системе квазичастиц после выведения её из состояния равновесия. При возбуждении системы значения зарядов квазичастиц становятся отличными от их равновесных значений. Поэтому для установления равновесия необходим механизм, позволяющий квазичастицам изменять величину заряда.

В нормальных металлах заряд элементарных возбуждений типа «частица» и «античастица» постоянен и не изменяется в результате рассеяния электронов на фононах, которое приводит только к установлению термодинамически равновесного распределения квазичастиц по энергетическим состояниям. Поскольку энергия термически возбуждённых «частиц» и «античастиц» является величиной порядка $k_B T$, т. е. порядка средней энергии возбуждённых при температуре T фононов, то каждый единичный акт взаимодействия «частиц» или «античастиц» с фононами приводит к обмену энергией порядка энергии теплового движения «частиц» или «античастиц» и является актом рассеяния. А так как число фононов в трёхмерных кристаллах при низких температурах пропорционально T^3, то вероятность W_ε рассеяния квази-

частиц тоже пропорциональна T^3. Время релаксации (установления термодинамического равновесия в системе квазичастицы-фононы) $\tau_\varepsilon \sim \sim 1/W_\varepsilon \sim T^{-3}$.

При установлении зарядового равновесия в сверхпроводниках ситуация отличается. В этом процессе не каждое электрон-фононное взаимодействие приводит к изменению заряда квазичастиц. Электрон-фононное рассеяние квазичастиц с энергией большей $2\Delta_0$ (см. рис. 7.5.4) не приводит к изменению их заряда(так же как у металлов в нормальном состоянии), если после рассеяния их энергия не становится меньше $2\Delta_0$. Поэтому такие столкновения квазичастиц с фотонами не вносят вклад в процесс установления зарядового равновесия.

Для установления зарядового равновесия существенно лишь рассеяние квазичастиц в области энергий $\Delta \leqslant E \leqslant 2\Delta$, где заряд квазичастиц зависит от величины их импульса, так что изменение величины импульса квазичастицы приводит к изменению величины её заряда. Доля таких квазичастиц составляет $\Delta/k_\mathrm{B}T$ от общего числа элементарных возбуждений при температуре T. Рассмотрим область температур вблизи критической температуры T_c перехода в сверхпроводящее состояние. Энергия связи пар 2Δ (как указывалось ранее) уменьшается при повышении температуры от значения $2\Delta_0$ при $T = 0$ до нуля при $T = T_\mathrm{c}$ (см. рис. 7.5.2, *б*). При температурах T, немного меньших T_c, величина $\Delta(T)$ много меньше тепловой энергии квазичастиц $k_\mathrm{B}T$. Поэтому частота рассеяния τ_q^{-1} квазичастиц, приводящая к релаксации заряда, в области температур вблизи T_c будет много меньше частоты рассеяния τ_E^{-1}, приводящей к релаксации энергии квазичастиц. Величины τ_q^{-1} и τ_E^{-1} связаны соотношением

$$\frac{\tau_q^{-1}}{\tau_E^{-1}} \sim \frac{\Delta(T)}{k_\mathrm{B}T}, \quad \text{откуда} \quad \tau_q \sim \tau_E \frac{k_\mathrm{B}T}{\Delta(T)}. \tag{7.5.20}$$

Видно, что время релаксации τ_q растёт при $T \to T_\mathrm{c}$ ($\Delta(T) \to 0$) и, вообще говоря, расходится при $T = T_\mathrm{c}$, причём всегда $\tau_q > \tau_E$. Времена τ_E обычно имеют порядок 10^{-11} секунды, времена τ_q вблизи T_c приблизительно на порядок больше.

7.5.8. Скорость квазичастиц. Скорость движения квазичастиц в реальном пространстве (групповая скорость) определяется их законом дисперсии $E_p = E_p(p)$:

$$\mathbf{v} = \frac{dE_p}{d\mathbf{p}} = \frac{1}{\hbar}\frac{dE_p}{d\mathbf{k}}. \tag{7.5.21}$$

Напомним, что $E_p = \sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta^2}$, $\varepsilon_p = p^2/(2m) - p_\mathrm{F}^2/(2m)$. Дифференцируя (7.5.21) по $\mathbf{p}$, находим для минусонов ($|\mathbf{p}| > |\mathbf{p}_\mathrm{F}|$)

$$v_\mathrm{м} \approx \frac{\varepsilon_p p}{m}\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta^2}} \tag{7.5.22}$$

и плюсонов

$$v_{\text{п}} \approx -\frac{|\varepsilon_p| p}{m} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta^2}}. \tag{7.5.23}$$

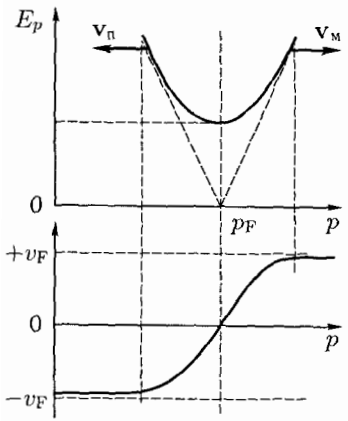


Рис. 7.5.9. Зависимости от импульса p скоростей плюсонов $v_{\text{п}}$ и минусонов $v_{\text{м}}$

При $|\varepsilon_p| \gg \Delta$, скорости квазицастиц равны $\approx v_{\text{F}}$ и $\approx -v_{\text{F}}$, соответственно.

При $\varepsilon_p = 0$, т.е. при $p = p_{\text{F}}$, скорость квазичастиц равна нулю. Зависимость скорости плюсонов и минусонов от значения их импульса изображена на рис. 7.5.9. Таким образом, если двигаться по кривой закона дисперсии справа налево, то скорость минусонов монотонно уменьшается от значения v_{F} до нуля при $p = p_{\text{F}}$. Одновременно уменьшается заряд квазичастицы (см. рис. 7.5.8 и 7.5.9).

При $p = p_{\text{F}}$ заряд квазичастицы (минусона) обращается в нуль. Затем скорость и заряд квазичастиц изменяют знак и возрастают до значений $-v_{\text{F}}$ и $+e$ соответственно.

7.5.9. Эффективная масса квазичастиц. Эффективная масса квазичастицы, определяющая её кинетику, является второй производной энергии квазичастицы $E_p = \sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta^2}$, где $\varepsilon_p = p^2/(2m) - p_{\text{F}}^2/(2m)$, по её импульсу в степени -1. Так как

$$\frac{\partial E_p}{\partial p} = \frac{\varepsilon_p v_{\text{F}}}{(\varepsilon_p^2 + \Delta^2)^{1/2}}, \tag{7.5.24}$$

то

$$m^* \approx \frac{(\varepsilon_p^2 + \Delta^2)^{3/2}}{(v_{\text{F}}\Delta)^2} = \frac{2m^2\Delta}{3p^2 - p_{\text{F}}^2}. \tag{7.5.25}$$

При $p = p_{\text{F}}$ величина

$$m^* \approx \frac{m^2\Delta}{p_{\text{F}}^2} = \frac{\Delta}{v_{\text{F}}^2}. \tag{7.5.26}$$

Эффективная масса квазичастиц вблизи минимума пропорциональна ширине энергетической щели и, соответственно, энергии связи пар.

Поскольку Δ зависит от температуры, эффективная масса квазичастиц также зависит от температуры. При понижении температуры она возрастает и уменьшается при её повышении.

Обратим внимание, что кривая $E_p(p)$ несимметрична относительно $p = p_{\text{F}}$. При увеличении импульса в области значений $p > p_{\text{F}}$ энергия E_p неограниченно возрастает, а при уменьшении p при $p < p_{\text{F}}$ величина E_p стремится к постоянному пределу, равному ε_{F} при $p = 0$.

Ассиметрия функции $E_p(p)$ при малых отклонениях p от значения p_F мала по сравнению с значениями энергии E_p, так что, рассматривая энергии плюсонов и минусонов, этой ассиметрией можно пренебречь. Однако ассиметрия функции $E_p(p)$ вносит столь значительный вклад во вторую производную E_p по p, что он качественно проявляется даже в области малых отклонений p от p_F. Из формулы (7.5.25) следует, что эффективная масса минусонов (при $p > p_F$) уменьшается при движении по кривой $E_p(p)$ от минимума вправо, а плюсонов при движении по кривой $E_p(p)$ от минимума влево — наоборот увеличивается.

Следует, конечно, иметь в виду, что поскольку абсолютные значения изменения импульса квазичастиц $|\Delta p| = |p - p_F|$ не превышают $|\Delta p| \leqslant m\Delta/p_F$, знаменатель формулы (7.5.25) $3p^2 - p_F^2 \approx 2p_F^2(1 + 3\Delta p/p_F)$ изменяется всего на несколько процентов. Соответственно различие m^* у плюсонов и минусонов и изменение m^* при изменении импульса квазичастиц малы, так что можно считать, в первом приближении, что эффективные массы плюсонов и минусонов равны и практически не зависят от импульса.

§ 7.6. Элементарные возбуждения и свойства сверхпроводников

Элементарные возбуждения в сверхпроводниках играют такую же роль как фермиевские электроны в нормальных металлах, находящиеся в области размытия распределения Ферми, где имеются заполненные и свободные состояния. Поэтому такие эффекты как поглощение ультразвука, электронная теплоёмкость, время продольной релаксации ядерных спинов, электронная теплопроводность в сверхпроводниках определяются только концентрацией и законом дисперсии элементарных возбуждений.

7.6.1. Поглощение ультразвука в сверхпроводниках. При рассмотрении механизма поглощения звука в металлах надо иметь ввиду, что металл электрически нейтрален. Экранировка положительно заряженных ионов осуществляется всей системой коллективизированных электронов. Продольная звуковая волна создаёт области сжатия и разряжения кристаллической решётки. Поскольку скорость фермиевских электронов порядка скорости Ферми $v_F \approx 10^6$ м/с, а скорость смещения узлов решётки порядка скорости звука $v_{зв} \approx 10^3$ м/с, фермиевские электроны адиабатически смещаются вместе с ионами так, что условие электронейтральности в любой момент времени сохраняется. При перемещении электроны неупруго рассеиваются на фононах и энергия звуковой волны передаётся решётке, превращаясь в тепло. Это электронный механизм диссипации звуковых волн в проводящих средах. Рассеиваться на фононах могут только электроны, расположенные непосредственно вблизи поверхности Ферми. В нормальных металлах это фермиевские электроны. В сверхпроводниках при $T =$

$= 0$ экранировка избыточного положительного заряда в области сжатия решётки осуществляется сверхпроводящим током, так что передачи энергии от волны к решётке практически не происходит. Электронный канал поглощения не приводит к диссипации энергии звуковой волны. При повышении температуры вблизи поверхности Ферми появляются элементарные возбуждения, которые, как и фермиевские электроны в нормальных металлах, рассеиваются на фононах, что приводит к диссипации энергии. Величина затухания волны пропорциональна числу элементарных возбуждений. Поэтому температурная зависимость коэффициента поглощения α волны описывает зависимость концентрации элементарных возбуждений (квазичастиц) в сверхпроводниках от температуры (рис. 7.6.1).

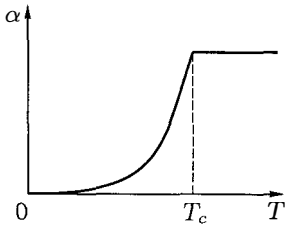


Рис. 7.6.1. Качественная зависимость коэффициента поглощения α звуковой волны от температуры

При $T = T_c$ концентрация элементарных возбуждений в сверхпроводниках равна концентрации элементарных возбуждений при этой температуре в нормальном состоянии, а не общей концентрации коллективизированных электронов.

7.6.2. Электронная теплоёмкость. *Электронная теплоёмкость* в нормальных металлах, как известно, определяется только электронами, находящимися в области теплового размытия ($\sim 2k_BT$) распределения Ферми, ибо электроны внутри поверхности Ферми не могут взаимодействовать с фононами, так как энергия последних не превышает k_BT. Электронная теплоёмкость пропорциональна первой степени температуры (см. (6.15.2)).

В сверхпроводниках в тепловом равновесии с решёткой находятся только элементарные возбуждения. Их концентрация $n(T)$ экспоненциально зависит от температуры с энергией активации $\sim\Delta(T)$. Средняя тепловая энергия элементарных возбуждений составляет $\sim n(T)k_BT$. Вклад элементарных возбуждений в теплоёмкость

$$C \approx \frac{\partial(n(T)k_BT)}{\partial T} \approx n(T)k_B + k_BT\frac{\partial n(T)}{\partial T}. \qquad (7.6.1)$$

Таким образом, электронная теплоёмкость сверхпроводников, в первом приближении, экпоненциально быстро убывает при понижении температуры ниже критической T_c, хотя зависимость C от T не описывается во всей области температур ниже T_c одной экспонентой.

7.6.3. Электронная теплопроводность. Вклад электронной составляющей в теплопроводность для газа слабо взаимодействующих частиц описывается формулой

$$\eta_e = \frac{1}{3}c_e v_e l_e, \qquad (7.6.2)$$

где η_e — электронный коэффициент теплопроводности, c_e — электронная теплоёмкость, l_e — средняя длина свободного пробега электронов. В нормальных металлах $c_e \sim T$ (см. § 6.15), $v_e = v_F$, $l_e = v_F\tau_e$. Время релаксации $\tau_e \sim 1/w_e$, w_e — вероятность рассеяния электрона. Под процессами рассеяния понимаются процессы, при которых электрон теряет добавочную тепловую энергию $\sim k_B T$.

Ограничимся рассмотрением только процессов рассеяния электронов на фононах. Каждое взаимодействие электрон–фонон вызывает рассеяние, так как тепловая энергия электронов и фононов одинакова и составляет величину $\sim k_B T$. Поэтому вероятность рассеяния w_e при низких температурах пропорциональна числу акустических фононов, зависящему от температуры как T^3 (см. гл. 5). Итак, $c_e \sim T$, $v_e \sim \sim v_F$, $l_e \sim 1/T^3$ и $\eta_e \sim T(1/T^3) = 1/T^2$. Учтём теперь, что в области достаточно низких температур, когда величина l_e становится сравнима с размерами образца, она перестаёт зависеть от температуры и теплопроводность линейно убывает при $T \to 0$ в результате изменения электронной теплоёмкости (сплошная линия на рис. 7.6.2).

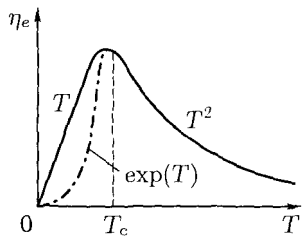


Рис. 7.6.2. Качественная зависимость коэффициента электронной теплопроводности η_e от температуры

В сверхпроводящем состоянии переносить тепловую энергию могут только элементарные возбуждения. Теплоёмкость элементарных возбуждений описывается формулой (7.6.1). Скорость элементарных возбуждений в интервале энергий $2\Delta(E)$ изменяется от нуля до v_F и не зависит от температуры. Для оценки будем считать, что среднее значение скорости элементарных возбуждений $v \sim v_F$. Длина свободного пробега l элементарных возбуждений, так же как фермиевских электронов в нормальных металлах, пропорциональна $1/T^3$. Тогда теплопроводность η элементарных возбуждений

$$\eta \approx \left[n(T)k_B + k_B T\frac{\partial n(T)}{\partial T}\right]\frac{1}{T^3}. \qquad (7.6.3)$$

В области температур, где l не зависит от температуры, зависимость $\eta(T)$ становится экспоненциальной (штрих-пунктирная линия на рис. 7.6.2).

7.6.4. Релаксация ядерных спинов. Рассмотрим систему ядерных спинов. В сильном магнитном поле ядерные магнитные моменты выстраиваются вдоль поля. При выключении поля система спинов разупорядочивается. Скорость этого процесса определяется временем продольной релаксации ядерных спинов. Обозначим это время τ_1. Основным механизмом продольной релаксации в нормальных металлах является взаимодействие спинов ядер со спинами коллективизированных

электронов (рис. 7.6.3). Спин ядра взаимодействует со спином электрона, имеющим противоположную ориентацию. При этом спин ядра и спин электрона изменяют свою ориентацию.

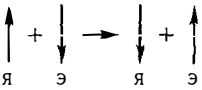


Рис. 7.6.3. Взаимодействие спинов ядер и спинов электронов

Время продольной релаксации обратно пропорционально вероятности таких процессов: $\tau_1 \sim \sim 1/w_1$. Рассеиваться могут только электроны, расположенные в области размытия ($\sim 2k_\mathrm{B}T$) распределения Ферми. Поскольку каждый акт рассеяния происходит без изменения энергии, величина w_1 определяется произведением плотности заполненных электронных состояний со спином вниз, плотности свободных состояний со спином вверх, в которые могут перейти электроны после взаимодействия со спином ядра, и ширины энергетического интервала $2k_\mathrm{B}T$:

$$w_1 \sim N(0)N(0)2k_\mathrm{B}T = 2k_\mathrm{B}N(0)^2T. \tag{7.6.4}$$

Соответственно

$$\tau_1 \approx \frac{1}{2N(0)^2k_\mathrm{B}T}, \tag{7.6.5}$$

где $N(0)$ плотность состояний на уровне Ферми. При понижении температуры τ_1 возрастает как $1/T$ (кривая *1* на рис. 7.6.4). Величина $N(0)k_\mathrm{B}T$ — это число электронов в области размытия распределения Ферми, а $N(0)$ — плотность их состояний. В нормальных металлах $N(0)$ — вблизи E_F можно считать постоянной величиной. Поэтому τ_1 изменяется обратно пропорционально числу электронов, на которых рассеиваются ядерные спины.

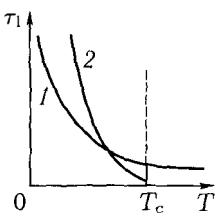


Рис. 7.6.4. Зависимость $\tau_1(T)$ в нормальных металлах (*1*) и сверхпроводниках (*2*)

В сверхпроводниках ядерные спины могут рассеиваться только на элементарных возбуждениях, так как энергия магнитного взаимодействия ядерных магнитных моментов на несколько порядков меньше энергии связи куперовских пар $2\Delta_0 \sim \sim k_\mathrm{B}T_\mathrm{c}$. В сверхпроводниках в области размытия распределения $v_p^2(p)$ находятся, как указывалось, не только элементарные возбуждения, но и попарно коррелированные связанные электроны. При температуре T_c концентрация элементарных возбуждений $n(T)$ близка к концентрации возбуждений в нормальных металлах. Ниже T_c она экспоненциально быстро убывает. Кроме того, ниже T_c закон дисперсии элементарных возбуждений изменяется и $N(0)$ следует заменить на $\rho(E)$. Поэтому формула (7.6.5) приобретает вид

$$\tau_1 \approx \frac{1}{2k_\mathrm{B}\rho(E)n(T)}. \tag{7.6.6}$$

При $E = \Delta$ плотность элементарных возбуждений в сверхпроводнике $\rho(T)$ имеет максимум (см. рис. 7.5.7), т. е. при переходе вещества

в сверхпроводящее состояние плотность элементарных возбуждений увеличивается по сравнению с плотностью в нормальном состоянии. В результате τ_1 существенно меньше по сравнению с нормальными металлами при температуре ниже T_c, а при дальнейшем понижении температуры экспоненциально возрастает (см. рис. 7.6.4, кривая *2*).

7.6.5. Сверхпроводящий ток. Остановимся более подробно на вопросе о том, как связаны концентрации элементарных возбуждений и сверхпроводящих электронов. Подчеркнём ещё раз одно важное обстоятельство. В явлениях переноса следует различать перенос заряда и перенос энергии. В сверхпроводниках энергия переносится квазичастицами с законом дисперсии $E_p = \sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta^2}$ и групповой скоростью $\partial E_p/\partial p$. Заряд переносится фермиевскими электронами массы m, с зарядом $-e$ и импульсом $\sim p_F$ со скоростью p_F/m.

Определим прежде всего, что подразумевается под понятием «сверхпроводящие электроны». Будем называть сверхпроводящими электронами электроны с плотностью n_s, которые переносят сверхпроводящий ток $J_s = n_s e v_s$. Рассмотрим массивный сверхпроводник в постоянном внешнем магнитном поле B_0. Поскольку в толще сверхпроводника магнитная индукция всегда равна нулю, по поверхности сверхпроводника в слое толщиной λ течёт экранирующий магнитное поле поверхностный ток $I_{пов}$, плотность которого определяется только напряжённостью магнитного поля и поэтому не зависит от температуры. При $B_0 = \text{const}$

$$I_{пов} = \lambda j_s. \tag{7.6.7}$$

Здесь j_s — объёмная плотность поверхностного тока. Из эксперимента следует, что глубина проникновения $\lambda(T)$ увеличивается при повышении температуры от значения λ_0 при $T = 0$ до $\lambda = \infty$ при $T = T_c$ по закону

$$\lambda(T) = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 - (T/T_c)^4}}. \tag{7.6.8}$$

Чтобы обеспечить постоянство $I_{пов}$, величина j_s также должна зависеть от температуры и изменяться как

$$j_s \sim j_{s0}\sqrt{1 - (T/T_c)^4}, \tag{7.6.9}$$

где j_{s0} — плотность сверхпроводящего тока при $T = 0$. При $T = T_c$ ток j_s обращается в нуль, т. е. при повышении температуры $\lambda(T)$ увеличивается, а плотность сверхпроводящего тока уменьшается и наоборот: $\lambda(T) \sim 1/j_s(T)$.

В общем случае токовому состоянию соответствует смещённая в пространстве импульсов поверхность Ферми на некоторую величину $\Delta\mathbf{p}$. При $\Delta\mathbf{p} = 0$ импульсы всех электронов распределены симметрично

относительно центра поверхности Ферми, суммарный импульс равен нулю и ток отсутствует. Ток, возникающий при смещении поверхности Ферми, можно описать двумя способами.

В **первой** модели (модель Друде–Лорентца) плотность тока рассматривается как направленное движение всех коллективизированных электронов n_0 со скоростью дрейфа $\mathbf{v}_Д$, связанной с изменением их импульсов $\Delta\mathbf{p}$ соотношением $\mathbf{v}_Д = \Delta\mathbf{p}/m$

$$\mathbf{j} = en_0\mathbf{v}_Д = \frac{en_0\Delta\mathbf{p}}{m}. \tag{7.6.10}$$

Во второй модели у несмещённой поверхности Ферми и смещённой поверхности Ферми выделяется центральная часть с симметричным распределением импульсов относительно центра несмещённой поверхности Ферми (точка $p = 0$, см. рис. 6.13.1). Соответствующие этой области электроны не вносят вклад в электрический ток, так как их распределение не изменилось при смещении поверхности Ферми. Ток создаётся нескомпенсированными электронами в областях *1* и *3* (см. рис. 6.13.3, *б*), движущимися с фермиевскими скоростями. В этой модели плотность тока

$$j \sim e\Delta N v_F, \tag{7.6.11}$$

где ΔN — число электронов в областях *1* и *3* или удвоенное число электронов в области *3*. Если в первом случае j определяется величиной средней дрейфовой скорости всех электронов при постоянстве их числа, то во втором случае — числом электронов ΔN при постоянстве их фермиевской скорости v_F.

В нормальных металлах концентрация электронов, переносящих ток, не зависит от температуры, и обе модели при сферической поверхности Ферми дают один и тот же результат

$$\Delta N \sim N(\varepsilon_F)\Delta\varepsilon = \frac{n_0}{\varepsilon_F}\frac{p_F\Delta p}{m} = \frac{n_0}{p_F^2/(2m)}\frac{p_F\Delta p}{m} \sim n_0\frac{\Delta p}{p_F} \sim n_0\frac{v_Д}{v_F}, \tag{7.6.12}$$

так что

$$j \sim \Delta N v_F \sim n_0 v_Д. \tag{7.6.13}$$

У сверхпроводников, как указывалось, система коллективизированных электронов разделяется на три группы: куперовские пары, элементарные возбуждения и одночастичные электронные состояния, не изменяющиеся при переходе металла в сверхпроводящее состояние. Концентрации пар и элементарных возбуждений зависят от температуры.

Плотность сверхпроводящего тока $j_s = en_s v_д$ определяется концентрацией сверхпроводящих электронов n_s и скоростью их дрейфа $v_д$ относительно кристаллической решётки.

При $T = 0$ элементарных возбуждений нет и ситуация в сверхпроводниках при условии, что $\xi \ll \lambda$, отличается от ситуации в нормальных металлах только тем, что теперь поверхность Ферми размыта

на величину $\Delta p \sim 2\Delta_0 m/p_F$. Величина смещения $\Delta\mathbf{p}$ поверхности Ферми, так же как у нормальных металлов, однозначно определяет скорость дрейфа всех электронов $v_д = \Delta p/m$, независимо от того, образуют они куперовские пары или нет. Наличие куперовских пар обеспечивает только бездиссипативность переноса тока. Поэтому при $T = 0$ сверхпроводящий ток создаётся всеми коллективизированными электронами, как в нормальном состоянии.

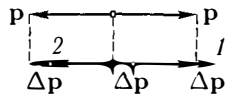


Рис. 7.6.5. Куперовская пара электронов в бестоковом состоянии с нулевым импульсом (вверху) и с добавочным импульсом $\Delta\mathbf{P}$ при переносе тока (внизу)

Обратим внимание, что поляризационный механизм притяжения электронов обеспечивает притяжение пары электронов с противоположно направленными импульсами и в том случае, когда пара имеет импульс $\Delta\mathbf{p}$, т. е. один электрон в паре имеет импульс $\mathbf{p} + \Delta\mathbf{p}$, а второй $-(\mathbf{p} - \Delta\mathbf{p})$ (рис. 7.6.5). Иногда в литературе паре приписывается импульс $2\Delta\mathbf{p}$. В действительности $2\Delta\mathbf{p}$ — импульс двух электронов в паре с массами m. Если же рассматривать пары как связанные состояния, то центр масс пары имеет импульс $\Delta\mathbf{p}$, а её приведённая масса $\mu = m/2$. При этом кинетическая энергия центра масс пары $(\Delta p)^2/2\mu$ ($\mu = m/2$ — приведённая масса пары) намного меньше величины разбаланса разности кинетической энергии электронов в паре

$$\frac{1}{2m}(\mathbf{p} + \Delta\mathbf{p})^2 - \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - \Delta\mathbf{p})^2 \approx \frac{2p\Delta p}{m}. \qquad (7.6.14)$$

Здесь $p \sim p_F$, а $\Delta\mathbf{p}$ на несколько порядков меньше фермиевского импульса.

Разность кинетических энергий двух электронов *1* и *2* (см. рис. 7.6.5) определяет величину термодинамической нестабильности движущейся пары. При переходе электрона из точки 1 на одно из свободных состояний вблизи точки 2 кинетическая энергия уменьшается на величину $\sim 2p\Delta p/m$ (см. (7.6.14)). Однако при этом пара разрывается и уменьшается отрицательная потенциальная энергия системы на величину энергии связи электронов в паре $2\Delta(T)$.

Поэтому разрыв пар становится энергетически выгодным только при значениях импульса Δp, удовлетворяющих неравенству

$$\frac{2p\Delta p}{m} > 2\Delta(T). \qquad (7.6.15)$$

Граничное значение импульса $\Delta p_c = \Delta(T)m/p \approx \Delta(T)/v_F$ определяет предельную величину бездиссипативного смещения пары в импульсном пространстве и, тем самым, критическую скорость $v_{sc} \approx \approx \Delta(T)/(2mv_F)$, выше которой пары распадаются.

При меньших скоростях рассеяние термодинамически не выгодно и поэтому не происходит. Поскольку пары образуют жёстко когерентную систему виртуальных бозе-частиц, все пары в токовом состоянии

имеют один и тот же импульс $\Delta\mathbf{p}$ центра масс. Отсюда следует, что в токовом состоянии (со смещённой поверхностью Ферми) рассеяние идёт между всеми возможными парными состояниями с импульсом $\Delta\mathbf{p}$. Величина Δp задаётся величиной сверхпроводящего тока. При распаде пары решётке передаётся энергия $(\Delta p)^2/2\mu$.

При этом следует иметь в виду, что поверхность Ферми в сверхпроводящем состоянии при $T = 0$ размыта на величину (по энергии) $2\Delta_0$ и по импульсам на $\Delta p' \approx 2\Delta_0 m/p_{\mathrm{F}} = 2\Delta_0/v_{\mathrm{F}}$. Поэтому пары образуются электронами с разными величинами импульсов. В бестоковом состоянии рассеяние электронов идёт между парными состояниями с суммарными импульсами, равными нулю, хотя кинетические энергии электронов в разных парах различаются. Соответственно и в токовом состоянии модули импульсов электронов у разных пар различаются на величину $2\Delta p'$. Поэтому при увеличении тока (увеличении импульса Δp), в первую очередь, разрушаются пары, образованные электронами с наибольшими импульсами $|\mathbf{p}|$, так как у них, при заданном значении $\Delta(T)$, выигрыш в кинетической энергии при распаде больше, чем у пар с меньшими $|\mathbf{p}|$.

Таким образом, в первую очередь распадаются пары, у которых один электрон расположен на левой границе смещённой в направлении p_x поверхности Ферми (см. рис. 6.13.1). Важно подчеркнуть, что при распаде пар положение центра масс у всех оставшихся пар не изменяется.

Посмотрим теперь, что происходит при повышении температуры. При повышении температуры энергия связи пар $2\Delta(T)$ уменьшается. Когда кинетическая энергия теплового движения $k_{\mathrm{B}}T$ становится сравнима с энергией связи пар $2\Delta(T)$, пары начинают распадаться. При распаде пар появляются элементарные возбуждения, которые теряют избыточный (токовый) импульс и переходят на свободные состояния из области *1* в область *2* (см. рис. 6.13.1). При $T \neq 0$ появляются элементарные возбуждения, которые не участвуют в переносе тока, так как у них импульс $\Delta p = 0$. При повышении температуры, так же как и при увеличении тока, всё большая и большая часть спаренных состояний разрывается, что приводит к всё большему и большему заполнению области *2* (рис. 6.3.13) одночастичными состояниями, не участвующими в переносе тока. В результате центр масс всех неспаренных электронов, включая элементарные возбуждения и одноэлектронные состояния внутри поверхности Ферми, смещается вправо, в результате чего скорость их дрейфа уменьшается.

При $T = 0$ все электроны имеют дополнительный импульс и $n_s = n_0$, где n_0 — общая концентрация коллективизированных электронов. При $T \neq 0$ сверхпроводящий ток создаётся всеми электронами в смещённой поверхности Ферми, включая одноэлектронные состояния внутри поверхности Ферми и куперовские пары, за исключением элементарных возбуждений (с концентрацией $n_{\text{эв}}(T)$), центр масс которых

совпадает с центром распределения Ферми в бестоковом состоянии: $n_s(T) = n_0 - n_{\text{эВ}}(T)$. Поскольку максимальное число элементарных возбуждений порядка числа спаренных электронов $\sim N(0)2\Delta(T) \sim \sim n_0\Delta(T)/E_{\text{F}}$, а $\Delta(T)/E_{\text{F}} \approx 10^{-3}$, можно считать, что число сверхпроводящих электронов $n_s \approx n_0$ и не зависит от температуры, тем более, что при $T \to T_{\text{c}}$ $\Delta(T) \to 0$.

Таким образом, если исходить из модели Друде–Морента, при повышении температуры происходит следующее:

— центр масс пар не смещается, хотя их концентрация уменьшается;

— в результате появления элементарных возбуждений центр масс всех неспаренных электронов смещается от равновесного положения, так что их вклад в ток уменьшается и при $T \to T_{\text{c}}$ стремится к нулю.

Итак, из первой модели следует, что концентрация сверхпроводящих электронов, создающих сверхпроводящий ток, практически не зависит от температуры и равна общей концентрации электронов, создающих ток в нормальном состоянии. Плотность сверхпроводящего тока определяется исключительно величиной смещения распределения одночастичных состояний, которое уменьшается и стремится к нулю при $T \to T_{\text{c}}$.

Посмотрим теперь, что даёт **вторая** модель. В этой модели при $T = 0$ сверхпроводящий ток $j_s \sim e\Delta N v_{\text{F}}$, где ΔN — концентрация электронов в областях *1* и *3* (или удвоенная концентрация электронов в области *3*, см. рис. 6.13.1). При $T = 0$ для сферической поверхности Ферми формула (7.6.11) переходит в (7.6.10), т. е. ток создаётся всеми коллективизированными электронами в металле.

При повышении температуры парные состояния в области *3* (см. рис. 6.13.1) распадаются, и элементарные возбуждения заполняют область *2*. В результате, с одной стороны, уменьшается число заполненных состояний в области *3*, создающих ток в направлении смещения поверхности Ферми: $\Delta N(T) = \Delta N(0) - n_{\text{эВ}}(T)/2$, а, с другой стороны, квазичастицы, перешедшие в область *2*, создают ток, направленный в противоположную сторону по отношению к току, создаваемому электронами в области *3*. Плотность этого тока

$$j(T) \sim \frac{e n_{\text{эВ}}(T) v_{\text{F}}}{2}. \tag{7.6.16}$$

Здесь $n_{\text{эВ}}(T)$ — концентрация элементарных возбуждений в области 2, так как элементарные возбуждения распределены симметрично относительно $p = 0$. В результате сверхпроводящий ток при температуре T

$$j_s \sim \left[\Delta N(0) - \frac{n_{\text{эВ}}(T)}{2}\right] - \frac{n_{\text{эВ}}(T)}{2} \sim \Delta N(0) - n_{\text{эВ}}(T). \tag{7.6.17}$$

При $T = T_{\text{c}}$ эта разность обращается в нуль.

Таким образом, оба способа описания электрического тока в сверхпроводниках приводят к одинаковым значениям концентрации сверхпроводящих электронов, равной общей концентрации электронов проводимости, $n_s = n_0$, при $T = 0$. Однако, в **первой** модели ток убывает при повышении температуры при практически постоянном значении концентрации сверхпроводящих электронов за счёт уменьшения смещения центра масс одноэлектронных состояний внутри поверхности Ферми.

Во **второй** модели ток убывает за счёт уменьшения создающих сверхпроводящий ток электронов в области *3* (см. рис. 6.13.1) при постоянном, не зависящем от температуры смещении поверхности Ферми.

Обе модели можно объединить, если ввести эффективную плотность сверхпроводящих электронов n_s^*, зависящую от T,

$$j_s \approx [\Delta N(0) - n_{\text{эВ}}(T)]ev_{\text{F}} \sim n_s^*(T)\frac{e\Delta p}{m}, \tag{7.6.18}$$

где $n_s^*(T) \sim \Delta N(0) - n_{\text{эВ}}(T)$. При $T = 0$, $n_{\text{эВ}} = 0$, $\Delta N(0) \sim n_0(T)$ — общей концентрации коллективизированных электронов. При $T \to T_{\text{c}}$, $n_{\text{эВ}} \to \Delta N(0)$ и $n_s^*(T) \to 0$.

В обоих случаях причиной уменьшения плотности j_s сверхпроводящего тока при повышении температуры является увеличение концентрации элементарных возбуждений. Интересно отметить, что малое по абсолютной величине изменение концентрации элементарных возбуждений приводит к сильному изменению плотности тока. В действительности (на что указывают экспериментальные данные) при повышении температуры концентрация сверхпроводящих электронов монотонно уменьшается от значения $n_s(0) = n_0$ при $T = 0$ до нуля при $T = T_{\text{c}}$. Отсюда следует, что модель Друде–Лорентца непосредственно не применима для описания сверхпроводящего тока. Корректной является вторая модель. Физическая причина неприменимости первой модели заключается, по-видимому, в том, что в ней предполагается возможность смещения поверхности Ферми как целого. В сверхпроводниках наличие элементарных возбуждений в области размытия поверхности Ферми, которые не участвуют в создании сверхпроводящего тока, препятствует этому процессу. Грубо говоря, при наличии элементарных возбуждений поверхность Ферми может смещаться лишь частично; частичному смещению поверхности Ферми и соответствует эффективная концентрация сверхпроводящих электронов $n_s^*(T)$.

Уменьшение общей концентрации электронов при повышении температуры можно ещё пояснить следующим образом. Предположим, что при $T = 0$ вся поверхность Ферми смещается в направлении оси p_x на одну ячейку $2\pi\hbar/a$ (a — период решётки). Рассмотрим цепочку ячеек в направлении p_x, проходящую через центр поверхности Ферми. Такая цепочка вносит вклад в сверхпроводящий ток $j_s = 2ev_{\text{F}}$ (по второй модели) или $en_{\text{ц}}\Delta p = en_{\text{ц}}2\pi\hbar/(am)$ (в первой модели), где m — число атомов, $n_{\text{ц}}$ — число заполненных состояний в цепочке. Пусть

теперь при повышении температуры пары разрушаются, и электрон из области *2* переходит в область *3* (см. рис. 6.13.1). При таком процессе появляется два элементарных возбуждения в областях *1* и *3*. Вклад цепочки в сверхпроводящий ток j_s становится равным нулю. Таким образом, при разрушении одной куперовской пары и появлении элементарного возбуждения в области *3*, число электронов, создающих сверхпроводящий ток в модели Друде–Лорентца, уменьшается на величину n_s ($\approx 10^8$).

7.6.6. Андреевское отражение. Рассмотрим границу между нормальным и сверхпроводящим металлом, через которую течёт постоянный ток. Как происходит процесс преобразования элементарных возбуждений в нормальном металле в элементарные возбуждения в сверхпроводнике? Пусть направление тока таково, что к границе, со стороны нормального металла, подлетает «частица» с энергией $\varepsilon_{p\text{ч}}$ и зарядом $-e$.

Граница между нормальным и сверхпроводящим металлом представляет собой слой, толщиной ξ, равный размеру куперовских пар (длине когерентности), в котором энергетическая щель в спектре изменяется от нуля в нормальном металле до значения $\Delta(T)$ в сверхпроводнике, как изображено на рис. 7.6.6, ось x направлена перпендикулярно границе. Предположим, что энергия частицы $\varepsilon_{p\text{ч}} < \Delta(T)$.

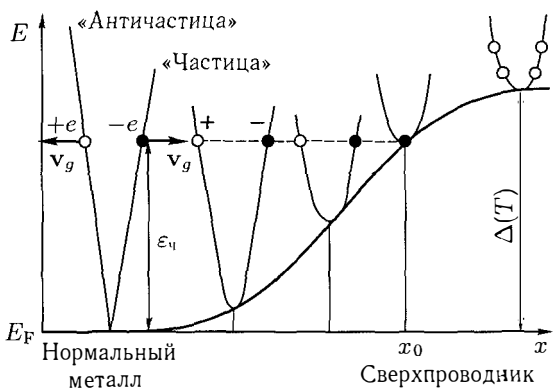


Рис. 7.6.6. Изменение энергетического спектра квазичастиц на границе нормальный металл-сверхпроводник

Как только «частица» попадает в область, в которой появляется щель $\Delta(T) \neq 0$, её закон дисперсии преобразуется в закон дисперсии элементарных возбуждений $E_p(p)$ в сверхпроводнике. «Частица» превращается в «минусон», энергия которого E_p равна энергии «частицы» $\varepsilon_{p\text{ч}}$ и сохраняется постоянной при движении «минусона» вправо (см. рис. 7.6.6), так как в граничной области $\Delta(T) \neq 0$, электрическое сопротивление отсутствует и электрическое поле равно нулю. По мере

движения минусона вправо щель в спектре сверхпроводника увеличивается и «минусон» перемещается из одной ячейки в другие вдоль правой ветви кривой закона дисперсии, приближаясь к точке минимума. При этом групповая скорость «минусона» и его заряд монотонно уменьшаются и обращаются в нуль в точке x_0, в которой E_p становится равной $\Delta(T)$.

В этой точке квазичастица отражается от границы и переходит на левую ветвь закона дисперсии, превращаясь в плюсон. В точке x_0 направление скорости движения квазичастицы изменяется на обратное, и она начинает двигаться влево, переходя на левой ветви в ячейки всё более и более удалённые от минимума. Заряд и скорость плюсона при этом увеличиваются и при значении $E_\text{р} = \varepsilon_\text{ч}$, при котором щель $\Delta(T)$ обращается в нуль, становятся равными $+e$ и $-v_\text{F}$. В этот момент плюсон трансформируется в «античастицу» нормального металла с линейным законом дисперсии. Поскольку движение положительного заряда влево эквивалентно движению отрицательного заряда направо, рассмотренное отражение приводит к переносу заряда из нормального металла в сверхпроводник.

Формально, отражение можно рассматривать как процесс, при котором заряд и импульс «частицы» в нормальном металле передаётся системе сверхпроводящих электронов, создающих сверхпроводящий ток. Поэтому никакого электрического поля, ускоряющего сверхпроводящие электроны, в этом случае на границе не возникает, а также не изменяется число одночастичных элементарных возбуждений в спектре сверхпроводника, соответствующее заданной температуре.

Иначе, на границе, в переходной области, происходит следующий процесс. Токовому состоянию в нормальном металле при $T \neq 0$ соответствует бóльшая заселённость ветвей спектра при $\mathbf{p} = \mathbf{p}_\text{F}$, чем при $\mathbf{p} = -\mathbf{p}_\text{F}$ (рис. 7.6.7, *а*).

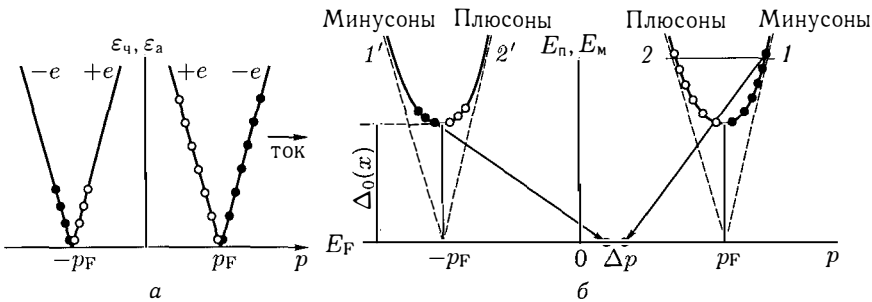


Рис. 7.6.7. *а*) Токовое состояние в нормальном металле на границе нормальный металл — сверхпроводник; *б*) образование пары с зарядом $-2e$. $E_\text{п}$, $E_\text{м}$ — энергии плюсонов и минусонов

Заселённость ветвей при $\mathbf{p} = -\mathbf{p}_\text{F}$ является следствием теплового возбуждения квазичастиц. В переходной области на границе фаз воз-

никает щель, т. е. спаривание частиц с противоположными импульсами становится энергетически выгодным. Спектр нормального металла изменяется.

Минусоны на ветви *1* (рис. 7.6.7, *б*) с импульсом $p_F + \Delta p$ спариваются с минусонами на ветви *1′* с импульсами $\approx p_F$. В результате образуются пары с зарядом $-2e$ и импульсом $\approx \Delta p$, которые включаются в сверхпроводящий ток. При этом на ветви *2* появляются избыточные плюсоны, которые, двигаясь влево, преобразуются в античастицы и возвращаются в нормальный металл. Обратим внимание на то, что импульс таких отражённых «античастиц» при падении на границу под углом, близким к $\pi/2$, всегда антипараллелен импульсу соответствующих «частиц», падающих на границу.

Глава 8

ТЯЖЁЛЫЕ ФЕРМИОНЫ

§ 8.1. Общая характеристика тяжёлых фермионов

Тяжёлыми фермионами называются квазичастицы с зарядом $-e$, спином 1/2 и эффективной массой $m^* \approx (10^2\text{–}10^3)m_0$, где m_0 — масса свободного электрона. Типичными представителями системы с тяжёлыми фермионами являются различные интерметаллические соединения на основе церия, например $CeAl_3$, $CeCu_2Si_2$, CeCu6, и урана, например UBe_{13}, UPt_3.

Плотность электронных состояний $\nu(E)$ на уровне Ферми в этих системах возрастает при понижении температуры до величины, в $10^2\text{–}10^3$ раз превышающей плотность состояний в нормальных металлах, т. е. функция $\nu(E)$ при низких температурах имеет в окрестностях уровня Ферми узкий, шириной порядка 1 мэВ ($\approx$10 К), пик гигантской амплитуды. Так как в металлах характерная ширина зоны проводимости составляет 1–10 эВ ($10^4\text{–}10^5$) К, а эффективная масса обычно в металлах составляет $(0{,}1\text{–}1)m_0$, то частицам, образующим чрезвычайно узкий пик в плотности состояний, соответствуют эффективные массы, сравнимые с массой протона. Эти квазичастицы и получили название «тяжёлые фермионы». Это означает, что у системы с тяжёлыми фермионами при низких температурах на поверхности Ферми формируется тонкий, порядка $10^{-3}p_F$, слой электронов с огромной эффективной массой.

По совокупности низкотемпературных свойств *системы с тяжёлыми фермионами* (СТФ) не имеют аналогов среди всех известных типов твёрдых тел и представляют собой, по существу, особый класс металлических систем.

§ 8.2. Эффект Кондо. Природа пика плотности состояний в системах с тяжёлыми фермионами

Все известные СТФ являются хорошими металлами с локализованными f-оболочками, несущие некомпенсированный локальный магнитный момент **M**. Характерный радиус r_f этой оболочки весьма мал и составляет 0,03–0,05 нм. Поэтому прямое перекрытие f-оболочек

пренебрежимо мало, даже когда $4f$- и $5f$-элементы находятся в каждой элементарной ячейке. Плотность упаковки $4f$- или $5f$-центров, при которой f-оболочки перекрываются, в нормальных условиях недостижима. Поэтому прямое обменное взаимодействие между магнитными моментами $4f$- или $5f$-центров отсутствует, так что, если бы эти соединения были диэлектриками, то они обладали бы парамагнетизмом во всей области температур.

Наличие высокой концентрации электронов проводимости приводит к возникновению двух конкурирующих механизмов взаимодействия в системе магнитных моментов и коллективизированных s- и d-электронов.

Первый — механизм косвенного обменного взаимодействия локализованных магнитных моментов через блоховские sd-электроны, получивший название *взаимодействия Рудемана–Киттеля–Касуи–Иосиды (РККИ)*. Природа этого взаимодействия заключается в поляризации локализованными магнитными моментами окружающих их sd-электронов. Вокруг каждого магнитного иона возникают РККИ осцилляции (волна) спиновой плотности sd-электронов. Обозначим через J константу обменного взаимодействия локализованного момента $\mathbf{M}$ с sd-электронами. Для электронов, расположенных непосредственно вблизи магнитных ионов, константа J отрицательна, т. е. взаимодействие имеет антиферромагнитный характер, и спины электронов ориентируются антипараллельно магнитному моменту $\mathbf{M}$ иона (рис. 8.2.1). На расстояниях порядка параметра решётки ориентация спинов в волне спиновой плотности изменяется на противоположную, что приводит к антиферромагнитной ориентации магнитного момента соседнего магнитного иона. В результате РККИ взаимодействия в системе магнитных ионов устанавливается (при $J < 0$) антиферромагнитное упорядочение.

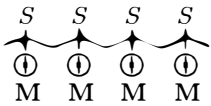


Рис. 8.2.1. Антиферромагнитный тип ориентации спинов электронов s относительно магнитных моментов атомов $\mathbf{M}$

Энергия взаимодействия определяется модулем константы обменного взаимодействия J. При упорядочении магнитные моменты соседних ионов дважды взаимодействуют со спинами sd-электронов. Поэтому энергия РККИ взаимодействия пропорциональна J^2 и обратно пропорциональна кубу расстояния между магнитными ионами. Так как общая энергия РККИ взаимодействия определяется также плотностью $(s + d)$-электронов на уровне Ферми, соответствующая ей температура РККИ-упорядочения будет

$$T_{\text{РККИ}} \sim \frac{J^2 \nu(E_{\text{F}})}{R^3} \sim J^2 \nu(E_{\text{F}}) x, \tag{8.2.1}$$

где x — концентрация магнитных ионов в единице объёма, $\nu(E_{\text{F}})$ — плотность электронных состояний на уровне Ферми, R — расстояние между магнитными ионами. Константа J, в свою очередь, зависит от

степени гибридизации (величины перекрытия волновых функций) f- и sd-состояний и положения E_{4f} $4f$-уровня относительно уровня Ферми E_F (рис. 8.2.2, *а*).

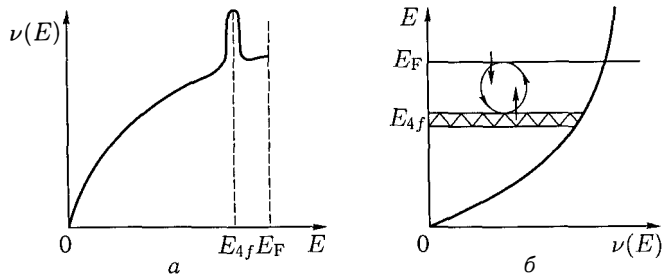


Рис. 8.2.2. *а*) Плотность состояний $\nu(E)$ в системах с тяжёлыми фермионами. *б*) К механизму кондо-сопротивления: обмен спинами при рассеянии электронов

Степень гибридизации определяется величиной матричного элемента V_{sf} перехода электронов между f- и sd-состояниями, так что

$$J \sim \frac{V_{sf}^2}{E_F - E_{4f}}. \tag{8.2.2}$$

Таким образом, под действием косвенного обменного взаимодействия в системе непосредственно не взаимодействующих магнитных моментов при температурах ниже $T_{\text{РККИ}}$ должен установиться антиферромагнитный (при $J < 0$) или ферромагнитный (при $J > 0$) порядок, или же состояние спинового стекла при $J < 0$ (спиновое стекло — состояние, возникающее в разбавленном магнитном веществе при понижении температуры, при котором локализованные магнитные моменты каждый раз замерзают со случайной ориентацией).

Второй механизм определяется *эффектом Кондо*. Эффект Кондо проявляется в появлении минимума при $T = T_K$ в зависимости электрического сопротивления ρ от температуры при понижении температуры металлов с магнитными примесями. В 1964 г. Кондо показал, что логарифмический рост сопротивления при понижении температуры ниже $T_к$ является следствием рассеяния с переворотом спина блоховских sd-электронов на локализованных магнитных моментах примесных атомов, и может быть получен в теории возмущений во втором борновском приближении.

Механизм кондо-рассеяния заключается в следующем (рис. 8.2.2, *б*). Электрон на уровне Ферми со спином, ориентированном противоположно спину на уровне E_{4f} (на рис. 8.2.2, *б* — со спином вниз), переходит на уровень E_{4f}. Одновременно электрон с ориентацией спина вверх переходит с уровня E_{4f} на уровень Ферми. Частота таких переходов определяется энергией кондовского взаимодействия $\sim k_B T_к$ и при $T_к \approx 10$ К составляет $\approx 10^{12}$ Гц. Измерение магнитного

момента уровня E_{4f} с такой частотой означает, что среднее значение магнитного момента $4f$-электронов становится равным нулю. Температура $T = T_к$ получила название *температуры Кондо*.

Однако, как было показано А. А. Абрикосовым и Х. Сулом в 1965 г., при температуре

$$T \to T_k \approx T_F \exp\left[-\frac{1}{\nu(E_F)Jg}\right], \tag{8.2.3}$$

где J — константа обменного взаимодействия, T_F — температура Ферми sd-электронов, $\nu(E_F)$ — плотность электронных состояний, $g = 2j + 1$ — кратность вырождения магнитного уровня (j — полный магнитный момент f электронов), ряд теории возмущений, используемый Кондо, расходится. Эта расходимость является следствием образования вблизи E_F при низких температурах резкого (шириной $\sim k_B T_к$) многочастичного *резонанса*, получившего название «*резонанс Абрикосова–Сула*». Этот резонанс отвечает переходу от слабого взаимодействия зонных электронов с магнитными моментами примесей при высоких температурах $T \gg T_к$ к сильному взаимодействию при низких $T \leqslant T_к$ температурах, когда вокруг магнитного иона формируется квазисвязанное состояние — «гало» зонных электронов с противоположным направлением спина. При $T \ll T_к$ кондовские процессы могут быть описаны в рамках ферми-жидкостного подхода.

В последние годы Б. Вигману и Н. Андрею удалось получить точное решение проблемы Кондо для невзаимодействующих магнитных примесей с $j = 1/2$, которое позволяет при помощи единой, найденной ими зависимости, соединить все предыдущие решения во всём температурном интервале от $T \ll T_к$ до $T \gg T_к$. В частности, ими было показано, что на зависимости $\nu(E)$ вблизи энергии Ферми возникает лоренцевский резонанс шириной $\sim k_B T_к$.

Таким образом, переход в результате кондо-флуктуаций спина от магнитного состояния при $T \gg T_к$ к синглетному немагнитному состоянию при $T \to 0$ следует связывать с возникновением вблизи E_F узкого многочастичного резонанса Абрикосова–Сула. Амплитуда этого резонанса для одной магнитной примеси равна

$$\nu_1^R(E_F) = \frac{\pi k_B}{6T_0} = \frac{1{,}29\pi k_B}{6T_k}. \tag{8.2.4}$$

Здесь $T_к/T_0 = 1{,}29$ — константа Вильсона. Чем ниже температура Кондо, тем уже резонанс и тем больше его амплитуда.

При повышении температуры в области $T > T_к$ резонанс размывается в результате рассеяния электронов на фононах. Кроме того, при повышении температуры увеличивается частота термических флуктуаций спина f-электронов. Когда эта частота сравнивается и становится больше частоты кондовских переходов из состояния $s = 1/2$ в состояние $s = -1/2$, кондовские процессы рассеяния электронов подавляются. В результате этих двух процессов амплитуда резонанса

Абрикосова–Сула уменьшается с ростом температуры, и при $T \gg T_к$ резонанс вообще исчезает. Кондо-системы становятся парамагнетиками с магнитными моментами f-оболочек, близкими к магнитным моментам свободных ионов.

Для одной магнитной примеси амплитуда резонанса пренебрежимо мала по сравнению с невозмущённой плотностью состояний $\nu_0(E)$ в sd-зоне. Однако при переходе к концентрированным кондо-системам, когда концентрация N_f невзаимодействующих магнитных примесей велика (сравнима с концентрацией немагнитных атомов) возникает обратная ситуация:

$$\nu^R_{N_f}(E_{4f}) \approx \frac{\pi k_B}{6T_k} N_f. \qquad (8.2.5)$$

При $N_f \approx 10^{22}$ см$^{-3}$ и $T_к \approx 10$ К величина $\nu^R_{N_f}(E_{4f}) \approx$ ≈ 1000 мДж/К^2 моль, что в $\sim 10^3$ раз превышает невозмущённое значение плотности состояний $\nu_0(E_F)$. Например, для меди $\nu_0(E_F) \approx$ ≈ 1 мДж/К^2 моль. С этим обстоятельством и связано колоссальное увеличение эффективной массы электронов на поверхности Ферми, и появление системы тяжёлых фермионов.

Тяжёлый фермион можно представить как некоторое смешанное образование из локализованных $4f$- или $5f$-состояний и фермиевских $3d$-электронов (рис. 8.2.3). Формирование такого состояния, с одной стороны, приводит к эффективному подавлению локального магнитного момента f-оболочек за счёт быстрых кондовских флуктуаций спина, а, с другой стороны, вызывает резкое утяжеление самих фермиевских электронов из-за их существенного «смешивания» с локализованными f-состояниями.

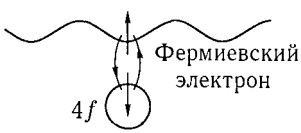


Рис. 8.2.3. Схематическое изображение образования тяжёлого фермиона

Итак, в металлических системах, содержащих невзаимодействующие локализованные магнитные моменты, наиболее существенными являются два механизма взаимодействия: РККИ, приводящее к магнитному упорядочению, и взаимодействие Кондо, приводящее к основному немагнитному состоянию с гигантским резонансом Абрикосова–Сула в плотности состояний вблизи энергии Ферми.

Если у данной системы $T_{РККИ} > T_к$, то при понижении температуры сначала металлическая система переходит в магнитно-упорядоченное состояние. Магнитные моменты связываются обменными силами с энергией $\approx k_B T_{РККИ}$. Так как в этом случае энергия связи магнитных моментов превышает энергию, соответствующую кондо-процессу ($\approx k_B T_к$), магнитные моменты $\mathbf{M}$ «замораживаются», и кондо-процессы, сопровождающиеся переворотом спина (изменением направления магнитных моментов f-оболочек) становятся невозможны: магнитные моменты $\mathbf{M}$ жёстко фиксированы силами косвенного обменного взаимодействия.

Наоборот, если $T_к > T_{РККИ}$, то при понижении температуры сначала возникает сильная динамическая кондо-экранировка локализованных магнитных моментов, эффективные магнитные моменты обращаются в нуль. Система становится немагнитной, что исключает возможность образования магнитно-упорядоченного состояния.

Рассмотрим зависимость $T_{РККИ}$ и $T_к$ от величины константы J:

$$T_{РККИ}(x) \sim J^2(x)\nu(E_F)x, \quad T_k \sim T_F \exp\left[-\frac{1}{J(x)\nu(E_F)}\right]. \qquad (8.2.6)$$

Здесь x — концентрация магнитной примеси.

Характер этих зависимостей иллюстрируется рис. 8.2.4. В области значений $J < J^*$ величина $T_{РККИ} > T_к$. При понижении температуры в этой области при $T = T_{РККИ}$ система переходит в антиферромагнитное (или ферромагнитное) состояние или же состояние спинового стекла. При $J > J^*$ реализуется немагнитное состояние Кондо с образованием системы тяжёлых фермионов. Таким образом, для образования систем с тяжёлыми фермионами необходимо, чтобы константа обменного взаимодействия sd- и локализованных f-электронов была достаточно велика. Для этого (см. (8.2.2)) E_{4f}-уровень должен быть расположен непосредственно под уровнем Ферми. В этом случае малость знаменателя $E_F - E_{4f}$ в формуле (8.2.2) и достаточно большой числитель V_{sf}^2 обеспечивают большое значение параметра J.

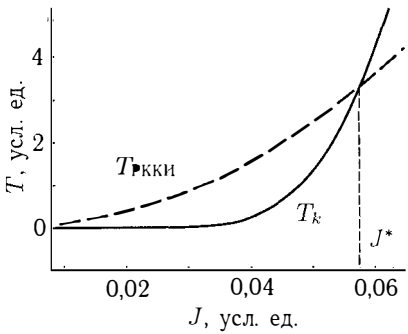


Рис. 8.2.4. Характер зависимостей $T_{РККИ}$ и $T_к$ от величины J

Из сказанного следует, что системы с тяжёлыми фермионами — это не просто металлические соединения или сплавы с большой концентрацией ионов с локализованными магнитными моментами, а такие системы кондо-центров, для которых выполняется условие $T_к > T_{РККИ}$, т. е. такие системы, у которых косвенное обменное (РККИ) взаимодействие магнитных ионов друг с другом, несмотря на большую концентрацию магнитных ионов, оказывается подавленным.

§ 8.3. Резонанс Абрикосова–Сула

Ширина резонанса ($k_B T_к$) Абрикосова–Сула определяется температурой Кондо $T_к$. Положение резонанса относительно E_F (см. рис. 8.2.2, *а*) зависит от полного магнитного момента f-электронов и $T_к$.

Так как каждый тяжёлый фермион является гибридным состоянием sd- и f-электронов, число состояний в резонансе Абрикосова–Сула, который можно рассматривать как зону тяжёлых фермионов, равно числу N_f магнитных ионов в решётке. Каждое состояние в области резонанса вырождено в зависимости от степени вырождения f-уровня. При $j = 1/2$ степень вырождения равна $2j + 1 = 2$. При $j = 5/2$ степень вырождения равна 6. Число электронов, участвующих в каждый данный момент времени в кондо-рассеянии и образующих тяжёлые фермионы, равно числу магнитных ионов N_f в решётке.

При $j = 1/2$ в зоне тяжёлых фермионов имеется N_f двукратно вырожденных состояний. N_f тяжёлых фермионов заполняют резонанс при $T = 0$ наполовину — рис. 8.3.1, *а*. На этом рисунке изображена

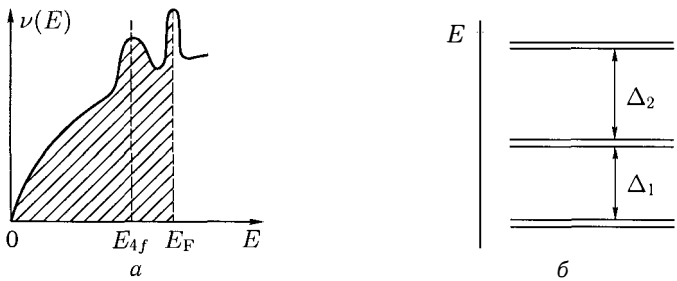


Рис. 8.3.1. *а*) Плотность состояний для случая $T_к > T_{РККИ}$. *б*) Расщепление уровня f кристаллическим полем решётки

функция плотности состояний квазичастиц. Граница заполненных состояний, определяющая при $T = 0$ К положение уровня Ферми, точно совпадает с положением максимума E_{AC} резонанса Абрикосова–Сула.

При $j = 5/2$ резонанс содержит N_f шестикратно вырожденных состояний, так что его ёмкость составляет $6N_f$. N_f тяжёлых фермионов заполняют его на 1/6 часть. В этом случае граница заполнения (энергия E_F) расположена левее, ниже по энергии, максимума *резонанса Абрикосова–Сула* E_{AC}. Другими словами максимум резонанса сдвинут относительно уровня Ферми вправо в область бóльших значений энергии.

В действительности необходимо учитывать, что в реальных кристаллах уровень E_{4f} расщепляется в кристаллическом поле решётки. Предположим, что симметрия поля такова, что шестикратно вырожденный f-уровень расщепляется на три дублета, расположенных на расстояниях Δ_1 и Δ_2, как изображено на рис. 8.3.1, *б*.

При наличии расщепления важное значение имеет соотношение энергии кондо-взаимодействия ($\sim k_B T_к$) и величины расщепления Δ_1 и Δ_2 уровней в кристаллическом поле. Если $k_B T_к \ll \Delta_1$, то в эффективном кондо-рассеянии, формирующем резонанс Абрикосова–Сула, принимает участие только нижний дублет с $j = 1/2$. Его степень вырождения равна 2. В этом случае кондо-рассеяние происходит, в первом

приближении, точно так же, как на двукратно вырожденном уровне с $j = 1/2$, в результате чего значения энергии E_F и E_{AC} совпадают.

Такая ситуация реализуется у кондо-сплавов $CeAl_3$, $CeCu_2Si_2$, UBe_{13}. Полный магнитный момент f-электронов у этих соединений $j = 5/2$. Например, у $CeCu_2Si_2$ и $CeAl_3$ шестикратно вырожденные f-уровни расщепляются на три дуплета, расстояния между которыми составляют $\Delta_1/k_B = 140$ K, $\Delta_2/k_B = 364$ K у $CeCu_2Si_2$ и $CeAl_3$ и $\Delta_1/k_B = 50$ K, $\Delta_2/k_B = 114$ K у $CeAl_3$.

Если же $k_BT_к \geqslant \Delta_1, \Delta_2$, то эффективное рассеяние происходит одновременно на всех трёх двукратно вырожденных уровнях, и реализуется случай, при котором E_{AC} расположен правее E_F; резонанс заполнен на 1/6 часть. Очевидно, что в последнем случае плотность состояний тяжёлых фермионов на уровне Ферми, а, следовательно, и их эффективная масса, будут существенно меньше, чем в случае $E_{AC} = E_F$.

Однако, следует иметь ввиду, что орбитальное вырождение f-состояния увеличивает вероятность кондовских процессов рассеяния даже при $k_BT_к \ll \Delta_1, \Delta_2$ и приводит к доминированию локальных кондовских флуктуаций спина над многоцентровым магнитным РККИ-взаимодействием. По мере роста $g = 2j + 1$ по сравнению с $j = 1/2$ кондовский переброс спина по разным проекциям магнитного момента f-электронов облегчается, так что подавление магнитного момента f-состояний за счёт кондовских флуктуаций может превалировать над многоцентровым магнитным взаимодействием, что приводит к увеличению $T_к$. Таким образом, в выполнении условия $T_к \gg T_{РККИ}$ играет роль кратность g вырождения f-уровня. При $g \to \infty$, т. е. при увеличении числа проекций магнитного момента f-электронов ($-j \leqslant m \leqslant j$), кондовские флуктуации спина, приводящие к перескокам по всем m проекциям, начинают доминировать над магнитным РККИ-взаимодействием при всё более и более низких значениях J.

Из сказанного следует, что для реализации гигантской плотности состояний на уровне Ферми и, соответственно, гигантских значений эффективной массы sd-электронов, необходимо брать такие концентрированные системы, у которых низшее, отщеплённое кристаллическим полем состояние является дублетом и выполняется условие $\Delta_1 \gg k_BT_к \gg k_BT_{РККИ}$. Но при этом должно быть обеспечено подавление косвенного магнитного взаимодействия РККИ магнитных моментов друг с другом, а сам резонанс расположен при $E_{AC} = E_F$.

§ 8.4. Классификация кондо-систем с тяжёлыми фермионами

Зависимости $T_к$ и $T_{РККИ}$ от J (см. рис. 8.2.4) могут быть использованы для классификации различных типов систем с тяжёлыми фермионами. Соединения с $T_к \gg T_{РККИ}$ и подавленным магнитным моментом f-электронов принято называть *немагнитными кондо-системами*.

Немагнитные кондо-системы с периодически расположенными кондо-центрами получили название *немагнитных кондо-решёток.*

Немагнитные кондо-системы и кондо-решётки, в свою очередь, можно разделить на два типа.

1. Системы, у которых положение уровня Ферми совпадает с максимумом резонанса Абрикосова–Сула ($E_F = E_{AC}$). Они удовлетворяют условиям $j = 1/2$ или $j > 1/2$, но величина расщепления f-уровня в кристаллическом поле при $T = 0$ много больше $k_B T_к$: $k_B T_к \ll \Delta_1, \Delta_2$. Так как в этих соединениях кондовское рассеяние осуществляется только на нижнем дублете с $j = 1/2$, этот тип систем с тяжёлыми фермионами принято называть «$j = 1/2$»-немагнитные кондо-системы или кондо-решётки.

2. Системы, у которых $E_{AC} > E_F$. Сюда относятся все кондо-соединения с $k_B T_к \gg \Delta_1, \Delta_2$. Для таких систем представляется целесообразным использовать термин «$j = 5/2$»-концентрированные кондо-системы.

Металлические соединения на основе редкоземельных элементов, в которых косвенное обменное взаимодействие доминирует над кондовскими флуктуациями спина и $T_{РККИ} \gg T_к$, представляют собой обычные магнитные $4f$-металлы с обычными значениями эффективной массы блоховских электронов на уровне Ферми.

§ 8.5. Ферми-жидкостные эффекты в системе тяжёлых фермионов

При понижении температуры в области выше $T_к$ сначала возникает кондо-рассеяние, приводящее к логарифмическому возрастанию электрического сопротивления. В области температур $T_{ког} \leqslant T \leqslant T_к$ идут невзаимодействующие кондо-процессы, возникает гигантский резонанс Абрикосова–Сула и образуется газ тяжёлых Фермионов.

При достаточно низких температурах $T \leqslant T_{ког} \sim T_к/10$ в системе периодически расположенных кондовских центров (в кондо-решётках), согласно теореме Блоха, устанавливается когерентность кондовских флуктуаций спина. При появлении когерентности тяжёлые фермионы образуют энергетические зоны с вполне определённым законом дисперсии $E(\mathbf{p})$, характеризуемым наличием очень больших значений эффективной массы.

Переход к режиму когерентных кондовских флуктуаций может привести к появлению в резонансе Абрикосова–Сула локальной щели (локального уменьшения плотности состояний), которую, по-видимому, можно сравнить с кулоновской щелью в примесных зонах полупроводников. В обоих случаях уменьшение плотности состояний на уровне Ферми связано с электрон-электронными корреляциями типа эффективного отталкивания. Образование щели приводит к уменьшению потенциальной энергии кулоновского взаимодействия, и, пока это

уменьшение превалирует над процессом увеличения (при образовании щели) кинетической энергии, образование щели оказывается энергетически выгодным.

Образование ферми-жидкости тяжёлых фермионов приводит к тому, что при $T < T_{\text{ког}}$ кондовское возрастание электрического сопротивления при понижении температуры сменяется его уменьшением по закону

$$\Delta\rho = \rho(T) - \rho(T \to 0) = AT^2, \tag{8.5.1}$$

характерному для ферми-жидкостного рассеяния квазичастиц. По теории ферми-жидкости Ландау сильное взаимодействие между электронами при $T \to 0$ не изменяет величину волнового вектора k_{F}. Учитывая это обстоятельство, и полагая, что поверхность Ферми является сферой, концентрация $n_{\text{тф}}$ тяжёлых фермионов определяется по формуле

$$n_{\text{тф}} = \frac{k_{\text{F}}^3}{3\pi^2}. \tag{8.5.2}$$

Для $CeCu_2Si_2$ фермиевский волновой вектор $k_{\text{F}} = 0{,}75 \cdot 10^8$ см$^{-1}$, а эффективная масса $m^*_{\text{тф}} = 3\gamma\hbar/k_{\text{F}}^2 \approx 512 m_0$. Здесь γ — коэффициент в электронной части теплоёмкости $c_e = \gamma T$. Тогда фермиевская скорость получается $V_{\text{F}} = \hbar k_{\text{F}}/m^*_{\text{тф}} \approx 1{,}7 \cdot 10^5$ см/с, $T_{\text{F}} = m^*_{\text{тф}} V_{\text{F}}/2k_{\text{B}} \approx$ ≈ 47 K. Полученные значения параметров тяжёлых фермионов следует рассматривать как оценочные, поскольку при их вычислении использовался ряд упрощений.

§ 8.6. Сверхпроводимость систем с тяжёлыми фермионами

Одним из удивительных свойств немагнитных кондо-решёток является возникновение при температуре $T = T_{\text{c}}$ сверхпроводимости в системе тяжёлых фермионов. Переход в сверхпроводящее состояние сопровождается скачком теплоёмкости, возникновением аномального диамагнетизма и обращением в нуль сопротивления.

Следует отметить, что скачок теплоёмкости при $T = T_{\text{c}}$ имеет такой же порядок величины, как электронная теплоёмкость немагнитных кондо-решёток до перехода в сверхпроводящее состояние, что указывает на то, что за сверхпроводимость ответственны именно тяжёлые фермионы. Другой особенностью сверхпроводимости таких систем являются гигантские значения производной по температуре второго критического поля $H_{\text{c}2}$.

Для сверхпроводников с длиной свободного пробега электронов $l \ll \xi_0$ (ξ_0 — длина когерентности) производная второго критического поля по температуре определяется формулой

$$\left.\frac{dH_{\text{c}2}}{dT}\right|_{T=T_{\text{c}}} \approx j\rho_0, \tag{8.6.1}$$

где $j \sim \nu(E_F)$, ρ_0 — остаточное сопротивление. Экспериментально полученные значения dH_{c2}/dT согласуются с огромными значениями плотности состояний тяжёлых фермионов. Характеристики некоторых сверхпроводников с тяжёлыми фермионами приведены в табл. 8.6.1.

Сверхпроводимость в системах с тяжёлыми фермионами, существующая в условиях гигантского усиления плотности состояний на уровне Ферми, является своеобразным аналогом сверхтекучести гелия. Таким образом, на примере сверхпроводимости немагнитных кондо-решёток осуществляется смыкание двух, казалось бы, совершенно различных областей физики: физики квантовых жидкостей и физики металлов.

Таблица 8.6.1

Характеристики некоторых сверхпроводников: ξ — длина когерентности, λ — глубина проникновения, H_{c2}, H_{c1} — второе и первое критические магнитные поля, T_c — критическая температура, dH_{c2}/dT — производная второго критического поля по температуре, γ — коэффициент электронной теплоёмкости, пропорциональный плотности состояний на уровне Ферми

Сверхпроводник	γ, $\frac{\text{мДж}}{\text{моль}\cdot\text{К}^2}$	T_c, К	H_{c2}, кЭ	$\frac{H_{c2}}{T_c}$, $\frac{\text{кЭ}}{\text{К}}$	$-\frac{dH_{c2}}{dT}$, $\frac{\text{кЭ}}{\text{К}}$	ξ, нм	λ, нм	H_{c1}, Э
$CeCu_2Si_2$	1050	0,04–0,6	10–18	20–44	100–250	19	200	23
UBe_{13}	1100	0,85	130	150	260	14,2	14,2	—
UPt_3	450	0,54	>16	>32	63	12	360	22
$UPtC_2$	75	1,47	—	—	—	—	—	—
Sn	1,78	3,73	0,3	0,08	0,14	230	51	—

§ 8.7. Системы с тяжёлыми фермионами — особый класс веществ

Возникновение тяжёлых фермионов приводит к качественному изменению величины и температурных зависимостей всех параметров этих систем, зависящих от плотности состояний (эффективной массы) электронов на уровне Ферми. Перечислим основные изменения.

1. Резко возрастает электронная теплоёмкость $c_e = \gamma T$ при температурах ниже температуры Кондо, вместо её уменьшения при уменьшении температуры по линейному закону у обычных металлов.

2. Аналогичным образом усиливается парамагнетизм Паули.

3. Эффективные магнитные моменты $4f$-оболочек магнитных ионов обращаются при понижении температуры в нуль. Вместо ферро- или антиферромагнитного состояния при низких температурах система становится немагнитной.

4. При низких температурах система тяжёлых фермионов становится когерентной, что приводит к ферми-жидкостной зависимости электрического сопротивления от температуры ($\Delta\rho = AT^2$). Коэффициент A и коэффициент Зеебека

$$S(T) = -\frac{\pi^3}{3}\frac{k_B^2}{eT_F}T = \alpha T \qquad (8.7.1)$$

у немагнитных решёток аномально велики по сравнению с нормальными металлами.

5. Наблюдается сильное, аномальное увеличение коэффициента Холла при понижении температуры от $T \gg T_к$ до $T \leqslant T_к$.

6. Гигантское увеличение эффективной массы электронов при $T < T_к$ приводит к резкому уменьшению электронного вклада в теплопроводность в этой области температур.

7. Сверхпроводящие характеристики сверхпроводящих кондо-систем резко отличаются от аналогичных характеристик обычных, классических сверхпроводников.

Некоторые характеристики немагнитных «$j = 1/2$» кондо-решёток $CeCu_2Si_2$, $CeAl_3$, $CeCu_6$, UBe_{13} и, для сравнения, нормального металла — меди — приведены в табл. 8.7.1.

Таблица 8.7.1

γ — коэффициент электронной теплоёмкости, пропорциональный плотности состояний на уровне Ферми, $\chi(0)$ — магнитная восприимчивость, $m^*_{тф}/m_0$ — эффективная масса в единицах массы свободного электрона, T_F, k_F и V_F — фермиевские температура, волновой вектор и скорость электронов, $R_H(4,2)/R_H(100)$ — отношение коэффициентов Холла при двух температурах 4,2 К и 100 К

Металл	$\gamma(T\to 0)$, $\frac{мДж}{моль\cdot K^2}$	χ, ед. CGSM	$\frac{m^*_{тф}}{m_0}$	T_F, К	k_F, 10^8 см$^{-1}$	V_F, $10^5\ \frac{см}{с}$	$\frac{R_H(4,2)}{R_H(100)}$
$CeCu_2Si_2$	1050	0,0065	500	8	0,74	1,7	15
$CeAl_3$	1620	0,036	800	5	0,73	1	18
$CeCu_6$	1450	0,027	10^2–10^3	3	1,0	1	10
UBe_{13}	1100	0,015		10	0,87	3,4	12
Cu	0,7	10^{-6}		$8\cdot 10^4$	1,36	0,57	1

Таким образом, по совокупности низкотемпературных свойств немагнитные кондо-решётки не имеют аналогов среди всех известных типов твёрдых тел, и должны рассматриваться как принципиально новый класс металлических систем.

Глава 9

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

§ 9.1. Общие положения

В физике полупроводников принято рассматривать два основных типа элементарных возбуждений электронной системы: электроны и дырки. Отметим, что электроны и дырки в полупроводниках, как квазичастицы, принципиально отличаются от элементарных возбуждений типа «частица» и «античастица», которые были рассмотрены в гл. 6, при описании энергетического спектра электронов в металлах.

«Частицы» и «античастицы» независимо от их энергии имеют одну и ту же скорость. При включении электрического поля эта скорость не меняется, а меняется число элементарных возбуждений, которое определяет силу тока. В терминах «частица» и «античастица» смещение изоэнергетических поверхностей в электрическом поле описывается увеличением числа пар элементарных возбуждений, скорость которых определяется законом дисперсии, а не величиной приложенного электрического поля.

В полупроводниках электрический ток создаётся «электронами» и «дырками», число которых при заданной температуре сохраняется постоянным, а величина тока определяется средней скоростью, которую они приобретают в электрическом поле.

Различие в характере элементарных возбуждений в спектре металлов и полупроводников связано с различием химической связи у этих двух классов веществ. В металлах связь осуществляется коллективизированными электронами внешних электронных оболочек атомов. Поэтому металл можно представить как решётку, образованную положительно заряженными атомными остовами, погружённую в отрицательно заряженную ферми-жидкость. У полупроводников решётка образована нейтральными атомами, связанными или чисто ковалентной связью (атомарные полупроводники подгруппы B^{IV} периодической системы элементов) или смешанными ковалентно-ионными связями (кристаллы соединений $A^{III}B^{V}$, $A^{IV}B^{VI}$ и другие бинарные системы).

Беспримесные и бездефектные полупроводники при $T = 0$ К являются фактически диэлектриками. Это означает, что у полупроводников полностью заполненная верхняя валентная зона, образованная парами электронов на связывающих молекулярных гибридных орбиталях

(например, sp^3 у полупроводников типа алмаза и кремния), отделена от зоны проводимости запрещённой зоной E_g. По своему физическому смыслу ширина запрещённой зоны соответствует энергии ионизации — минимальной энергии, которую необходимо затратить, чтобы перевести электрон из связанного состояния на молекулярной орбитали в несвязанное состояние в зоне проводимости, т. е. в состояние, в котором электрон может свободно перемещаться в решётке.

§ 9.2. Электроны и дырки

Для создания подвижных электронов необходим разрыв некоторого количества связей. Связи могут разрываться при повышении температуры и под действием ионизирующих излучений. При разрыве каждой связи возникает один электрон в зоне проводимости и одно вакантное квантовое состояние в валентной зоне. Обычно в полупроводниках число возбуждённых электронов мало по сравнению с числом атомов в решётке. Поэтому электроны в полупроводниках, в большинстве случаев за исключением сильнолегированных систем, можно рассматривать как слабо неидеальный ферми-газ. Соответственно, можно не учитывать поправки, связанные с перенормировкой массы электронов в результате ферми-жидкостного взаимодействия.

Вакантные квантовые состояния, возникающие в решётке при разрыве ковалентных или смешанных связей, получили название *дырок* (рис. 9.2.1). Напомним, что каждая связь образуется парой электронов с противоположно направленными спинами. В основном состоянии система атомов, связанных ковалентными связями, электрически нейтральна. Удаление электрона с одной из связей со спином, например, $1/2$ приводит к образованию положительно заряженной области с зарядом $+e$ и спином $-1/2$. В это состояние может перейти электрон с одной из соседних связей. Но при этом соседняя связь разрывается и область положительного заряда (дырка) перемещается в это место. Поскольку переходы электронов в состояние с разорванной связью с соседних эквивалентных молекулярных орбиталей равновероятны, дырка хаотически мигрирует в кристаллической решётке. Естественно, что состояние с разорванной связью может заполнить также любой из оторванных электронов, т. е. любой электрон, находящийся в зоне проводимости (если он приближается к разорванной связи), что энергетически выгодно.

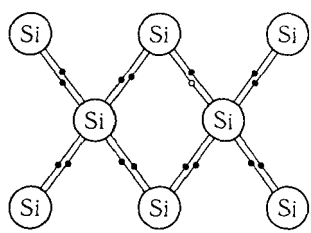


Рис. 9.2.1. Отсутствие электрона (светлый кружок) на одной из ковалентных связей в кремнии

Поэтому при каждой заданной температуре в полупроводниках устанавливается динамическое равновесие между числом (p) разрывающихся связей, т. е. числом (n) электронов, перебрасываемых в зону

проводимости, и числом обратных переходов. В связи с этим электроны и дырки можно рассматривать как квазичастицы лишь при условии, что их времена жизни τ настолько велики, что соответствующие им неопределённости энергии $\Delta E \sim \hbar/\tau$ существенно меньше энергии самих квазичастиц.

Среднее время жизни электронов в зоне проводимости (и соответственно дырок в валентной зоне) в собственных (без примесей) полупроводниках обратно пропорционально вероятности W рекомбинации, т. е. заполнения электроном одной из разорванных связей в валентной зоне. Из самых общих соображений, вероятность рекомбинации пропорциональна числу p разорванных связей (дырок): $W = \alpha p$. Коэффициент пропорциональности α характеризует вероятность рекомбинации при единичном акте взаимодействия.

В газовой модели каждый акт рекомбинации рассматривается как результат соударения электрона с дыркой, которой приписывается некоторое эффективное сечение S рассеяния (взаимодействия). Тогда частота соударения электронов с одной дыркой будет равна числу электронов, заключённых внутри цилиндра с основанием S и длиной, равной средней тепловой скорости v_T движения электронов, т. е. Sv_Tn, где n — число электронов в единице объёма, а средняя частота соударений одного электрона — Sv_T. Частота рассеяния одного электрона на p дырках будет соответственно Sv_Tp, а время жизни электрона

$$\tau \sim \frac{1}{Sv_Tp} = \frac{1}{Sv_Tn}, \quad \text{так как} \quad n = p. \tag{9.2.1}$$

Чтобы электрон можно было рассматривать как квазичастицу с энергией E_n, неопределённость его энергии ΔE_n должна быть меньше этой величины:

$$\Delta E_n \sim \frac{\hbar}{\tau} \sim \hbar S v_T n(T) \ll E_n. \tag{9.2.2}$$

Полагая $E_n = m_0 v_T^2/2 \approx k_\text{B}T$, находим

$$\hbar S v_T n(T) \ll \frac{m_0 v_T^2}{2}. \tag{9.2.3}$$

Подставляя значение $v_T \approx \sqrt{2k_\text{B}T/m_0}$, находим

$$n(T) \ll \frac{1}{\hbar S}\sqrt{\frac{k_\text{B}Tm_0}{2}}. \tag{9.2.4}$$

Естественно считать, что радиус эффективного сечения взаимодействия у дырки порядка пространственной протяжённости разорванной связи, т. е. ~0,1 нм. При этом предположении неравенство (9.2.4) выполняется в области высоких температур практически для всех собственных полупроводников

$$\frac{1}{\hbar S}\sqrt{\frac{k_\text{B}Tm_0}{2}} \sim 10^{20}\ \text{см}^{-3}\sqrt{\frac{T}{1\ \text{K}}}.$$

Оно также хорошо выполняется в области низких температур, так как $n(T)$ при понижении температуры экспоненциально быстро уменьшается.

Таким образом, элементарные возбуждения — электроны (будем обозначать их индексом e) и дырки (будем обозначать их индексом h) в полупроводниках можно рассматривать как квазичастицы с определёнными значениями энергии и импульса.

Подчеркнём ещё раз, что дырка в полупроводниках и «античастица» в металлах — существенно разные понятия. Дырка имеет определённый физический образ — разорванную связь в решётке полупроводника. Обязательным условием рождения дырки является наличие двухзонного спектра: валентной зоны и зоны проводимости, разделённых энергетической щелью, т. е. областью запрещённых значений энергии. «Античастица» в металлах не имеет определённого физического образа — она описывает возбуждённое состояние ферми-жидкости, как единой системы сильно взаимодействующих электронов. Рождение «античастиц» не связано с межзонными переходами электронов. «Античастицы» вводятся в каждой энергетической зоне, т. е. для каждой изоэнергетической поверхности в отдельности.

§ 9.3. Закон дисперсии электронов и дырок

Энергетические спектры электронов и дырок в полупроводниках и их законы дисперсии формируются движением электронов и дырок в поле периодического потенциала решётки.

Волновая функция электрона и дырки в полупроводнике, так же как волновая функция электрона в металле, может быть представлена на основании теоремы Блоха (см. § 6.4) в виде плоской волны, модулированной с периодом решётки

$$\psi_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{kr}), \tag{9.3.1}$$

где

$$u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{a}), \tag{9.3.2}$$

$\mathbf{a}$ — период решётки.

Рассеяние Блоховских волн на периодическом потенциале решётки приводит к образованию многозонного энергетического спектра электронов и дырок в полупроводниках.

Однако, при рассмотрении этой задачи надо учитывать следующее. У металлов величины разрыва энергии на границах зон Бриллюэна (рис. 6.7.2), определяющие расстояния между энергетическими зонами (ширины областей запрещённых значений энергии) равнялись, приблизительно, удвоенному значению величины эффективного рассеивающего потенциала $V_{\text{эф}}$ для данного направления в пространстве импульсов. У металлов величины $V_{\text{эф}}$ практически всегда малы. Малость $V_{\text{эф}}$ является следствием, с одной стороны, сильной экранировки истинного кулоновского потенциала ионов решётки электронами, концентрация

которых у металлов велика, и, с другой стороны, большой величины фермиевской ($v_F \approx 10^6$ м/с) скорости движения электронов в решётке.

У полупроводников ситуация сильно отличается: концентрация свободных электронов мала и мала также скорость их движения, соответствующая значению тепловой энергии $k_B T$. Поэтому величина рассеивающего потенциала в полупроводниках намного больше, чем в металлах. В результате, расстояние между энергетическими зонами (зонами разрешённых значений энергии квазичастиц) у полупроводников во много раз превышают аналогичные расстояния у металлов, что приводит к тому, что нижняя валентная зона у полупроводников всегда полностью заполнена, а верхняя зона проводимости — пуста, причём расстояние между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости обычно достаточно велико.

В связи со сказанным, энергетический спектр квазичастиц в полупроводниках можно приближённо рассчитать, используя уравнение Шрёдингера

$$-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m}\psi + U\psi = E\psi, \tag{9.3.3}$$

где U — потенциальная энергия квазичастиц в периодическом поле решётки. Выражение для U, в первом приближении, соответствует неэкранированному кулоновскому потенциалу атомов решётки $\sim e^2/r$, если $r < a$ (a — период решётки) и $\sim e^2/\varepsilon r$ (при $r \gg a$), где ε — диэлектрическая проницаемость решётки.

Кроме того, в большинстве случаев следует учитывать энергию спин-орбитального взаимодействия, описываемую гамильтонианом $\widehat{H}_{so}$. С учётом энергии спин-орбитального взаимодействия уравнение (9.3.3) приобретает вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m^2}\nabla^2\psi + \widehat{H}_{so}\psi + U\psi = E\psi. \tag{9.3.4}$$

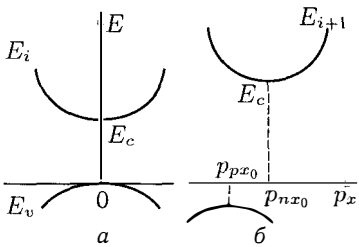


Рис. 9.3.1. Зависимости энергии электрона от одной компоненты импульса для зоны E_i (*а*) и E_{i+1} (*б*)

Решение этого уравнения определяет собственные значения волновой функции вида (9.3.1) и собственные значения энергии $E_i = E_i(\mathbf{p})$, выражающие закон дисперсии квазичастиц в i-й энергетической зоне.

Закон дисперсии удобно изображать графически. При этом обычно используется одно из следующих двух представлений.

1. В выражении $E_i = E_i(\mathbf{p})$ фиксируются поочерёдно две из трёх компонент квазиимпульса, и строится зависимость энергии от третьей компоненты. Зафиксируем, например, компоненты p_y и p_z. Возможные зависимости $E_i = E_i(p_x)$ для i-й и $(i+1)$-й зон изображены на рис. 9.3.1, *а*, *б*. Для анизотропного закона дисперсии зависимости $E_i = E_i(p_x)$, $E_i = E_i(p_y)$, $E_i = E_i(p_z)$ различаются между собой. Импуль-

сы отсчитываются от точек в зоне Бриллюэна, соответствующих минимумам энергии в зоне проводимости (например, p_{nx_0} для электронов) и максимумам энергии в валентной зоне для дырок (например, p_{px_0} для дырок). Пусть положения этих точек определяются векторами (p_{ex_0}, p_{ey_0}, p_{ez_0}) и (p_{hx_0}, p_{hy_0}, p_{hz_0}), а изоэнергетические поверхности электронов и дырок — трёхосные эллипсоиды. Для простоты предположим, что компоненты импульса p_{ex}, p_{ey}, p_{ez} совпадают с главными осями электронного эллипсоида, а p_{hx}, p_{hy}, p_{hz} — дырочного.

Тогда, выражения для энергии электронов и дырок имеют вид

$$E_e(p) = E_c + \frac{(p_{ex} - p_{ex_0})^2}{2m_{ex}} + \frac{(p_{ey} - p_{ey_0})^2}{2m_{ey}} + \frac{(p_{ez} - p_{ez_0})^2}{2m_{ez}}, \qquad (9.3.5)$$

$$E_h(p) = E_v - \frac{(p_{hx} - p_{hx_0})^2}{2m_{hx}} + \frac{(p_{hy} - p_{hy_0})^2}{2m_{hy}} + \frac{(p_{hz} - p_{hz_0})^2}{2m_{hz}}, \qquad (9.3.6)$$

где m_{ex}, m_{ey}, m_{ez} и m_{hx}, m_{hy}, m_{hz} — диагональные компоненты тензоров эффективной массы электронов и дырок соответственно.

2. Фиксируются различные значения энергии в i-й зоне и строятся соответствующие им изоэнергетические поверхности $E_i(p) = \text{const}$. Совокупность изоэнергетических поверхностей в зоне полностью описывает закон дисперсии. Изоэнергетические поверхности имеют центр симметрии и обладают всеми элементами симметрии данной кристаллической решётки.

Заметим, что у полупроводников, благодаря большой величине решёточного потенциала, отклонение от квадратичного закона дисперсии вблизи точек в зоне Бриллюэна, соответствующих минимумам и максимумам энергии, проявляется при значительно меньших значениях квазиимпульса, чем у металлов. Законы дисперсии электронов и дырок определяют тензор их динамической (транспортной) эффективной массы (см. (6.11.9)) для заданного направления квазиимпульса.

§ 9.4. Плотность состояний электронов и дырок

Рассмотрим сначала квадратичные законы дисперсии для электронов и дырок. В этом случае их полные энергии записываются в виде

$$E_e = E_c + \frac{p_e^2}{2m_e} \qquad (9.4.1)$$

для электронов и

$$E_h = E_v - \frac{p_h^2}{2m_h} \qquad (9.4.2)$$

для дырок.

Плотность состояний в пространстве импульсов постоянна — на каждое значение импульса приходится объём $(2\pi\hbar)^3/V$ (V — объём кристалла). Число квантовых состояний, рассчитанное на единицу объёма кристалла, составляет $2/(2\pi\hbar)^3$. Множитель 2 учитывает две возможные ориентации спина электрона в каждом состоянии. Для

сферической поверхности Ферми плотность состояний легко рассчитывается. Число состояний в сферическом слое радиуса p и ширины dp

$$dN = \frac{8\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{9.4.3}$$

Для электронов

$$p_e^2 = 2m_e(E_e - E_c), \quad dp_e = \frac{\sqrt{m_e}}{\sqrt{2(E_e - E_c)}}\, dE_e.$$

Функция спектральной плотности электронных состояний имеет вид, аналогичный выражению (6.14.9), только энергия в данном случае отсчитывается от дна зоны проводимости E_c:

$$\nu(E_e) = \frac{dN}{dE_e}(E_e) = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2\hbar^3}(m_e)^{3/2}(E_e - E_c)^{1/2}. \tag{9.4.4}$$

Соответственно, для дырок энергия отсчитывается от потолка валентной зоны E_v:

$$\nu(E_h) = \frac{dN}{dE_h}(E_h) = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2\hbar^3}(m_h)^{3/2}(E_v - E_h)^{1/2}. \tag{9.4.5}$$

Для эллипсоидальных изоэнергетических поверхностей с квадратичным законом дисперсии в формулы (9.4.4) и (9.4.5) вместо сомножителей эффективных масс m_e и m_h войдут произведения диагональных компонент тензоров эффективной массы электронов и дырок в степени 1/3: $(m_{ex}m_{ex}m_{ex})^{1/3}$ и $(m_{hx}m_{hx}m_{hx})^{1/3}$, которые определяют соответствующие эффективные массы плотности состояний (см. § 6.14).

§ 9.5. Статистика электронов и дырок и их концентрации

Электроны и дырки, как частицы с полуцелым спином подчиняются статистике Ферми–Дирака. Вероятность того, что электрон при температуре T находится в квантовом состоянии с энергией E_e, выражается функцией распределения f_{E_e} (см. (1.3.10), рис. 1.3.1).

Химический потенциал μ определяется как величина изменения любого термодинамического потенциала системы при изменении числа частиц на единицу. Обратим внимание, что при этом учитывается изменение как кинетической, так и потенциальной энергии системы. Поэтому в зависимости от того, какая энергия при добавлении частицы меняется сильнее, химпотенциал имеет или положительное или отрицательное значение. Положительное значение μ означает, что при увеличении числа частиц кинетическая энергия системы возрастает быстрее, чем меняется потенциальная. И наоборот, отрицательное значение μ указывает на то, что при увеличении числа частиц возрастание (по модулю) отрицательной потенциальной энергии, обусловленной силами взаимодействия между частицами, преобладает над положительным значением увеличения кинетической энергии.

Вероятность заполнения энергетических состояний для ферми-газа описывается формулой (1.3.10), μ всегда положительно. Напомним, что в ферми-распределении (1.3.10) учитывается только кинетическая энергия частиц. Потенциальной энергии здесь просто нет. Добавим к системе электронов один электрон. При $T = 0\,\mathrm{K}$ распределение Ферми имеет вид ступеньки. Все состояния с энергией $E \leqslant E_\mathrm{F}$ заполнены электронами. Поэтому, независимо от того, добавляем ли мы один электрон, или рассматриваем систему с увеличенным на единицу числом электронов, при этой операции появляется дополнительный электрон в ближайшем состоянии к энергии Ферми. Это означает, что энергия системы увеличивается на энергию электрона в этом состоянии, т. е. на $E_\mathrm{F} = p_\mathrm{F}^2/(2m_e)$. Следовательно, при $T = 0$ химпотенциал совпадает с E_F ($\mu(0) = E_\mathrm{F}$).

При температурах, отличных от нуля, граница распределения Ферми размывается на величину $\sim k_\mathrm{B}T$. Однако, в этом случае, очевидно, что при добавлении электрона размытая граница распределения, т. е. химпотенциал, будет положительным.

Заметим, что при размытой ступеньке в распределении Ферми добавляемый электрон может, с определённой вероятностью, занять любое место в области размытия. Химпотенциал определяется средней энергией электрона $\langle E \rangle$ в этой области. Ширина размытия определяется температурой, а не количеством электронов в системе. Поэтому при изменении числа электронов граница распределения смещается, оставаясь подобной самой себе. При этом среднее изменение энергии определяется значением энергии, соответствующим вероятности заполнения состояний равной 1/2, которая и определяет величину $\mu(T)$ при заданной температуре. Зависимость μ от температуры связана с тем, что при повышении температуры ступенька размывается несимметрично относительно значения $\mu(0)$ при $T = 0$ (рис. 9.5.1). Зависимость μ от температуры описывается формулой

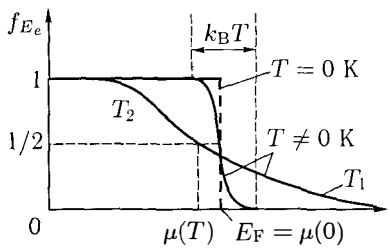


Рис. 9.5.1. Распределение Ферми при $T = 0$ и двух разных температурах T_1 и T_2 ($T_2 > T_1 \neq 0$)

$$\mu(T) \approx \mu(0)\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_\mathrm{B}T}{\mu(0)}\right)^2\right]. \qquad (9.5.1)$$

Система квазичастиц, для которой распределение Ферми имеет характер ступеньки, т. е. когда $k_\mathrm{B}T \ll \mu(0) = E_\mathrm{F}$, называется вырожденной. Наоборот, при условии $k_\mathrm{B}T \gg \mu$ вероятность заполнения электронных состояний описывается «хвостом» фермиевского распределения.

Как видно из формулы (9.5.1) химпотенциал при этом становится отрицательным. Формально это означает, что вероятность заполнения

состояний в области положительных значений энергии ($E > 0$) становится меньше $1/2$. Если к такой системе добавить один электрон, то его средняя энергия, соответствующая значению $\mu(T)$ при $f_E = 1/2$, будет отрицательна. Такая система частиц называется невырожденной.

Рассмотрим собственный полупроводник и будем отсчитывать энергию от дна верхней валентной зоны (рис. 9.5.2, *а*). При $T = 0$ все состояния в валентной зоне заполнены, в зоне проводимости — сво-

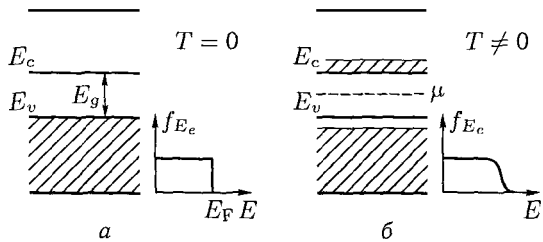


Рис. 9.5.2. Схема зонной структуры и распределения электронов по энергии для собственного полупроводника при $T = 0$ (*а*) и $T \neq 0$ (*б*). Занятые электронами состояния заштрихованы

бодны. При повышении температуры электроны с верхних энергетических уровней валентной зоны начинают перебрасываться (приобретая добавочную энергию $\sim k_B T$) на свободные состояния у дна зоны проводимости (рис. 9.5.2, *б*). В результате образуются свободные состояния (разорванные связи — дырки) в верхней части валентной зоны и заполненные электронами состояния у дна зоны проводимости. Такому распределению электронов соответствует фермиевская функция с размытой границей.

Напомним, что функция f_{E_e} определяет вероятность заполнения состояний с заданной энергией при температуре T. Поскольку в запрещённой зоне электронных состояний нет, то распределение квазичастиц описывается только начальным и конечным участками области размытия функции f_{E_e}.

Как видно из рис. 9.5.2, уровень μ расположен в запрещённой зоне. Будем считать, что $E_c - \mu \geqslant 2k_B T$. Тогда и $E_e - \mu$ (поскольку $E_e \geqslant E_c$) будет заведомо удовлетворять этому условию. Тогда, пренебрегая единицей в распределении (1.3.10), получаем функцию распределения электронов в зоне проводимости типа распределения Максвелла–Больцмана

$$f_{E_e} \approx \exp\left(-\frac{E_e - \mu}{k_B T}\right). \tag{9.5.2}$$

Вероятность того, что состояние с энергией E_h не занято электронами, т. е. вероятность того, что это состояние заполнено дыркой, есть

$$f_{E_h} = 1 - f_{E_e} = \frac{1}{e^{(\mu - E_h)/k_B T} + 1}. \tag{9.5.3}$$

При условии $\mu - E_v \geqslant 2k_{\text{B}}T$ это выражение переходит в

$$f_{E_h} \approx \exp\left(-\frac{\mu - E_h}{k_{\text{B}}T}\right). \qquad (9.5.4)$$

Остановимся на положении уровня химпотенциала. В собственном полупроводнике количества электронов и дырок всегда равны. Однако их распределения по энергии (для электронов энергию будем отсчитывать от дна зоны проводимости E_c, для дырок — от потолка валентной зоны E_v) зависят от плотности состояний в зоне проводимости и валентной зоне. Число электронов в интервале энергии dE_e равно $\nu(E_e)f_{E_e}(E_e,T)\,dE_e$, где $\nu(E_e)$ — функция плотности состояний (9.4.4), а $f_{E_e}(E_e,T)$ вероятность их заполнения (9.5.2).

Число дырок в интервале энергии dE_h определяется выражением $\nu(E_h)f_{E_h}(E_h,T)\,dE_h$. Видно, что чем больше плотность состояний в зоне, тем больше заполненных электронных состояний при данной энергии. Поэтому, чем выше плотность состояний, тем уже (по энергии) область заполненных состояний в зоне проводимости и дырок в валентной зоне. И наоборот, чем меньше плотность состояний — тем в более широком энергетическом интервале вблизи E_c распределяется то же самое количество электронов.

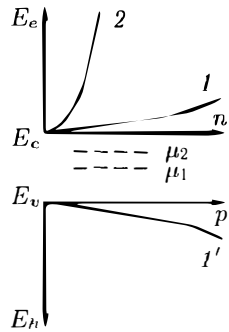


Рис. 9.5.3. Зависимость энергии электронов E_e в зоне проводимости (*1*) и энергии дырок в валентной зоне E_p (*1′*) при высокой совпадающей плотности состояний, химпотенциал — μ_1 и при низкой плотности состояний электронов (*2*), химпотенциал — μ_2

Выше указывалось, что величина химпотенциала определяется изменением энергии системы частиц при увеличении их числа на единицу или иначе — средней энергией добавляемого электрона. Если плотности состояний в валентной зоне и зоне проводимости одинаковые, то средняя энергия добавляемого электрона будет соответствовать середине запрещённой зоны (кривая *1* на рис. 9.5.3), химпотенциал μ_1 находится в середине зоны. Пусть теперь плотность состояний в зоне проводимости уменьшается. Тогда среднее значение энергии заполненных состояний, отсчитанное от дна зоны, будет увеличиваться (кривая *2* на рис. 9.5.3). В результате это приводит к увеличению средней энергии системы при добавлении одного электрона и соответственно смещению уровня химпотенциала вверх (μ_2 расположен ближе к дну зоны проводимости). При уменьшении плотности дырочных состояний в валентной зоне μ смещается вниз. Таким образом, уровень химпотенциала всегда располагается ближе к той зоне, в которой плотность состояний меньше.

При повышении температуры, концентрации электронов и дырок увеличиваются. При этом среднее значение энергии квазичастиц рас-

тёт быстрее в зоне с меньшей плотностью состояний. В результате уровень химпотенциала смещается при повышении температуры в сторону зоны, в которой плотность состояний меньше и, при достаточно высокой температуре может пересечь границу зоны и оказаться в зоне проводимости. Это приведёт к тому, что электроны в зоне проводимости, при определённой концентрации, перейдут в вырожденное состояние.

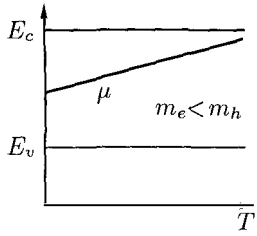


Рис. 9.5.4. Положение уровня химического потенциала μ в зависимости от температуры у собственного полупроводника с плотностью состояний в зоне проводимости E_c меньшей, чем в валентной зоне E_v (эффективная масса электронов m_e меньше эффективной массы дырок m_h)

Плотность состояний пропорциональна эффективной массе квазичастиц. Поэтому положение уровня химпотенциала в запрещённой зоне определяется отношением эффективных масс m_e/m_h электронов и дырок: μ всегда расположен ближе к зоне лёгких квазичастиц, и тем ближе к ней, чем больше разница в массах квазичастиц (рис. 9.5.4).

Концентрации электронов и дырок в зонах.

Ограничимся рассмотрением невырожденного газа электронов и дырок. При известной плотности состояний $\nu(E)$ и функции распределения $f_{E_e}(E_e, T)$ концентрация n электронов в зоне проводимости определяется формулой

$$n = \int\limits_{E_c}^{\infty} \nu(E_e) f_{E_c}(E_e, T)\, dE_e. \qquad (9.5.5)$$

Здесь $\nu(E_e)$ — плотность состояний в зоне для кристалла единичного объёма в приближении квадратичного закона дисперсии, $f_{E_c}(E_e, T)$ — функция (9.5.2), определяющая вероятность заполнения энергетических состояний в зоне. Подставляя (9.5.2) в (9.5.5), находим

$$n = \int\limits_{E_c}^{\infty} \frac{\sqrt{2}}{\pi^2 \hbar^3} (m_e)^{3/2} E_e^{1/2} \exp\left(-\frac{E_e - \mu}{k_B T}\right) dE_e \approx$$

$$\approx 2 \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{(2\pi\hbar)^2}\right)^{3/2} \exp\frac{\mu - E_e}{k_B T}. \qquad (9.5.6)$$

Аналогично, для концентрации дырок p получаем

$$p = 2 \left(\frac{2\pi m_h k_B T}{(2\pi\hbar)^2}\right)^{3/2} \exp\frac{E_h - \mu}{k_B T}. \qquad (9.5.7)$$

Глава 10

ЭКСИТОНЫ

§ 10.1. Экситоны Френкеля и Ванье–Мотта

Экситоном называется электрически нейтральная квазичастица. Это — или мигрирующее в кристалле возбуждение атомов или молекул, не связанное с переносом массы или электрического заряда, или связанное состояние пары электрон–дырка в полупроводниках. Энергетические уровни этих возбуждений располагаются ниже дна зоны проводимости в полупроводнике. Представление об экситоне впервые введено в 1931 г. Я. И. Френкелем для объяснения поглощения света в некоторых кристаллах без генерации носителей тока. Позднее Дж. Ванье и Н. Мотт ввели представление об экситоне как о связанном состоянии электрона и дырки, перемещающемся по кристаллу.

Экситон представляет собой связанное состояние двух квазичастиц противоположного по знаку и равного по абсолютной величине заряда. Необходимым условием образования экситонов является слабая экранировка взаимодействующих квазичастиц, т. е. большая величина радиуса экранирования по сравнению с размерами образующихся экситонов. Поскольку радиус экранирования обратно пропорционален концентрации квазичастиц, то экситоны могут образовываться только в полупроводниках и диэлектриках, в которых концентрация n свободных носителей заряда мала: обычно n не должно превышать 10^{16}–10^{17} см$^{-3}$.

В металлах концентрация электронов настолько велика, что кулоновское притяжение между фермиевскими электронами, расположенными на электронных и дырочных изоэнергетических поверхностях, не может привести к образованию связанных состояний с радиусом, превышающим межатомные расстояния. Существует два типа экситонов — *экситоны малого и экситоны большого радиуса.* Первые получили название *экситонов Френкеля, вторые — экситонов Ванье–Мотта.*

10.1.1. Экситоны Френкеля. Экситонами Френкеля называются экситоны, радиус которых меньше расстояния между атомами в решётке. Такие экситоны могут существовать в кристаллах, в которых внутримолекулярное взаимодействие значительно сильнее межмолекулярного. Обычно это бывает в диэлектриках, полупроводниках или органических проводниках (типа антрацена).

Экситоны Френкеля возникают при переходах одного из связанных электронов (электронов внутренних оболочек) на более высокие энергетические уровни, или в кристаллах с ковалентными связями (типа германия и кремния) переходами в пределах одной связи, например, из s в p состояния. Возбуждения такого типа не могут экранироваться другими электронами, так как последние находятся в связанном состоянии. Таким образом, возможно образование связанного состояния возбуждённого электрона и образовавшейся положительно заряженной дырки внутри атома или молекулы.

Заметим, что возбуждённый электрон и «дырку» нельзя рассматривать как квазичастицы, так как они образуют связанное состояние и по отдельности не могут перемещаться в кристалле. Однако при таком возбуждении у атома или молекулы возникает дополнительный дипольный момент, который создаёт электрическое поле, убывающее при удалении от диполя по закону $1/r^3$, т. е. достаточно медленно. Это поле может индуцировать дипольный момент у соседнего атома, соседний атом, в свою очередь, — у следующего атома и так далее. А так как время жизни каждого атома в возбуждённом состоянии конечно, то такое возбуждение может распространяться по кристаллу. Таким образом, основным механизмом передачи энергии возбуждения является электромагнитное взаимодействие между атомами в решётке.

Возбуждённое полярное состояние атомов решётки, состоящее из сильно связанных пар разноимённых зарядов, и представляет собой экситон Френкеля, обладающий определённой энергией и квазиимпульсом.

Поскольку электрическое поле, создаваемое дипольным моментом возбуждённого атома, анизотропно, энергия взаимодействия между соседними атомами в направлениях вдоль и перпендикулярно вектору поляризации (в изотропных веществах) будет различной. В связи с этим существуют два типа экситонов Френкеля: *продольные и поперечные*. У продольных — вектор поляризации направлен вдоль волнового вектора, параллельно квазиимпульсу экситона. У поперечных экситонов — перпендикулярно.

Электрическое поле диполя убывает быстрее в направлении вдоль дипольного момента и медленнее в перпендикулярном направлении. Поэтому энергия диполь-дипольного взаимодействия соседних атомов для поперечных экситонов больше, чем для продольных. Соответственно, энергия и скорость поперечных экситонов больше, чем продольных. Теперь, поскольку анизотропия электрического поля на межатомном расстоянии зависит от длины диполя (чем меньше длина, тем больше анизотропия, для точечного диполя анизотропия поля равна бесконечности), различие энергии у продольных и поперечных экситонов определяется степенью локализации экситона: чем сильнее локализован экситон, тем больше разность энергий продольных и поперечных экситонов.

Иной подход основан на представлении волны поляризации решётки в виде последовательных прыжков сильно связанных пар электрон–дырка с одного атома на другие. В этом представлении амплитуда вероятности прыжка пары определяется матричным элементом

$$V_{ij} = \langle \psi_{Ri}(r_e, r_h) U \psi_{Rj}(r_e, r_h) \rangle, \quad i \neq j. \tag{10.1.1}$$

Здесь $\psi_{Ri}(r_e, r_h)$ — волновая функция пары электрон-дырка в атоме с номером i, R_i — координата этого атома, r_e и r_h — координаты электрона и дырки в атоме, U — потенциал, создаваемый парой электрон–дырка. Если при возбуждении атома (переходе электрона из основного состояния с энергией E_0 в возбуждённое состояние с энергией E_n) изменяется симметрия распределения электронной плотности в атоме, то у атома возникает связанный с возбуждением дипольный момент $\mathbf{P}_i$. Поле диполя убывает пропорционально $1/r^3$. При сильной локализации волновой функции пары на атоме величина V_{ij} быстро убывает при увеличении расстояния между атомами, в результате чего основной вклад в подвижность экситонов дают прыжки между соседними атомами.

Уровни энергии ε_n экситона подобны уровням в атоме водорода

$$\varepsilon_n = -\frac{\mu e^4}{2\varepsilon^2 \hbar^2 n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots, \tag{10.1.2}$$

где ε — диэлектрическая проницаемость среды,

$$\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}. \tag{10.1.3}$$

— приведённая масса электронно-дырочной пары.

Степень локализации волновой функции определяется радиусом Бора экситона a_{ex}:

$$a_{\text{ex}} = \frac{\varepsilon \hbar^2}{\mu e^2}. \tag{10.1.4}$$

Эффективная масса m_{ex} экситона обратно пропорциональна подвижности экситонов. Подвижность, в свою очередь, определяется вероятностью прыжков, которая, из самых общих соображений, должна быть пропорциональна энергии диполь-дипольных взаимодействий соседних атомов и величине a_{ex}/a, где a — расстояние между атомами. Так как энергия диполь-дипольного взаимодействия пропорциональна квадрату дипольного момента $\mathbf{P}_i$ возбуждённого атома, то эффективная масса экситона

$$m_{\text{ex}} \sim \frac{a}{|\mathbf{P}_i|^2 a_{\text{ex}}}. \tag{10.1.5}$$

Напомним, что величина эффективной массы квазичастиц определяет ширину зоны: чем больше эффективная масса, тем уже зона.

10.1.2. Экситоны Ванье–Мотта. Экситоны Френкеля, отвечающие внутриатомному (внутримолекулярному) возбуждению — экситоны малого радиуса. Они представляют собой предельный, обратный случай экситонов Ванье–Мотта, которые являются экситонами боль-

шого радиуса. В отличие от экситонов Френкеля, в которых составляющие их электроны и дырки не являются квазичастицами, экситоны Ванье–Мотта образуются хорошо определёнными квазичастицами с разноимёнными зарядами. Характерной чертой экситонов Ванье–Мотта является их большой, по сравнению с параметрами решётки, боровский радиус. Поэтому их энергетический спектр формируется не только кулоновским взаимодействием электрона и дырки, но и средним кристаллическим потенциалом решётки, в отличие от случая экситонов малого радиуса, в которых взаимодействие определяется истинным, не усреднённым кулоновским потенциалом.

Связанные состояния электрона и дырки возникают в результате кулоновского притяжения между квазичастицами, подобно тому, как связываются кулоновскими силами электрон и протон в атоме водорода или электрон и позитрон в атоме позитрония. Если время жизни экситона достаточно велико, экситон может перемещаться в кристалле как некоторая нейтральная квазичастица, обладающая определённой энергией и импульсом p_{ex}. Собственные значения энергии экситона при отсчёте энергии от потолка валентной зоны

$$E_n = \varepsilon_n + \frac{p_{\text{ex}}^2}{2m_{\text{ex}}} + E_g, \tag{10.1.6}$$

где E_g — ширина запрещённой зоны полупроводника, ε_n — отрицательная энергия связи электрона и дырки (энергия относительного орбитального движения электрона и дырки, связанных в экситон), определяемая формулой (10.1.2), $p_{\text{ex}}^2/m_{\text{ex}}$ — кинетическая энергия центра масс экситона, движущегося по кристаллу как целое с импульсом p_{ex} и массой m_{ex}. У покоящегося экситона эта энергия равна нулю и

$$E_n = E_g - |\varepsilon_n| < 0, \tag{10.1.7}$$

т.е. энергетический уровень (уровни) экситона лежит в запрещённой зоне полупроводника на расстоянии $|\varepsilon_n|$ ниже дна зоны проводимости.

Экситоны Ванье–Мотта можно разделить на два основных типа: *прямые и непрямые экситоны*. Первые образуются в полупроводниках с прямым спектром, когда экстремумы валентной зоны и зоны проводимости расположены в одной и той же точке зоны Бриллюэна и суммарный импульс экситонов равен нулю. Вторые — в полупроводниках с непрямым спектром, в которых экстремумы зон расположены в различных точках зоны Бриллюэна.

10.1.3. Прямые экситоны. Рассмотрим собственный полупроводник, у которого экстремумы зон расположены в одной и той же точке зоны Бриллюэна при $\mathbf{p} = \mathbf{p}_0$ (полупроводник с прямой запрещённой зоной). В основном состоянии (при $T = 0$) валентная зона полностью заполнена электронами и отделена от пустой зоны проводимости прямой щелью E_g (рис. 10.1.1). Поскольку при перемещении электрона из точки *1* в точку *2* импульс системы должен сохраниться, образующаяся

в валентной зоне положительно заряженная дырка (с $m_h > 0$) должна иметь импульс $p_h = -p_e$.

Законы дисперсии электронов и дырок вблизи экстремумов зон имеют вид

$$E_e(p) = E_g + \frac{p_e^2}{2m_e}, \quad E_h = \frac{p_h^2}{2m_h}. \quad (10.1.8)$$

Так как радиус экситона много больше периода решётки, потенциальную энергию экситона можно записать в виде

$$\frac{e^2}{\varepsilon|\mathbf{r}|}, \quad (10.1.9)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость вещества, а $|\mathbf{r}| = |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|$ — расстояние между электроном и дыркой. Значение импульса электрона и дырки в экситоне $p_{e,h} \sim \sqrt{m_{\text{ex}}\varepsilon_n}$. Величина импульса частиц на поверхности Ферми в металлах $p_{\text{F}} \approx \approx \pi\hbar/a \approx \sqrt{m_e E_{\text{F}}}$. Энергия связи ε_n у экситонов большого радиуса всегда много меньше фермиевской энергии E_{F} и, соответственно, $|\mathbf{p}_{e,h}| \ll |\mathbf{p}_{\text{F}}| \approx \pi\hbar/a$, т. е. величины импульса, при котором становится существенной дисперсия. Поэтому в качестве ε с хорошей степенью приближения можно использовать значение статической диэлектрической проницаемости ε_0.

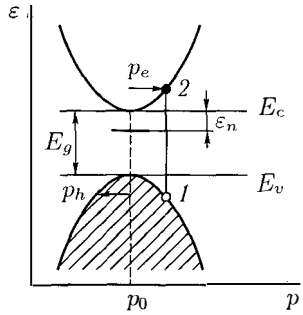


Рис. 10.1.1. Полупроводник с прямой запрещённой зоной E_g в точке $p = p_0$. E_c — дно зоны проводимости, E_v — потолок валентной зоны, ε_n — энергия связи дырки (*1*) и электрона (*2*) в экситоне

Запишем уравнение Шрёдингера для экситонов:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2\psi - \frac{\hbar^2}{2m_h}\nabla_h^2\psi - \frac{e^2}{\varepsilon\,|\mathbf{r}|}\,\psi + E_g\psi = E_n\psi. \quad (10.1.10)$$

Здесь $\psi(r_e, r_h)$ — волновая функция экситона, E_n — соответствующее собственное значение энергии экситона, отсчитанное от энергии основного состояния, т. е. от потолка валентной зоны.

Уравнение (10.1.10) аналогично уравнению Шрёдингера для атома водорода: m_e и m_h соответствуют массам электрона и ядра, а разность $(E_n - E_g)$ — собственным значениям энергии атома. Обозначим через $\mathbf{R}$ координату центра инерции, а через M — полную массу экситона:

$$\mathbf{R} = \frac{m_e\mathbf{r}_e + m_h\mathbf{r}_h}{m_e + m_h}, \quad M = m_e + m_h. \quad (10.1.11)$$

Тогда (10.1.10) можно переписать в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\psi - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2\psi - \frac{e^2}{\varepsilon\,|\mathbf{r}|}\,\psi = (E_n - E_g)\psi. \quad (10.1.12)$$

Здесь μ определяется формулой (10.1.3). С точностью до нормированного множителя решение уравнения (10.1.12) есть волновая функция вида

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \chi(\mathbf{r}) \exp \frac{i(\mathbf{p}_{\text{ex}}\mathbf{R})}{\hbar}. \tag{10.1.13}$$

Здесь $\chi(\mathbf{r})$ — некоторая неизвестная функция, $\mathbf{p}_{\text{ex}}$ — вектор с вещественными компонентами. Подставляя (10.1.13) в (10.1.12), находим

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2\chi - \frac{e^2}{\varepsilon|\mathbf{r}|}\chi = \varepsilon_n\chi, \tag{10.1.14}$$

где $\varepsilon_n = E_n - E_g - p_{\text{ex}}^2/(2M)$. Первый член в (10.1.14) описывает движение экситона как целого. Вектор $\mathbf{p}_{\text{ex}}$ — квазиимпульс центра инерции экситона. Функция $\chi(\mathbf{r})$ описывает относительное движение электрона и дырки.

При $\varepsilon_n < 0$ и $\mathbf{p} = 0$ энергетический уровень экситона E_n расположен в запрещённой зоне: $E_n < E_g$, и решение уравнения (10.1.12) описывает спектр связанных состояний. Учитывая, что по условию нормировки $\int |\chi|\, dr = 1$, находим

$$\chi = \frac{\exp(-r/a_{\text{ex}})}{\sqrt{\pi a_{\text{ex}}^3}}. \tag{10.1.15}$$

Здесь a_{ex} — радиус экситона (см. (10.1.4)). Значения ε_n даются формулой Бора (см. (10.1.2)). Отсюда получаем выражение для собственной энергии экситона

$$E_n = E_g + \frac{p_{\text{ex}}^2}{2M} - \frac{\mu e^4}{2\varepsilon^2\hbar^2 n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{10.1.16}$$

Напомним, что E_n — расстояние от потолка валентной зоны до энергетических уровней экситона, а ε_n — от дна зоны проводимости до соответствующих уровней.

Величины a_{ex} и ε_1 (энергия основного состояния экситона) можно выразить через боровский радиус атома водорода a_0 (см. (2.1.10)) и энергию ионизации $\mathrm{R}hc$ основного состояния атома водорода (см. (2.1.7)):

$$a_{\text{ex}} = \frac{\varepsilon a_0 m_0}{\mu} \approx 0{,}5 \cdot 10^{-10}\,\frac{\varepsilon m_0}{\mu}\ [\text{м}], \quad \varepsilon_1 = \frac{\mu \mathrm{R}hc}{m_0\varepsilon^2} \approx \frac{13{,}6\mu}{m_0\varepsilon^2}\ [\text{эВ}]. \tag{10.1.17}$$

Здесь значения ε_1 и a_{ex} описывают энергию связи и радиус основного состояния экситона, которое соответствует значению главного квантового числа $n = 1$.

В известных полупроводниках и полуметаллах с равными концентрациями электронов и дырок энергия связи экситонов на 3–5 порядков меньше характерных атомных энергий и их радиус a_{ex} значительно больше межатомных расстояний. Например, в германии энергия связи и радиус экситона составляют 4,15 мэВ и 13,3 нм, в кремнии, соответственно — 14,7 мэВ и 4,4 нм. Таким образом, экситон Ванье–Мотта является, по существу, макроскопическим образованием. Конкретная атомная структура при этом существует лишь постольку, поскольку ей определяются параметры μ и ε (приведённая масса электрон-дырочной пары (10.1.3) и диэлектрическая проницаемость).

Подчеркнём следующее важное обстоятельство: если валентная зона и зона проводимости расположены в центре зоны Бриллюэна, то у прямых экситонов (экситонов, которые образуются в результате прямых, без изменения импульса, переходов электронов из валентной зоны в зону проводимости) импульс p центра масс всегда равен нулю.

Рассмотрим спектр прямозонного полупроводника в основном состоянии (см. рис. 10.1.1). Пусть электрон из состояния *1* переходит в состояние *2*. Такой переход может быть индуцирован поглощением электроном в состоянии *1* фотона с соответствующей энергией. При энергии фотона $\hbar\omega_ф$, его импульс $p_ф = \hbar\omega_ф/c$, где c — скорость света. Импульс, который приобретает электрон, поглотив фотон с энергией $\hbar\omega_ф$, будет $p_e = \hbar\omega_ф/v_e$, v_e — скорость электрона. Так как v_e всегда намного меньше скорости света, то всегда $|p_ф| \ll |p_e|$. Это означает, что переходы, индуцированные светом, всегда практически прямые, и поглощение не изменяет импульс системы в основном состоянии. Если считать, что импульс в основном состоянии равен нулю (валентная зона и зона проводимости расположены в центре зоны Бриллюэна), то он должен сохраниться при поглощении фотона и рождении пары элементарных возбуждений — электрона и дырки, т. е. импульсы электрона $\mathbf{p}_e$ и дырки $\mathbf{p}_h$, как уже отмечалось, должны быть равны по модулю и противоположно ориентированы. При объединении электрона и дырки в экситон суммарный импульс пары остаётся равным нулю.

Посмотрим теперь, изменится ли ситуация, если экситоны образуются в результате тепловой генерации квазичастиц. Каждой температуре соответствует частично заполненная зона проводимости и частично незаполненная валентная зона. При этом в собственном полупроводнике число электронов всегда равно числу дырок. Для зон, расположенных в центре зоны Бриллюэна, из-за симметрии суммарные импульсы всех электронов и всех дырок равны нулю и, соответственно, суммарный импульс всей системы электронов и дырок равен нулю. Так как общий импульс при образовании экситонов измениться не может, то суммарный импульс всех экситонов также должен быть равен нулю. Это, однако, не исключает возможность образования экситонов с отличными от нуля импульсами центра масс, имеющими положительные и отрицательные значения. Но при этом энергия системы будет больше, чем при образовании экситонов с нулевым импульсом (см. (10.1.16)). Поэтому минимальному значению энергии отвечает образование экситонов с нулевым импульсом, так как образование таких экситонов энергетически более выгодно. Таким образом, можно считать, что прямые экситоны имеют импульс центра масс, равный нулю.

10.1.4. Непрямые экситоны. Экситоны, имеющие отличный от нуля импульс, называются непрямыми. Они образуются в том случае, когда экстремумы зоны проводимости и валентной зоны смещены в зоне Бриллюэна относительно друг друга на некоторый вектор $\mathbf{G}$ (рис. 10.1.2.)

В этом случае возбуждение электрона в зону проводимости приводит к образованию экситона с импульсом в основном состоянии равным $\mathbf{G}$. Наличие импульса $\mathbf{G}$ у непрямого экситона не означает, что он имеет отличную от нуля скорость $\mathbf{v}_{\text{ex}}$ центра масс. Дело в том, что величина импульса $\mathbf{G}$ не определяет кинетическую энергию образующих экситон электрона и дырки (см. рис. 10.1.2). Кинетические энергии электрона и дырки определяются импульсами $|\mathbf{p}_e|$ и $|\mathbf{p}_h|$, отсчитанными от дна зоны проводимости и потолка валентной зоны соответственно. При $|\mathbf{p}_e| = 0$ и $|\mathbf{p}_h| = 0$ разность энергий электрона и дырки задаётся только величиной запрещённой зоны E_g и не зависит от вектора $\mathbf{G}$. Иначе говоря, энергия основного состояния непрямого экситона не зависит от расстояния между экстремумами, так что в основном состоянии групповая скорость непрямого экситона $\mathbf{v}_{\text{ex}} = 0$.

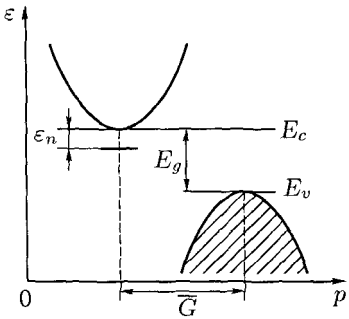


Рис. 10.1.2. Полупроводник с непрямой запрещённой зоной E_g. E_c — дно зоны проводимости, E_v — потолок валентной зоны, ε_n — энергия связи экситона

Различие между прямыми и непрямыми экситонами существенно проявляется в процессах поглощения и испускания света. Электрон и дырка, связанные в прямой экситон, могут непосредственно рекомбинировать с испусканием фотона с энергией $\hbar\omega = E_g - \varepsilon_n$ (см. рис. 10.1.1). Для непрямых экситонов такой процесс запрещён законом сохранения импульса и может идти только в том случае, если импульс $\mathbf{G}$ будет передан кристаллической решётке путём испускания электроном фонона с импульсом $\mathbf{G}$. Так как вероятность процесса, в котором решётка поглощает требуемый импульс, относительно низка, время жизни непрямых экситонов обычно на 1–3 порядка больше времени жизни прямых экситонов. В связи с этим равновесная концентрация непрямых экситонов при заданной температуре и интенсивности световой генерации намного превышает равновесную концентрацию прямых экситонов при тех же условиях. Это позволяет, изменяя интенсивность облучения кристалла, варьировать концентрацию непрямых экситонов в достаточно широких пределах.

§ 10.2. Экситоны в двумерных и одномерных системах

Основной причиной, затрудняющей создание полупроводниковых приборов, работающих на экситонных переходах, является низкое значение энергии связи у экситонов Ванье–Мотта (см. § 10.1). В трёхмер-

ном случае эту энергию можно записать в виде (см. (10.1.2), (10.1.4))

$$E_{\text{ex}} = \frac{e^2}{2\varepsilon a_{\text{ex}}}, \tag{10.2.1}$$

Энергетический спектр экситона имеет вид

$$\varepsilon_n = -\frac{E_{\text{ex}}}{n^2}, \tag{10.2.2}$$

где n — целое число, а энергия отсчитывается от дна зоны проводимости. Наличие водородоподобного спектра экситонных состояний в запрещённой зоне E_g полупроводника приводит к тому, что в оптических спектрах излучения и поглощения полупроводников при низких температурах наблюдаются достаточно резкие пики при частотах, соответствующих энергиям, меньшим ширины запрещённой зоны. В частности, должна наблюдаться водородоподобная серия пиков на частотах

$$\omega_n = \frac{E_g - E_{\text{ex}}}{n^2}\,\frac{1}{\hbar}. \tag{10.2.3}$$

Так как у большинства полупроводников диэлектрическая проницаемость $\varepsilon > 10$, а эффективные массы электронов и дырок в десятки раз меньше массы свободного электрона m_0, то энергия связи E_{ex} оказывается в тысячи раз меньше энергии связи в атоме водорода, для которого энергия первого состояния $E_0 = e^4 m_0/(2\hbar^2) \approx 13{,}6$ эВ. По этой причине эффективный радиус экситона в сотни раз превосходит боровский радиус в атоме водорода. Например, для полупроводника GaAs $E_{\text{ex}} \approx$ $\approx 4{,}2$ мэВ и $a_{\text{ex}} \approx 15$ нм.

Малость энергии связи является причиной того, что экситонные состояния как квазичастицы, существуют только в области низких температур, когда тепловая энергия становится меньше энергии связи E_{ex}. При комнатных температурах средняя энергия тепловых колебаний решётки (тепловых фононов) имеет величину $k_{\text{B}}T \approx 26$ мэВ и значительно превосходит энергию связи электрона и дырки в экситоне. В результате этого, при рассеянии на фононах, экситоны распадаются на свободные электроны и дырки, так что их время жизни при комнатной температуре составляет приблизительно 10^{-11}–10^{-12} с, что делает наблюдение экситонных переходов при комнатной температуре невозможным.

Кроме того, низкие значения энергии связи и, соответственно, большие значения эффективного радиуса экситона приводят к низкой эффективности поглощения и преломления света на частоте экситонного перехода. Как известно, сила осциллятора пропорциональна отношению объёма v элементарной ячейки кристалла к кубу эффективного радиуса экситона a_{ex}: v/a_{ex}^3. При $a_{\text{ex}} \approx 15$ нм это отношение очень мало.

10.2.1. Экситоны в низкоразмерных полупроводниковых структурах. Существует две возможности увеличить энергию связи экситона. Первая — генерировать экситоны в низкоразмерных

полупроводниковых структурах; вторая — генерировать экситоны в гетероструктурах полупроводник-диэлектрик.

В первом случае энергия связи увеличивается за счёт уменьшения размерности системы. Если движение экситона ограничено в одном направлении, экситон становится двумерным. Двумерности соответствует движение экситона в плоскости пластинки, толщина которой d меньше эффективного радиуса экситона. При ограничении движения в двух направлениях (образовании квантовой нити) экситон становится одномерным. Одномерности соответствует движение экситона вдоль квантовой нити, с поперечными размерами много меньше радиуса экситона. Ограничение экситона по одному или двум направлениям приводит к увеличению энергии связи экситона. Энергетический спектр идеального двумерного экситона может быть рассчитан точно, что приводит к формуле

$$\varepsilon_n^{2\mathrm{D}} = \frac{-E_{ex}}{(n-1/2)^2}, \tag{10.2.4}$$

где E_{ex} определяется формулой (10.2.1).

Из этого выражения следует, что ограничение движения по одному из направлений приводит к увеличению энергии связи основного состояния ($n = 1$) двумерного экситона по сравнению с трёхмерным в 4 раза. Эффективный радиус экситона a_{ex} уменьшается в 2 раза. Дальнейшее понижение размерности приводит к ещё большему увеличению энергии связи экситона.

До сих пор мы рассматривали влияние размерного ограничения на экситоны, образующиеся на фоне непрерывного энергетического спектра электронов и дырок в зоне проводимости и в валентной зоне. Однако, при переходе к наноструктурам необходимо учитывать возможность размерного квантования энергетического спектра электронов и дырок. В тонких пластинках толщины d, меньшей длины волны де Бройля носителей тока, компонента квазиимпульса электрона p_{zn} в направлении нормали z к пластинке квантуется:

$$p_{zn} = \frac{n\pi\hbar}{d} \tag{10.2.5}$$

(n — целое число).

Значениям p_{zn} соответствуют значения энергии $E_n = \dfrac{n^2\pi^2\hbar^2}{2m_e d^2}$, m_e — эффективная масса. Поскольку движение электрона в плоскости пластинки не квантуется, выражение для полной энергии носителей тока при квадратичном законе дисперсии имеет вид

$$E = E_{\parallel}(p_x, p_y) + E_{\perp n}(p_{zn}) = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m_e} + \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2m_e d^2}. \tag{10.2.6}$$

Зависимость плотности состояний у размерно квантованных носителей тока от энергии изображена на рис. 10.2.1, *а*. Каждая из энергетических зон распадается на систему двумерных ($2D$) подзон

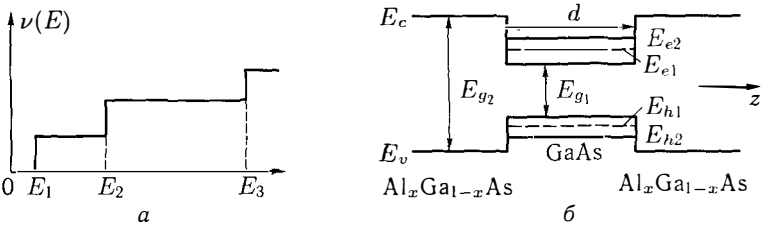


Рис. 10.2.1. *а*) Зависимость плотности состояний от энергии для 2D-случая при наличии нескольких зон размерного квантования; *б*) Квантовая яма в GaAs с дырочными — E_{1h}, E_{2h} и электронными — E_{1e}, E_{2e} уровнями размерного квантования. z — текущая координата (перпендикулярно слоям). E_{g1} и E_{g2} — запрещённые зоны в GaAs и $Al_xGa_{1-x}As$, соответственно, E_c и E_v — дно зоны проводимости и потолок валентной зоны

размерного квантования. При этом дно зоны проводимости смещается вверх по энергии на величину $E_{e1} = \pi^2\hbar^2/(2m_e d^2)$, а потолок валентной зоны на величину $E_{h1} = \pi^2\hbar^2/(2m_h d^2)$ вниз. Величина смещения обратно пропорциональна эффективной массе электронов m_e и дырок m_h. Значения энергии E_i, соответствующие дну каждой подзоны, на рис. 10.2.1, *а* обозначены вертикальными линиями.

Электроны и дырки в каждой подзоне являются двумерными квазичастицами. В такой системе могут возникать экситоны разных типов, связанные с переходами между различными подзонами электронов и дырок. В оптических спектрах отчётливо наблюдаются различные серии двумерных экситонных линий.

Ограничение движения экситонов реализуется в различных типах наноструктур, например, *квантовых ямах*, представляющих собой планарные гетероструктуры, в которых тонкий слой одного полупроводника помещён между более толстыми слоями другого. На рис. 10.2.1, *б*, в качестве примера, приведено схематическое изображение квантово-размерных уровней в квантовой яме GaAs, полученной в более широкозонном полупроводнике $Ga_{1-x}Al_xAs$. Ширина запрещённой зоны E_{g1} в арсениде галлия меньше по сравнению с E_{g2} в $Ga_{1-x}Al_xAs$, что приводит к образованию квантовой ямы для экситонов. Аналогично при ограничении по двум направлениям формируется квантовая нить.

Следует, однако, иметь ввиду, что в большинстве случаев низкоразмерные структуры не являются идеальными двумерными или одномерными, а формируются как квазидвумерные и квазиодномерные системы. Кроме того, следует также учитывать, что в результате различия диэлектрических проницаемостей компонент структуры, например барьера и ямы, структура поляризуется неоднородно, что приводит к изменению простой кулоновской зависимости $u(r) = -e^2/(\varepsilon r^2)$ для энергии взаимодействия электрона и дырки. Закон Кулона можно использовать лишь при условии $r \gg d$. При $r \ll d$ имеет место другая

зависимость энергии взаимодействия от расстояния между зарядами r:

$$u(r) = \frac{2e^2}{\varepsilon d} \ln \frac{d}{r} + \text{const}. \tag{10.2.7}$$

Здесь ε — диэлектрическая проницаемость материала квантовой ямы. Таким образом, на малых расстояниях, благодаря диэлектрической неоднородности структуры и ограничению движения, взаимодействие существенно отличается от кулоновского, что приводит к следующему выражению для энергии связи двумерного (2D) экситона при $a_{\text{ex}} \gg d$ в основном состоянии

$$\varepsilon_1^{2\text{D}} = \frac{e^2}{\varepsilon d} \ln \left[\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_b} \right)^2 \frac{d}{a_{\text{ex}}} \right] + \text{const}, \tag{10.2.8}$$

где ε_b — диэлектрическая проницаемость барьерных слоёв.

Характер зависимости энергии связи $\varepsilon_1^{2\text{D}}$ 2D-экситона в основном состоянии от ширины квантовой ямы d иллюстрируется рис. 10.2.2.

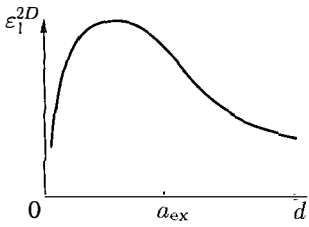


Рис. 10.2.2. Зависимость энергии первого экситонного уровня в двумерной системе от ширина квантовой ямы

При $d \to \infty$ энергия связи стремится к предельному значению для обычной трёхмерной системы (см. формулу (10.2.1)). При уменьшении d энергия связи возрастает и проходит через максимум при $d \approx \approx a_{\text{ex}}$, не достигая, однако, теоретического предельного значения для 2D-систем.

При $d \to 0$ энергия связи уменьшается, что связано с тем, что при уменьшении d электрон и дырка локализуются в основном в областях барьерных слоёв, и энергия связи стремится к 3D-значению, характерному для материала барьерных слоёв.

Таким образом, существует оптимальное значение ширины потенциальной ямы, при которой возрастание энергии связи экситона благодаря размерному квантованию является максимальным.

Увеличение энергии связи при ограничении движения электронов по двум направлениям, приводящее к образованию *квантовых нитей*, при диаметре нитей d, удовлетворяющих условию

$$a_{\text{ex}} \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_b} \ln \frac{\varepsilon}{\varepsilon_b} \right)^{-3/2} \ll d \ll a_{\text{ex}}, \tag{10.2.9}$$

где a_{ex} определяется формулой (10.1.4), описывается формулой

$$\varepsilon_{\text{ex}}^{1\text{D}} \approx \frac{e^2}{d\sqrt{\varepsilon\varepsilon_b}} \sqrt{\frac{1}{2} \ln \frac{\varepsilon}{\varepsilon_b}} + 1{,}019 \frac{\hbar^2}{2\mu l_{\text{ex}}}. \tag{10.2.10}$$

При этом эффективная длина экситона l_{ex} уменьшается:

$$l_{ex} \approx \left(\frac{d^2 a_{ex}}{2}\right)^{1/3}. \qquad (10.2.11)$$

10.2.2. Экситоны в гетероструктурах полупроводник–диэлектрик. Кроме ограничения размеров существует ещё одна возможность увеличения энергии связи экситонов. Малая энергия связи и большой эффективный размер экситона в объёмных полупроводниках и полупроводниковых гетероструктурах обусловлены, прежде всего, большими значениями диэлектрической проницаемости полупроводников.

В гетероструктурах типа полупроводник-диэлектрик энергия взаимодействия между электроном и дыркой в полупроводниковом слое может быть существенно увеличена. Дело заключается в том, что для тонкого полупроводникового слоя или нити, окружённых диэлектриком, большинство силовых линий электрического поля электрона и дырки проходят через диэлектрик, диэлектрическая проницаемость которого ε_b намного меньше диэлектрической проницаемости полупроводника ε_s. Поэтому, в случае предельно тонких слоёв полупроводника или квантовых полупроводниковых нитей, сила кулоновского взаимодействия F электрона и дырки, находящихся на расстоянии $r \gg (\varepsilon/\varepsilon_b)d$ (d — толщина слоя полупроводника или диаметр нити) определяется величиной диэлектрической проницаемости диэлектрика, а не полупроводника:

$$F \approx \frac{e^2}{\varepsilon_b r^2}. \qquad (10.2.12)$$

Увеличение энергии взаимодействия электрона и дырки в этом случае можно рассматривать также как следствие их туннельного проникновения из полупроводника в диэлектрик с малой диэлектрической проницаемостью, что приводит к эффективному увеличению их кулоновского притяжения. Для цилиндрических нитей с диаметром d в несколько десятков нанометров, окружённых диэлектриком, энергия связи экситонов, при условии

$$a_{ex}\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_b}\ln\frac{\varepsilon}{\varepsilon_b}\right)^{-3/2} \ll d \ll a_{ex}, \qquad (10.2.13)$$

где a_{ex} определяется формулой (10.1.4), возрастает до значения $\varepsilon_{ex}^{1D} \approx 100$ мэВ при уменьшении d пропорционально $\frac{e^2}{d\sqrt{\varepsilon\varepsilon_b}}\sqrt{\frac{1}{2}\ln\frac{\varepsilon}{\varepsilon_b}}$ (см. (10.2.10)), а эффективный размер экситона уменьшается пропорционально $(d^2 a_{ex})^{1/3}$ (см. (10.2.11)). Естественно, что при этом увеличивается сила осциллятора перехода, и, соответственно, вероятность поглощения и излучения на частоте экситонного перехода.

Обратим внимание ещё на следующее. При переходе от объёмных экситонов к экситонам пониженной размерности увеличивается не только энергия связи, но и время жизни экситонов при одних и тех

же температурах. Последнее обстоятельство является, по-видимому, следствием высокой степени кристаллического порядка в области квантовых ям, а также подавления, из-за квазидвумерного или квазиодномерного характера экситонов, некоторых каналов экситон-фононного рассеяния. В результате время жизни экситона, даже при условии $E_{\text{ex}} < k_{\text{B}}T$ может оказаться достаточным для излучения экситоном кванта света.

10.2.3. Практические приложения. Использование двумерных и одномерных наноструктур позволяет получать полупроводниковые системы, основные физические свойства которых определяются экситонным состоянием в области комнатных температур. Изменяя размеры наноструктур, можно менять энергию связи и другие параметры экситонов, и создавать приборы, действие которых обусловлено физическими процессами, определяющую роль в которых играют экситоны.

Сильная поляризуемость экситона во внешнем электрическом поле $\mathbf{E}$ (в результате слабой связи электрона и дырки) приводит к значительному изменению его энергии $\mathbf{Ep}$ ($\mathbf{p}$ — дипольный момент экситона) в электрическом поле, и, соответственно, смещению экситонного уровня $n = 1$ в запрещённой зоне и положения пика экситонного поглощения в спектре. Это позволяет, прикладывая к наноструктуре переменное электрическое поле, изменять, с частотой поля, прозрачность образца в полосе экситонного поглощения. Используя этот эффект, можно создавать электрооптические модуляторы частоты света и электрооптические переключатели на экситонном переходе.

С другой стороны, сильная зависимость экситонных спектров от параметров квантовых ям позволяет использовать эту зависимость для эффективной диагностики качества наноструктур, в том числе определения их геометрических размеров.

§ 10.3. Экзотические экситоны

При наличии в валентной зоне двух типов дырок с различной эффективной массой, например тяжёлых дырок hh и лёгких дырок lh в полупроводнике GaAs, взаимосвязь подзон hh и lh дырок (хотя и слабая) может привести к эффекту так называемого смешивания состояний тяжёлых и лёгких дырок. В результате смешивания состояний эффективная масса m_h в некоторых подзонах может быть отрицательной. Взаимодействие такой дырки с электроном (с положительной эффективной массой m_e) в одной из подзон в зоне проводимости характеризуется приведённой массой μ, которая при определённом соотношении масс m_{lh} и m_{hh} также может быть отрицательной. В этом случае электрон и дырка не могут образовать связанного экситонного

состояния, поскольку сила кулоновского взаимодействия между ними приводит к их относительному отталкиванию.

При наличии дырочных подзон с различными (положительными и отрицательными) значениями эффективных масс, может возникнуть своеобразный экситон, при условии отрицательности приведённой массы, объединяющий две дырки с массами разных знаков. Так как обе дырки имеют положительный заряд, между ними действует сила кулоновского отталкивания. Однако при $\mu < 0$ эта сила вызывает ускорение частиц навстречу друг другу, что эквивалентно эффективному притяжению, приводящему к образованию связанного состояния. Такой экситон, в отличие от обычного электрон-дырочного экситона с нулевым зарядом, имеет положительный заряд, равный удвоенному заряду электрона.

§ 10.4. Экситонный диэлектрик

Состояния экситонного газа и электронно-дырочных капель (см. далее § 10.7) являются неравновесными, так как их энергия выше энергии основного состояния. Они реализуются лишь на фоне возбуждённого состояния системы, т. е. генерируются или лазерной накачкой, или температурой, или и тем и другим. Вместе с тем возможна ситуация, когда в полупроводнике или полуметалле с равной концентрацией электронов и дырок в основном состоянии при $T = 0$ происходит самопроизвольное образование экситонов. При этом полупроводник или полуметалл переходит в новое стационарное состояние, называемое *экситонным диэлектриком*. Само название нового состояния вещества, в котором носители тока связаны в экситоны, отражает тот факт, что экситоны являются электрически нейтральными образованиями, вследствие чего проводимость системы экситонов при абсолютном нуле температуры, как в и в диэлектрике, равна нулю. При конечной температуре $T \neq 0$ часть экситонов разрушается в результате термического возбуждения, и проводимость осуществляется небольшим количеством электронов и дырок, находящихся в неспаренном состоянии.

Переход в состояние экситонного диэлектрика связан с неустойчивостью основного состояния полуметалла или полупроводника относительно образования электронно-дырочных пар. Условие, при котором такой переход может происходить, наиболее просто получить, рассматривая в качестве исходной системы полупроводник с величиной запрещённой зоны E_g. Уровень энергии экситона, соответствующий основному состоянию ε_1, определяется формулой (10.1.16). Он отстоит от дна зоны проводимости на энергию ε_1, или от потолка валентной зоны на энергию $E_g - |\varepsilon_1|$ (см. рис. 10.1.1). Таким образом, при $E_g - |\varepsilon_1| > 0$ стационарное существование экситона является энергетически не выгодным, так как в этом случае энергия, затрачиваемая на генерацию электрона и дырки превосходит выигрыш в энергии $|\varepsilon_1|$

при генерации экситона. Экситон имеет ограниченное время жизни и исчезает в результате рекомбинации электрона и дырки.

10.4.1. Переход полупроводник — экситонный диэлектрик. Образование экситонов в полупроводнике при $T = 0$ становится энергетически выгодным при условии, что энергия ε_1 связи экситонов превосходит величину E_g, т.е. энергетический уровень расположен ниже потолка валентной зоны. Из энергетических соображений ясно, что при $E_g - |\varepsilon_1| < 0$ полупроводниковое состояние становится неустойчивым относительно самопроизвольного образования экситонов. При этом для всех электронов в валентной зоне, находящихся выше экситонного уровня, становится энергетически выгодным перейти в зону проводимости и образовать пары с возникающими в результате их перехода дырками в валентной зоне и сконденсироваться на уровне ε_1 (рис. 10.4.1, *а*).

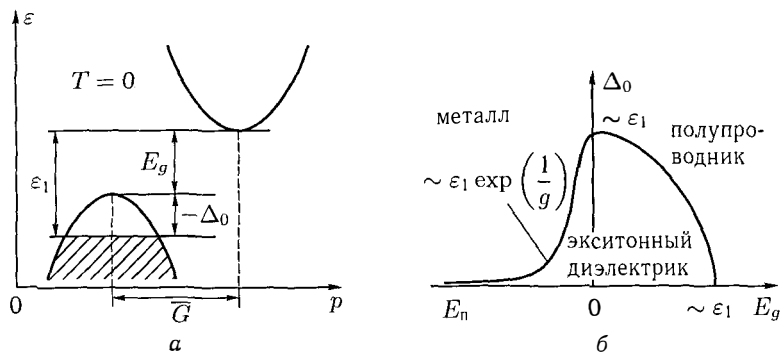


Рис. 10.4.1. *а*) Схема образования экситонного диэлектрика. *б*) Зависимость энергетической щели от энергии. E_g — запрещённая зона в полупроводнике, $E_п$ — энергия перекрытия в металле, g — параметр кулоновского взаимодействия

Таким образом, если в полупроводнике каким-либо способом уменьшать величину запрещённой зоны E_g, то разность $E_g - |\varepsilon_1|$ будет также уменьшаться и, пройдя через нуль, может стать отрицательной. Такое утверждение не совсем точно для полупроводника с прямой запрещённой зоной, в котором уменьшение E_g до нуля приводит к переходу в новое *состояние вещества*, получившее название *бесщелевого*. В кристаллах определённой симметрии переход к бесщелевому состоянию сопровождается уменьшением эффективных масс электронов и дырок и ростом диэлектрической проницаемости, в результате чего происходит уменьшение энергии связи экситонов, и разность $E_g - |\varepsilon_1|$ остаётся положительной при любых значениях E_g. При уменьшении величины запрещённой зоны E_g в таком полупроводнике экситонный диэлектрик не может образоваться.

При $E_g < |\varepsilon_1|$ и $T = 0$ К в полупроводнике с непрямой запрещённой зоной происходит самопроизвольное образование экситонов и полупроводник должен перейти в экситонный диэлектрик. Интересно отметить, что экситонный диэлектрик имеет энергетический спектр, подобный спектру сверхпроводника. Это подобие основано на том, что экситоны, как и куперовские пары, являются бозе-частицами (в отличие от исходных ферми-частиц — электронов и дырок) и образуют в новой фазе бозе-конденсат. Экситонный диэлектрик, как и сверхпроводник, возникает путём фазового перехода второго рода.

Из рис. 10.4.1, *а* видно, что для того, чтобы в спектре экситонного диэлектрика в зоне проводимости появился электрон, нужно, при $T = 0$, затратить энергию $|\varepsilon_1| = |\Delta_0| + E_g$. Минимально возможное значение этой энергии, соответствующее $E_g = 0$, определяет величину Δ_0 энергетической щели у экситонного диэлектрика. Очевидно, что при $E_g = |\varepsilon_1|$, $\Delta_0 = 0$.

Температура T_k перехода в экситонный диэлектрик, так же как и температура сверхпроводящего перехода, связана со щелью Δ_0 при $T = 0$ К соотношением

$$T_k = \frac{\gamma \Delta_0}{\pi k_{\text{B}}}, \tag{10.4.1}$$

где $\ln \gamma = 0{,}577$.

При образовании экситонного диэлектрика из полупроводника с величиной запрещённой зоны $E_g < \varepsilon_1$ энергетическая щель составляет $|\Delta_0| = |\varepsilon_1| - E_g$. Эта величина достигает максимума и близка к энергии $|\varepsilon_1|$ связи экситонов при $E_g = 0$, т. е. в области перехода полупроводник–металл (рис. 10.2.1, *б*).

Концентрация неспаренных электронов и дырок в экситонной фазе пропорциональна $\exp(-\Delta_0/(kT))$ и обращается в нуль при $T = 0$. Поэтому по проводимости экситонный диэлектрик подобен полупроводнику с эквивалентной запрещённой зоной, равной Δ_0. Однако термодинамические и кинетические свойства экситонной фазы отличаются от свойств металла или полупроводника, что позволяет говорить об экситонном диэлектрике как о новом состоянии вещества. В частности, в экситонной фазе должна наблюдаться особенность теплопроводности, связанная с экситонами.

10.4.2. Переход полуметалла в состояние экситонного диэлектрика. Остановимся подробнее на возможности образования экситонного диэлектрика в полуметалле с равным числом электронов и дырок. Ранее указывалось, что в результате сильной экранировки кулоновского взаимодействия фермиевских электронов, расположенных на изоэнергетических поверхностях электронного и дырочного типов, в металлах экситоны не образуются. Отношение потенциальной энергии экранированого кулоновского взаимодействия квазичастиц в металлах

к их кинетической энергии характеризуется параметром g:

$$g = \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{E_F}}. \tag{10.4.2}$$

Так как энергия экситона ε_1 не зависит от концентрации n носителей заряда, а энергия Ферми E_F пропорциональна $n^{2/3}$, то при увеличении концентрации квазичастиц величина g уменьшается. У обычных металлов E_F на много порядков превышает ε_1 и g можно считать практически равным нулю. При уменьшении концентрации квазичастиц g увеличивается. Концентрация n квазичастиц связана с энергией Ферми в случае квадратичного закона дисперсии с эффективной массой m_e соотношением (см. (6.1.12))

$$n = \frac{(2m_e E_F)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3}. \tag{10.4.3}$$

При концентрации

$$n = \frac{(2m_e \varepsilon_1)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3},$$

соответствующей $\varepsilon_1 = E_F$, величина $g = 1$. При этом $r_D = a_{ex}/3$, где

$$r_D = \left(\frac{e^2}{\varepsilon\varepsilon_0}\frac{\partial n}{\partial E}\right)^{-1/2} \approx \left(\frac{e^2}{\varepsilon\varepsilon_0}\frac{3n}{2E_F}\right)^{-1/2} \quad \text{(СИ)},$$

$$r_D = \left(\frac{4\pi e^2}{\varepsilon}\frac{\partial n}{\partial E}\right)^{-1/2} \approx \left(\frac{4\pi e^2}{\varepsilon}\frac{3n}{2E_F}\right)^{-1/2} \quad \text{(СГС)} \tag{10.4.4}$$

— дебаевский радиус экранирования. Однако, даже при $g \ll 1$ притяжение становится существенным, если электронная и дырочная изоэнергетические поверхности в металлах имеют одинаковые размеры и форму, т. е. могут быть совмещены друг с другом. Такие поверхности называются *конгруэнтными*. В этом случае каждой частице с импульсом $\mathbf{p}$ на электронной поверхности соответствует квазичастица с таким же импульсом на дырочной поверхности. Как показали Л. В. Келдыш и Ю. В. Копаев, электронный энергетический спектр полуметалла с конгруэнтными поверхностями является неустойчивым при $T = 0$ К относительно спаривания квазичастиц, в результате которого образуется экситонный диэлектрик с экспоненциально малой щелью Δ_0. В модели Келдыша–Копаева энергетическая щель определяется формулой

$$\Delta_0 \approx \varepsilon_1 \exp\frac{1}{g}, \tag{10.4.5}$$

которая по своей структуре совпадает с формулой для энергетической щели у сверхпроводников в теории Бардина–Купера–Шриффера (см. гл. 7). В выражении (10.4.5) для энергетической щели экситонного диэлектрика роль дебаевской энергии фононов $k_B T_D$ (T_D — температура Дебая, см. § 5.5) играет энергия ε_1 связи пар, а роль параметра λ элек-

трон-фононного взаимодействия — параметр кулоновского взаимодействия g. Решение, полученное при $g \ll 1$, может быть использовано для качественного описания системы при $g \leqslant 1$. Такое значение параметр g достигает при уменьшении перекрытия зон и энергии Ферми в полуметалле, т. е. в области перехода металл–диэлектрик. Приближённое рассмотрение показывает, что в этой области при $E_F \approx \varepsilon_1$ величина щели Δ_0 по порядку величины также близка к ε_1.

Качественная зависимость энергетической щели Δ_0 экситонного диэлектрика от энергии $E_п$ перекрытия зон в полуметалле и величины запрещённой зоны E_g в полупроводнике приведена на рис. 10.4.1, *б*, который можно рассматривать как фазовую диаграмму экситонного диэлектрика. Аналогично, с точностью до коэффициента пропорциональности, зависит от $E_п$ и E_g критическая температура T_k экситонного перехода.

Таким образом, сценарий образования фазы экситонного диэлектрика при $T = 0$ из фазы полупроводника (см. рис. 10.4.1, *а*) при уменьшении величины запрещённой зоны и далее при переходе в полуметаллическое состояние следующий (см. рис. 10.4.1, *б*). Если $E_g > \varepsilon_1$, то экситонный уровень находится в запрещённой зоне. При уменьшении E_g, когда она становится меньше ε_1, образуется экситонный диэлектрик. В его спектре появляется энергетическая щель Δ_0, отличная от нуля. При дальнейшем уменьшении E_g величина Δ_0 растёт и достигает предельного значения $\Delta_0 \approx \varepsilon_1$ при $E_g = 0$. При $E_g = 0$ полупроводник переходит в бесщелевое состояние и далее в полуметаллическое с энергией $E_п$ перекрытия валентной зоны и зоны проводимости. В результате этого появляются свободные носители заряда, экранирующие кулоновское притяжение взаимодействующих квазичастиц в зонах. Экранирование ослабляет кулоновское взаимодействие квазичастиц, дебаевский радиус экранирования уменьшается и, соответственно, уменьшается параметр g. Щель в спектре экситонного диэлектрика уменьшается и при $g \to 0$ экспоненциально обращается в нуль.

§ 10.5. Экситоны в сильном магнитном поле

Экситон большого радиуса является водородоподобным образованием. Поэтому поведение такого экситона в сильном магнитном поле B можно сравнить с поведением атома водорода. Степень влияния магнитного поля на структуру уровней и характерные размеры атома водорода определяется величиной отношения циклотронной энергии к энергии связи электрона в атоме водорода в основном состоянии (см. формулу (2.1.7))

$$\xi = \frac{\hbar\omega_c}{2\mathrm{R}hc} = \frac{\hbar^3 B}{|e|^3 m_0^2} = \frac{B}{B^*}. \qquad (10.5.1)$$

При $\xi \ll 1$ магнитное поле приводит к слабому расщеплению атомных уровней, порядка ξ, известному под названием *эффекта Зеемана*. Характерные размеры атома при $\xi \ll 1$ практически не изменяются.

Условие $\xi \geqslant 1$ определяет область сверхсильных магнитных полей для атома водорода, в которых наблюдается существенное изменение его энергетических уровней. Нижней границей области сверхсильных полей является магнитное поле

$$B = B^* = \frac{|e|^3 m_0^2}{\hbar^3} \cong 2 \cdot 10^5 \text{ Тл}. \tag{10.5.2}$$

При таком значении магнитного поля действующая на электрон сила Лорентца $|e|[\mathbf{vB}]$ сравнивается с силой e^2/a_0 кулоновского притяжение к ядру электрона, находящегося на расстоянии a_0 первой боровской орбиты. Сила Лоренца совпадает по направлению с силой притяжения электрона к ядру и оказывается дополнительной центростремительной силой, которая вызывает увеличение связи электрона с ядром. Вследствие чего характерный размер атома водорода в плоскости, перпендикулярной магнитному полю, начинает уменьшаться при $B > B^*$. Атом водорода в сверхсильном магнитном поле из сферически симметричного становится эллипсоидом вращения, вытянутым вдоль магнитной силовой линии. Уменьшение поперечных размеров атома вызывает увеличение энергии основного состояния (а также энергии всех возбуждённых уровней).

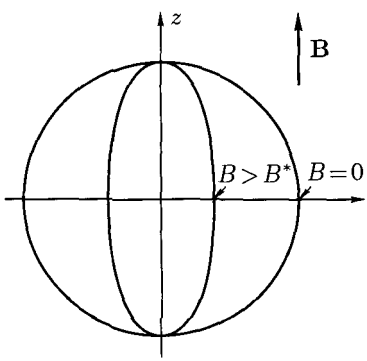


Рис. 10.5.1. Искажение сферически симметричной формы атома водорода в сверхсильном магнитном поле $B > B^*$

Теоретический анализ показывает, что зависимость энергии ε_1 основного состояния при $\xi \gg 1$ от магнитного поля описывается формулой

$$\varepsilon_1(B) \cong \mathrm{R}hc \ln^2 \frac{B}{B^*}. \tag{10.5.3}$$

Продольный $r_\parallel$ (в направлении магнитного поля) и поперечный $r_\perp$ (в перпендикулярном к магнитному полю направлении) размеры атома зависят от магнитного поля:

$$r_\parallel \sim \frac{a_0}{\ln(B/B^*)}, \tag{10.5.4}$$

$$r_\perp \sim l_\mathrm{B} = \sqrt{\frac{\hbar}{|e|B}} \sim \sqrt{\frac{1}{B}}. \tag{10.5.5}$$

Величина $l_\mathrm{B} = \sqrt{\hbar/(|e|B)}$ (СИ) $= \sqrt{c\hbar/(|e|H)}$ (СГС) называется *магнитной длиной*. В сверхсильном магнитном поле $B \gg B^*$ атом водорода вытягивается вдоль направления магнитной силовой линии — рис. 10.5.1. Заметим, что такой диапазон магнитных полей в земных условиях недоступен.

Экситоны Ванье–Мотта ведут себя в магнитном поле подобно атому водорода. Существенное отличие, однако, заключается в том, что сила кулоновского взаимодействия для водородоподобного образования в веществе ослаблена в ε раз и, кроме того, циклотронная энергия определяется величиной *циклотронной массы* m_c. В этом случае параметр ξ равен

$$\xi = \frac{\hbar\omega_c}{2\mathrm{R}hc} \cong \varepsilon^2 \left(\frac{m_0}{m_c}\right)^2 \frac{B}{B^*} = \frac{B}{B^{**}}, \tag{10.5.6}$$

где эффективное значение B^{**} нижней границы области сверхсильных магнитных полей составляет

$$B^{**} = \left(\frac{m_c}{m_0}\right)^2 \frac{B^*}{\varepsilon^2} \cong 2 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{m_c}{m_0}\right)^2 \frac{1}{\varepsilon^2}\ [\text{Тл}]. \tag{10.5.7}$$

Для типичных полупроводников (например, германия, соединений $\mathrm{A^{III}B^{V}}$, $\mathrm{A^{II}B^{VI}}$ где II, III, V, VI обозначают группы периодической таблицы элементов), для которых характерны значения диэлектрической проницаемости $\varepsilon \approx 15$ и $m_c/m_0 \approx 0{,}05$, величина $B^{**} \approx 10$ Тл. Для полуметаллов типа Bi ($\varepsilon \approx 100$ и $m_c/m_0 \approx 0{,}01$) $B^{**} \approx 0{,}1$ Тл. Приведённые оценки показывают, что режим сверхсильного поля для экситонов может легко быть достигнут экспериментально в лаборатории.

В заключение отметим, что для полуметаллов с изотропным исходным спектром электронов и дырок (модель Келдыша–Копаева) экситонная фаза в сильном магнитном поле становится неустойчивой относительно перехода экситонный газ — экситонная жидкость. В этом случае в кристалле образуются металлизированные капли экситонной жидкости, занимающие определённый объём, соответствующий плотности жидкой фазы.

§ 10.6. Биэкситоны

Между экситонами, так же как между нейтральными молекулами, действуют силы притяжения Ван дер Ваальса, зависящие от расстояния r как $1/r^6$. При низких плотностях экситонов, когда кинетическая энергия движения их центра масс существенно превосходит энергию взаимодействия, экситоны образуют идеальный газ. При увеличении плотности и понижении температуры экситоны могут образовывать *биэкситоны*, т. е. связанные состояния двух экситонов типа молекулы. В биэкситонах связи имеют ковалентный характер как в молекуле водорода. Однако, в связи с тем, что энергия связи электрона и дырки в экситоне существенно ниже энергии связи в основном состоянии атома водорода (см. (10.1.16)), энергия диссоциации биэкситона значительно меньше энергии диссоциации молекулы водорода. Поэтому биэкситоны существуют только в области достаточно низких температурур.

Если эффективные массы электронов и дырок близки по величине, то экситон можно рассматривать как позитроний (связанное состоя-

ние электрона и позитрона). Если же массы сильно (во много раз) отличаются, то экситон по структуре ближе к атому водорода, чем к позитронию. Как известно, атомы водорода в обычных условиях соединяются в молекулы. Энергия связи молекулы водорода составляет 0,35 от энергии ионизации атома водорода, равной 10,6 эВ. Можно ожидать, что экситоны также будут соединяться в молекулы (*биэкситоны*), если только их концентрация достаточно велика, а температура достаточно низкая. При этом характерные энергии, естественно, существенно меньше, чем в молекуле водорода, и имеют порядок энергии связи экситона, т. е. $\approx 10^{-2}$ эВ ($\sim$100 К).

При равенстве эффективных масс электронов и дырок образование биэкситона аналогично образованию молекулы позитрония. Однако, поскольку в молекуле позитрония отсутствуют тяжёлые частицы (протоны), амплитуда нулевых колебаний частиц в молекуле позитрония оказывается порядка размера атома позитрония, что сильно ослабляет величину молекулярной связи. Поэтому образование биэкситонов из частиц с близкими эффективными массами должно происходить при существенно более низких температурах, чем образование водородоподобных биэкситонов.

В полупроводниковых кристаллах, в которых эффективные массы m_e и m_h сильно различаются, например, в сульфиде кадмия CdS $m_h/m_e \approx 2{,}5$, в CuCl $m_h/m_e \approx 50$, энергия связи биэкситона может достигать десятков МэВ. Для биэкситонов, подобных позитронию, эта величина значительно меньше. Энергия связи биэкситонов определяет область температур, при которых они образуются. Так как биэкситоны связываются в молекулы при столкновениях, вероятность образования биэкситонов пропорциональна квадрату их концентрации, т. е. для образования биэкситонов концентрация экситонов должна быть достаточно велика.

Итак, для образования биэкситонов необходимы низкие температуры и высокая исходная концентрация экситонов в кристалле. Кроме того нужно, чтобы температура конденсации экситонов в электронно-дырочную жидкость (см. следующий параграф) была бы ниже критической температуры образования биэкситонов. По этой причине биэкситоны в недеформированных кристаллах германия и кремния не образуются. Одноосные деформации кристаллов Si и Ge в определённых направлениях позволяют сильно уменьшить энергию связи в электронно-дырочной жидкости, и снизить температуру её образования. Когда эта температура становится ниже температуры образования биэкситонов, то биэкситоны образуются и устойчиво существуют в определённой области температур. Значения энергии связи биэкситонов в Si и Ge составляют $\approx$0,5 мэВ, т. е. всего несколько процентов от энергии связи экситонов в кремнии $E_{\text{ex}} \approx 15$ мэВ.

§ 10.7. Конденсация экситонов в электронно-дырочную жидкость

При увеличении плотности экситонов, когда их волновые функции начинают сильно перекрываться, в системе может произойти фазовый переход. Принципиально существуют две возможности: переход в упорядоченное состояние — экситонный кристалл, и переход в жидкое состояние, в котором существует только ближний порядок.

Из-за малости масс электронов и дырок, большой кинетической энергии их относительного движения условия, необходимые для формирования кристаллического состояния, оказываются очень жёсткими и практически не реализуемыми. Что касается образования жидкости, то это явление экспериментально достаточно легко наблюдаемо. Оно существует всегда, когда концентрация электронов и дырок превосходит определённое критическое (при данных условиях) значение. Концентрация электронов в зоне проводимости определяется временем их релаксации. Чем больше время релаксации, тем большую концентрацию квазичастиц можно получить экспериментально (например, под действием освещения). Ранее отмечалось, что время релаксации электронов у полупроводников с непрямым спектром, значительно больше, чем у прямозонных. Это время можно увеличить путём понижения температуры. Поэтому, используя оптическую накачку на подходящей частоте и низкие температуры, можно достигнуть высокой концентрации квазичастиц.

Частицы взаимодействуют между собой по закону Кулона $e^2/\varepsilon r$, где ε — статическая диэлектрическая проницаемость вещества.

Таким образом, конденсация электронов и дырок приводит к образованию в кристалле металлической жидкости высокой плотности. Гамильтониан системы взаимодействующих друг с другом квазичастиц можно записать в следующем виде:

$$\widehat{H} = -\sum \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \sum \frac{\hbar^2}{2m_h}\nabla_h^2 - \sum \frac{e^2}{\varepsilon\,|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{\varepsilon r_{ij}}. \qquad (10.7.1)$$

Здесь первые два члена представляют кинетическую энергию электронов и дырок. Третье слагаемое описывает энергию кулоновского притяжения электронов и дырок, четвёртое — энергию кулоновского отталкивания одноимённо заряженных квазичастиц.

С другой стороны, отдельно взятые электрон и дырка образуют связанное состояние — экситон. Поэтому металлическая электронно-дырочная жидкость может образоваться лишь при условии, что энергия металлического состояния, описываемого гамильтонианом (10.7.1), оказывается меньше энергии экситонного газа, равной $(\mu e^4)/(2\varepsilon^2\hbar^2)$ (см. (10.1.2)), на пару электрон–дырка. Энергия конденсации определяет критическую температуру, при которой наступает конденсация. При этой температуре экситонный газ испытывает фазовый переход

и конденсируется в металлические капли, находящиеся в равновесии с экситонным паром. Критические температуры, определяющие металлизацию экситонного газа, составляют несколько градусов Кельвина.

Основные параметры электронно-дырочных капель в германии и кремнии приведены в табл. 10.7.1.

Таблица 10.7.1

Параметры электронно-дырочных капель в Ge и Si

Вещество	Ge	Si
Энергия в конденсированном состоянии, мэВ	1,5–2,0	8
Концентрация квазичастиц, $м^{-3}$	$2{,}4 \cdot 10^{23}$	$3{,}7 \cdot 10^{24}$

Свободные экситоны в полупроводниках при низких концентрациях и относительно высоких температурах можно рассматривать как идеальный газ, т. е. газ невзаимодействующих частиц. Однако все обычные газы при понижении температуры и увеличении давления (плотности) конденсируются в жидкость. В конденсированном состоянии плотность жидкой фазы определяется, в основном, силами взаимодействия между атомами или молекулами. Так как молекулярный вес экситона в несколько тысяч раз меньше веса обычных атомов и молекул, температуры конденсации, пропорциональные молекулярному весу частиц, у экситонов должны быть очень низкими. Например, конденсация экситонов в CdS происходит при температурах 2–4 K только при высокой интенсивности импульсного освещения. При конденсации происходит металлизация экситонного газа. Так как электроны и дырки в экситонах связаны слабо, при конденсации они распадаются на электроны и дырки, которые и образуют электронно-дырочную жидкость с высокой электропроводностью.

Плотность частиц n_0 в электронно-дырочной жидкости определяется только параметрами кристаллической решётки и силами взаимодействия между частицами. Если концентрация экситонов ниже некоторой величины, то при конденсации лишь часть объёма кристалла заполняется электронно-дырочной жидкостью: в кристалле образуются электронно-дырочные капли. При возрастании уровня возбуждения полупроводника, объём, занятый жидкостью, увеличивается. При повышении температуры капли испаряются.

Образование капли приводит к возникновению в этой области потенциальной ямы для электронов, расположенной по энергии ниже уровня E_{ex} экситонов. Так как энергия дырок отсчитывается от потолка валентной зоны вниз, при образовании капли их энергия уменьшается. На шкале энергий энергетические уровни дырок поднимаются вверх, образуя потенциальную яму у потолка валентной зоны. Так как электроны и дырки имеют спин, т. е. подчиняются статистике Ферми–Дирака, при $T = 0$ они заполняют энергетические состояния

в потенциальных ямах до некоторых граничных значений энергии, определяющих значения энергий Ферми $E_{e\mathrm{F}}$ и $E_{h\mathrm{F}}$ электронов и дырок.

Схематически зонная структура прямозонного полупроводника с электронно-дырочной каплей приведена на рис. 10.7.1, *а*. При конденса-

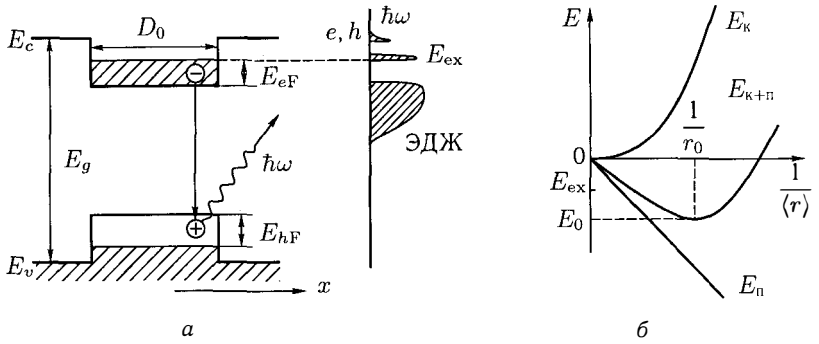


Рис. 10.7.1. *а*) Схематическое образование электронно-дырочной капли. E_g — прямая запрещённая зона в спектре, E_c и E_v — границы зоны проводимости и валентной зон в исходном состоянии, D_0 — размер капли в реальном пространстве. Справа показан спектр излучения с пиком, соответствующим свободным электронам и дыркам, экситонным уровнем E_{ex}, полосы излучения электронно-дырочной жидкости; *б*) Зависимости кинетической $E_к$, потенциальной $E_п$ и суммарной энергий $E_к + E_п$ от обратного среднего расстояния $1/\langle r\rangle$ между частицами в электронно-дырочной жидкости

ции, за счёт доминирующих сил притяжения между частицами в жидкости энергия электронов и дырок в области капли уменьшается по сравнению с энергией E_{ex} экситонов до их конденсации. До образования электронно-дырочной жидкости все экситоны располагались на экситонном уровне E_{ex}, так как спины экситонов равны нулю, и они подчиняются статистике Бозе–Эйнштейна. При образовании электронно-дырочной жидкости экситоны распадаются на отдельные электроны и дырки, заполняющие потенциальные ямы, до значений энергии $E_{e\mathrm{F}}$ и $E_{h\mathrm{F}}$ (см. рис. 10.7.1, *а*).

При столкновении в капле электроны и дырки аннигилируют с испусканием характерного рекомбинационного излучения. Аннигиляция электронов и дырок в капле приводит к появлению в спектре излучения полосы шириной $E_{e\mathrm{F}} + E_{h\mathrm{F}}$, расположенной в области энергий, меньших энергии излучения свободных носителей (порядка ширины запрещённой зоны E_g) и ниже полосы излучения свободных экситонов (см. рис. 10.7.1, *а*).

Концентрация электронов и дырок в жидкой фазе составляет около $n_0 = 10^{21}$ м$^{-3}$. Энергия электронно-дырочной жидкости складывается из кинетической энергии $E_к$, определяемой движением частиц, и потенциальной энергии $E_п$, обусловленной притяжением между частицами. Средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну пару в жид-

кости, равна $E_к = 3(E_{eF} + E_{hF})/5$. Для полупроводников с невырожденными зонами, равными концентрациями n_0 электронов и дырок и изотропной эффективной массой

$$E_{eF} + E_{hF} = \frac{\hbar^2}{2} 3\pi^2 n_0 \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right). \qquad (10.7.2)$$

Потенциальная энергия притяжения между частицами приблизительно обратно пропорциональна среднему расстоянию между частицами $\langle r\rangle = (2n_0)^{-1/3}$

$$E_п \sim \frac{1}{\langle r\rangle} = (2n_0)^{1/3}. \qquad (10.7.3)$$

На рис. 10.7.1, *б* приведена зависимость кинетической $E_к = 3(E_{eF} + E_{hF})/5 \sim n_0 \sim 1/\langle r\rangle^3$, потенциальной $E_п$ и суммарной энергий $E_к + E_п$ от обратного среднего расстояния $1/\langle r\rangle$ между частицами в электронно-дырочной жидкости.

Минимум зависимости $E_к + E_п$ от $1/\langle r\rangle$ определяет значение среднего расстояния $\langle r\rangle = r_0$ и, соответственно, значение концентрации n_0 электронов и дырок в жидкости, при которой жидкость устойчива. Образование жидкости энергетически выгодно, если минимум энергии E_0 расположен ниже уровня E_{ex}, соответствующего энергии свободного экситона.

Перечислим основные свойства электронно-дырочных капель.

1. Капли, состоящие из вырожденной электронно-дырочной жидкости, очень слабо взаимодействуют с колебаниями кристаллической решётки (слабо рассеиваются на фононах) и обладают большой подвижностью. Даже небольшая (неоднородная) деформация может ускорить капли до скорости звука в кристалле ($\sim 10^5$ м/с). В однородном кристалле капли движутся со средней тепловой скоростью, которая зависит только от массы капли.

Равновесный объём капли определяется равенством числа экситонов, захватываемых каплей при тепловом движении, и числом электронов и дырок, рекомбинирующих внутри капли и испаряющихся с поверхности в единицу времени.

2. Заметим, что рекомбинация электронов и дырок внутри капли происходит не только за счёт излучательной аннигиляции, но и за счёт так называемой ударной рекомбинации. В этом случае энергия и импульс рекомбинирующей электрон-дырочной пары передаются третьему носителю. На долю ударной рекомбинации, например, в германии приходится 60–70 %, в кремнии — 100 %.

При каждом акте ударной рекомбинации выделяется энергия порядка E_g. В одном см^3 электронно-дырочной жидкости выделяется мощность $W \sim E_g n_0/\tau_0$ (τ_0 — время жизни капли, n_0/τ_0 — число актов рекомбинации в единицу времени). В германии $n_0 = 2 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$, $\tau_0 = 40$ мкс, $E_g = 0{,}74$ эВ, откуда мощность излучения $W = 300$ Вт/см^3. Для кремния $n_0 = 4 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$, $\tau_0 = 0{,}18$ мкс, $E_g = 1{,}2$ эВ и мощность излучения $W = 10^6$ Вт/см^3. Практически вся

эта гигантская мощность расходуется на генерацию потока фононов. Это так называемый фононный ветер, который дует из капель. Фононный ветер может захватывать капли и перемещать их на большие расстояния.

Размеры капель варьируются в широких пределах. В частности, при неоднородной деформации, в области максимального сжатия, можно получить капли гигантских, порядка 1 мм размеров со временем жизни до 600 мкс.

Оптическая анизотропия кристалла приводит к поляризации рекомбинационного излучения. Степень поляризации излучения, возникающего при аннигиляции электронов и дырок, зависит от величины и кристаллографического направления деформации кристалла и от того, какой фонон, продольный или поперечный, испускается при таком процессе.

3. Магнитное поле также существенно изменяет свойства электронно-дырочной жидкости. В магнитном поле B энергия свободных носителей заряда квантуется (см. (6.18.3), (6.18.9), (6.18.15)).

Так как электронно-дырочная жидкость образуется только при достаточно низких температурах, электронная и дырочная системы в жидкости вырождены, так же как в обычных металлах. При увеличении магнитного поля энергетические уровни электронов E_n, соответствующие максимумам электронной плотности, пересекают уровень Ферми. Аналогичная ситуация имеет место для дырок. В результате плотность состояний на уровне Ферми периодически изменяется, что приводит к осцилляциям интенсивности рекомбинационного излучения электронно-дырочной жидкости. Этот эффект аналогичен по своей природе квантовым осцилляциям электрического сопротивления Шубникова–де Гааза у металлов.

4. Рассмотрим ещё одну особенность электронно-дырочных капель. Как уже указывалось, внутри капель непрерывно происходит рекомбинация электронов и дырок. Постоянство размера капель обеспечивается за счёт притока экситонов на её внешнюю поверхность. В результате возникает непрерывный поток электронов и дырок от поверхности капли к центру. Если капля находится в магнитном поле, то на движущиеся электроны и дырки действует сила Лоренца, которая вызывает вращение электронной и дырочной компонент капли в противоположные стороны, т. е. создаёт круговой электрический ток. Этот ток производит магнитный момент $\mathbf{M}$, направленный вдоль внешнего магнитного поля $\mathbf{B}$, что эквивалентно появлению парамагнетизма капель.

Количество частиц, создающих круговой электрический ток, пропорционально числу актов рекомбинации в единицу времени n_0/τ_0, а скорость их движения пропорциональна подвижности частиц и величине магнитного поля. Расчёт даёт следующую оценку магнитного момента капель:

$$\mathbf{M} \sim \mathbf{B}\left(\frac{D}{2}\right)^5 \frac{n_0\mu}{\tau_0}, \tag{10.7.4}$$

где D — диаметр капли, μ — средняя подвижность электронов и дырок.

Оценим величину подвижности электронов и дырок в капле. При электрон-электронных столкновениях суммарный импульс электронной системы не изменяется. Иная ситуация возникает при столкновении электрона с дыркой. Для наглядности предположим, что до столкновения дырка покоилась и массы электрона и дырки одинаковы. Тогда при центральном ударе электрон остановится, а дырка приобретёт его скорость. Но это значит, что доля тока, который переносил электрон, поменяла знак. Таким образом, электронно-дырочные соударения должны сильно изменить (уменьшить) проводимость.

Однако, если электронно-дырочная система вырождена, то рассеиваться могут только частицы, расположенные в области размытия границы шириной $\sim k_{\mathrm{B}}T$ фермиевского распределения. Вероятность рассеяния пропорциональна произведению числа частиц, заполняющих состояния в этой области, на число свободных мест. Обе эти величины порядка $k_{\mathrm{B}}T$, так что вероятность рассеяния должна быть $\sim(k_{\mathrm{B}}T)^2$, а время релаксации при электрон-дырочном рассеянии $\sim(k_{\mathrm{B}}T)^{-2}$. Подвижность электронов и дырок в капле μ_{eh}, обусловленная электронно-дырочным рассеянием,

$$\mu_{eh} \approx \frac{E_{e\mathrm{F}}E_{h\mathrm{F}}}{(k_{\mathrm{B}}T)^2}. \qquad (10.7.5)$$

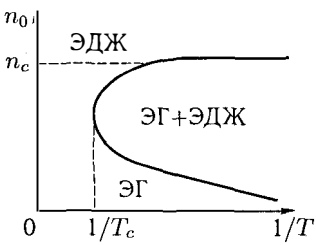


Рис. 10.7.2. Фазовая диаграмма электронно-дырочных состояний в германие, ЭДЖ — электронно-дырочная жидкость, ЭГ — электронный газ

Численная оценка показывает, что подвижность носителей заряда в электронно-дырочной жидкости в кристалле германия при температуре 2 К может достигать очень высоких значений, порядка 10^2 м^2/Вс.

Подставляя значения D, n_0 для больших капель в кристалле германия в формулу (10.7.4), находим, что рекомбинационный парамагнетизм на много порядков превосходит диа- и парамагнетизм обычного электронного или дырочного газа в металлах и полупроводниках. Так как капли парамагнитны, их энергия в магнитном поле понижается. Энергетически выгодно, чтобы капли приняли такую форму, чтобы их магнитный момент был бы максимальным. Оптимальной формой капли, как показывает расчёт, является сплющенный в направлении поля эллипсоид вращения с отношением диаметра к толщине $\approx$2,5.

5. На рис. 10.7.2 приведена схематическая фазовая диаграмма электронно-дырочных состояний в германии. Критическая T_c для Ge составляет 6,5 К и критическая концентрация $n_C \approx 10^{17}$ см$^{-3}$. Выше этой температуры разделения на жидкую и газообразную фазы экситонов не происходит.

§ 10.8. Многочастичные экситон-примесные комплексы

Донорные и акцепторные примесные атомы, замещающие собственные атомы в решётке полупроводника, создают при низких температурах водородоподобные связанные состояния. Для доноров — это положительно заряженный ион–электрон, для акцепторов — отрицательно заряженный ион–дырка. Энергетические уровни этих состояний привязаны в пространстве импульсов к положению экстремумов энергетических зон в зоне Бриллюэна. Донорные уровни расположены ниже минимумов энергии в зоне проводимости, акцепторные — выше максимумов энергии в валентной зоне.

В прямозонных полупроводниках (в полупроводниках с прямой запрещённой зоной между экстремумами энергии валентной зоны и зоны проводимости) экстремумы зон расположены в центре зоны Бриллюэна при импульсе $\mathbf{p} = 0$. Основное $1s$-состояние связанных с донорами и акцепторами частиц двукратно вырождено, так же как $1s$-состояние в атоме водорода.

У многодолинных полупроводников имеется несколько экстремумов в зоне проводимости (или валентной зоне), расположенных в эквивалентных или симметричных точках зоны Бриллюэна при значениях $|\mathbf{p}| \neq 0$. Каждому экстремуму соответствует двукратно вырожденный уровень основного примесного состояния. Например, в кристалле кремния — 6 эквивалентных электронных долин. Поэтому можно ожидать, что основное состояние донора в кристаллах кремния 12-кратно вырождено. Однако надо учитывать, что симметрия электрического поля, в котором движутся связанные с донорными атомами электроны, определяется симметрией соответствующих точек, в которых расположены экстремумы энергетических зон. Поэтому двенадцатикратно вырожденный донорный уровень у кремния расщепляется кристаллическим полем на три двукратно, четырёхкратно и шестикратно вырожденных уровня с учётом двукратного вырождения по спину. Величина расщепления обычно невелика и зависит от химической природы донорных атомов.

Число дырочных долин обычно не равно числу электронных, причём соответствующие им экстремумы энергии расположены в других точках зоны Бриллюэна со своей симметрией кристаллического поля. Например, дыркам в кремнии, захваченным ионами акцептора III группы (B, Al, Ga, In) из четырёх долин в валентной зоне, соответствует четырёхкратно вырожденный акцепторный уровень.

Сильное вырождение донорных и акцепторных уровней в многодолинных полупроводниках создаёт условия для существования необычных электронно-дырочных состояний, получивших название многочастичных *экситон-примесных комплексов*. Простейшим из таких комплексов является связанный экситон — система, состоящая из

однократно заряженного примесного иона, одного лёгкого носителя заряда того же знака, что и заряд примесного иона, и двух носителей заряда с противоположным знаком. Такая система образуется, когда примесный ион захватывает экситон и один носитель заряда противоположного иону знака.

Значительная ширина полосы излучения свободных экситонов определяется их тепловым движением. Примесные атомы также участвуют в тепловом движении, однако, в отличие от атомов кристаллической решётки, они колеблются вместе со своим электронно-дырочным окружением, похожим на электронные оболочки в атомах. Поэтому при аннигиляции электрона и дырки в экситон-примесных комплексах всегда выделяется практически одна и та же энергия, т. е. линии излучения должны быть чрезвычайно узкими.

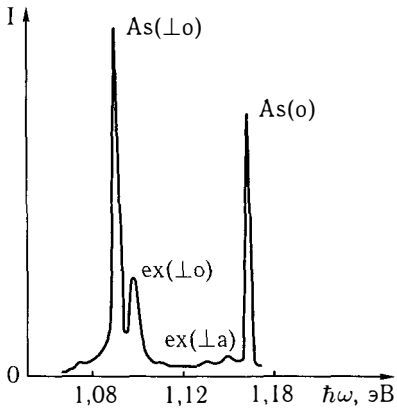


Рис. 10.8.1. Интенсивность I рекомбинационного излучения кристалла кремния, легированного As при температуре 15 K. ex(⊥ o) и ex(⊥ a) — излучение свободных экситонов, сопровождающееся испусканием поперечных оптических или акустических фононов, As(o) и As(⊥ o) — линии излучательной аннигиляции электронов и дырок в экситонах, связанных атомами мышьяка

На рис. 10.8.1, в качестве примера, приведён спектр рекомбинационного излучения кристаллического кремния, легированного мышьяком, при температуре 15 K. В спектре, помимо относительно широких полос излучения свободных экситонов (на рис. 10.8.1 обозначено как «ex»), сопровождающихся испусканием поперечных акустических (⊥a) и поперечных оптических (⊥o) фононов, видна узкая линия As (⊥o), соответствующая излучательной аннигиляции электронов и дырок в экситонах, связанных атомами мышьяка. При аннигиляции электронов и дырок в связанном экситоне квазиимпульс рекомбинирующих частиц может передаваться не колебаниям решётки (фононам), а примесному атому, что порождает безфононную линию излучения As (0).

Более сложные экситон-примесные комплексы образуются при связывании примесными атомами нескольких экситонов. Для образования комплекса с двумя экситонами необходимо существование одноэкситонного комплекса, с тремя экситонами — двухэкситонного связанного комплекса и так далее. По этой причине для образования комплекса с большим числом частиц необходимо более сильное возбуждение кристалла, т. е. большая концентрация свободных экситонов.

Качественная схема строения многочастичных экситон-примесных центров в кремнии приведена на рис. 10.8.2. Первую, двукратно вы-

рожденную электронную оболочку Γ_1 заполняют два электрона. Такое заполнение соответствует минимуму энергии, так как оба электрона притягиваются к положительно заряженному иону донора. Следующая четырёхкратно вырожденная оболочка Γ_3 заполняется дырками, так как они притягиваются суммарным отрицательным зарядом иона и двух электронов. Следующая за Γ_3 шестикратно вырожденная оболочка Γ_5 заполняется электронами, так как суммарный заряд иона и двух предыдущих оболочек положительный. При этом возможна рекомбинация дырки с электроном либо из оболочки Γ_1, либо из оболочки Γ_5. Например, у комплекса с $m = 1$, при рекомбинации дырки и электрона с оболочек Γ_3 и Γ_1, комплекс переходит в состояние с $m = 0$, состоящее из положительно заряженного иона и электрона.

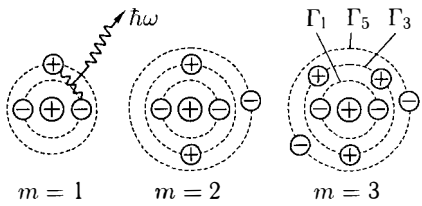


Рис. 10.8.2. Схематическое изображение возможных экситон-примесных центров

Каждому комплексу с заданным числом частиц соответствует своя узкая линия излучения. Однако, если в комплексе имеется много частиц, взаимодействие между ними может привести к расщеплению начальных и конечных состояний электронов и дырок, участвующих в рекомбинации, и появлению тонкой структуры спектра рекомбинационного излучения.

В заключение отметим, что поскольку рекомбинационный спектр излучения многочастичных экситон-примесных комплексов является специфическим для каждого сорта донорных (или акцепторных) атомов, а интенсивность излучения пропорциональна количеству комплексов, спектральный анализ излучения позволяет определить как химическую природу, так и концентрацию примесных атомов, даже в наиболее чистых кристаллах. Это имеет практическое значение для контроля чистоты полупроводниковых материалов и определения сорта и концентрации примесных атомов.

Глава 11

ПОЛЯРОНЫ

§ 11.1. Поляроны

Полярон — комбинация из электрона и созданного им поля упругой деформации (поляризации) решётки. Представление о поляроне предложено Л. Д. Ландау и Я. И. Френкелем, а первая количественная модель полярона принадлежит С. И. Пекару (1946 г.). Эта модель основана на взаимодействии электрона проводимости с длинноволновыми оптическими фононами. Механизм этого взаимодействия электростатический. Когда электрон переходит в соседнюю элементарную ячейку, поляризация перемещается вместе с ним. Так как энергия поляризации при этом сохраняется, связанное образование электрон + область поляризации решётки (т. е. полярон) перемещается по кристаллу.

При низких температурах, когда энергия тепловых колебаний ниже энергии связанного поляронного состояния E_p, полярон можно рассматривать как квазичастицу с определённым квазиимпульсом и энергией. Заметим, что движущийся электрон всегда поляризует решётку. Однако, характер поляризации и энергия связи электрона с поляризованной решёткой существенно отличаются в металлах, полупроводниках и ионных кристаллах. Различие определяется типом связи и скоростью движения электронов в решётке. Рассмотрим последовательно эти случаи.

11.1.1. Поляроны в металлах. В металлах стабильность решётки, образованной положительно заряженными ионами, обеспечивается ферми-жидкостью коллективизированных электронов, концентрация которых определяется валентностью атомов и плотностью ионов.

Поляризация решётки осуществляется не всеми коллективизированными электронами, а только фермиевскими электронами, эффективная масса и скорость которых определяются их законом дисперсии. В простейшем случае, для квадратичного закона дисперсии и сферической поверхности Ферми, масса фермиевских электронов $m^* \approx m_0$ (m_0 — масса свободного электрона), а их скорость близка к скорости Ферми $v_F \approx 10^6$ м/с. Минимально возможное время поляризации решётки определяется наиболее высокой (дебаевской) частотой ω_D

колебаний атомов (см. § 5.5) и составляет половину периода колебаний ионов

$$\frac{T}{2} = \frac{1}{2}\frac{2\pi}{\omega_D} = \frac{\pi}{\omega_D}.$$

За это время фермиевский электрон удаляется от области максимальной поляризации решётки на расстояние $\xi = \pi v_F/\omega_D \approx 100$ нм (см. рис. 7.1.2), так как $\omega_D \approx 10^{13}\,\text{с}^{-1}$. Область поляризации решётки длиной 2ξ, обладающая избыточным положительным зарядом, движется за ним на расстоянии во много раз превышающем межатомные расстояния, составляющие доли нанометра. Как указывалось ранее (см. гл. 7), такую поляризацию нельзя рассматривать как генерацию электронами акустических или оптических фононов, распространяющихся в виде упругих волн в решётке, так как она осуществляется и при температуре 0 К, когда тепловая энергия колебаний решётки равна нулю и рождение тепловых фононов невозможно. Поэтому поляризация решётки связана с рождением и исчезновением виртуальных (существующих очень короткое время) фононов с частотой порядка дебаевской частоты ω_D.

Принято говорить, что электрон в кристаллической решётке окружён «облаком» виртуальных фононов с дебаевской частотой. Очевидно, что чем сильнее поляризация, тем больше рождается виртуальных фононов, и тем сильнее связь электрона с решёткой. Энергия взаимодействия электрона с решёткой определяется *константой λ электрон-фононного взаимодействия*. Величину λ можно выразить через число возбуждаемых электроном виртуальных фононов. Это число выражается отношением энергии поляризации (упругой деформации) E_p решётки в области поляризации к энергии фонона $\hbar\omega_D$. Константа λ определяется следующим образом (1/3 учитывает существование трёх ветвей спектра фононов):

$$\lambda = \frac{1}{3}\frac{E_p}{\hbar\omega_D}. \tag{11.1.1}$$

За время a/v_F (a — постоянная решётки) взаимодействия иона массой M с фермиевским электроном импульс иона изменится на величину

$$\Delta p = F\,dt \approx \frac{e^2}{a^2}\frac{a}{v_F} = \frac{e^2}{a v_F}.$$

Энергия поляризации одного иона равна

$$u^* \approx \frac{\Delta p^2}{2M} = \frac{e^4}{a^2 v_F^2 2M}.$$

Число ионов в области поляризации составит $N \approx 2\xi/a = 2\pi v_F/(a\omega_D)$.

Энергия, связанная с упругой деформацией решётки в области поляризации, равна

$$E_p = |u^*|\,N = |u^*|\,\frac{2\pi v_F}{a\omega_D} \approx \frac{\pi e^4}{a^3 v_F \omega_D M}. \tag{11.1.2}$$

Подставляя в (11.1.1) значение E_p (11.1.2) и значение $\omega_D = 2\pi\sqrt{\beta_1/M}$, находим

$$\lambda \approx \frac{1}{12\pi}\frac{e^4}{a^3 v_F \hbar \beta_1}. \qquad (11.1.3)$$

При увеличении массы ионов M и упругой постоянной решётки β_1, величина λ уменьшается и при M, $\beta_1 \to \infty$ обращается в нуль.

Численные оценки величины λ показывают, что $\lambda \approx (0{,}2–1{,}5)$. Электрон-фононное взаимодействие в металлах приводит к тому, что масса полярона m_p становится больше массы «голого» электрона m^* (см. § 6.7.5):

$$m_p \approx m^*(1+\lambda). \qquad (11.1.4)$$

Таким образом, квазичастицы в металлах фактически являются отрицательно заряженными поляронами с зарядом $-e$ и эффективной массой, определяемой формулой (11.1.4).

Сильное отставание центра заряда поляризационной ямы от положения в пространстве элементарного возбуждения (большое значение ξ, см. рис. 7.1.1) в результате большой скорости квазичастиц практически полностью исключает возможность их захвата поляризационным облаком, которое они создают, т. е. возможность одночастичной автолокализации. Однако, как указывалось ранее (см. § 7.2), поляризационная потенциальная яма может приводить к образованию связанных, парных электронных состояний, образованных двумя электронами с противоположными импульсами (импульсом центра масс равным нулю) и спинами, с энергией связи в трёхмерных металлах порядка нескольких мэВ.

11.1.2. Поляроны в полупроводниках. В полупроводниках с ковалентной связью связь электронов и дырок с продольными оптическими колебаниями мала, так как кристаллическая решётка образована электрически нейтральными атомами, и продольные колебания не вызывают поляризации решётки. Константа электрон-фононного взаимодействия $\lambda \approx (0{,}002–0{,}01)$ в таких веществах слишком мала для образования поляронов. Поэтому все параметры зонного спектра и носителей заряда в полупроводниках не перенормируются в результате поляронного взаимодействия.

§ 11.2. Поляроны в ионных кристаллах

В ионных кристаллах ситуация качественно другая.

Во-первых, решётка ионных кристаллов образована положительно и отрицательно заряженными ионами, удерживаемыми в состоянии равновесия, в основном, силами электростатического взаимодействия.

Во-вторых, концентрация свободных электронов в ионных кристаллах настолько мала, что электронный газ всегда не вырожден, в результате чего скорость электронов определяется энергией теплового дви-

жения ионов решётки. Иначе говоря, электроны и фононы находятся в состоянии термодинамического равновесия, обмениваясь импульсом и энергией. Поэтому, если в металлах скорость электронов не зависит от температуры и равняется фермиевской скорости, то в ионных кристаллах при понижении температуры уменьшение скорости электронов приводит к уменьшению ξ (см. рис. 7.1.1), в результате чего может возникнуть автолокализация электронов в собственных потенциальных ямах, которые теперь образуются за счёт притяжения электроном положительных ионов решётки и отталкивания отрицательных. При этом отрицательные и положительные ионы смещаются в противоположных направлениях как при оптических колебаниях. Такое смещение ионов эквивалентно возбуждению продольных оптических фононов, длина волны которых может варьироваться в широких пределах, начиная от минимального значения, равного $2a$.

Электроны эффективно взаимодействуют только с продольными оптическими фононами, так как только при продольных оптических колебаниях решётки происходит изменение плотности кристалла, приводящее к образованию связанных электрических зарядов и электрического поляризационного поля. Механизм образования более длинноволновых оптических фононов иллюстрируется на рис. 5.6.1 в гл. 5 для поперечных оптических колебаний. Очевидно, что длинноволновые продольные оптические фононы образуются аналогично: независимо от их длины волны соседние атомы всегда колеблются в противофазе.

Заметим, что электроны эффективно взаимодействуют только с оптическими фононами, длина волны которых превышает расстояние, которое проходит электрон за период колебаний решётки $2\pi/\omega_0$ (ω_0 — частота оптического фонона). Это означает, что электрон все время находится в потенциальной яме. Если же электрон за время $2\pi/\omega_0$ проходит расстояние существенно превышающее длину волны фонона, то взаимодействие электрона с фононом сильно ослабляется.

Напомним, что электроны в ионных кристаллах движутся с тепловыми скоростями. Электрон с массой m^*, рождая фонон с волновым вектором k_0, приобретает импульс отдачи $\hbar k_0$ и скорость $\hbar k_0/m^*$. Оценивая таким способом импульс электрона, мы ограничиваемся рассмотрением однофононных процессов, т. е. предполагаем, что электрон-фононные взаимодействия не слишком сильны. За время $2\pi/\omega_0$ электрон проходит расстояние $(\hbar k_0/m^*)(2\pi/\omega_0)$. Следовательно, длина волны фононов, с которыми электрон эффективно взаимодействует, определяется условием

$$\lambda_0 > \frac{\hbar k_0}{m^*}\frac{2\pi}{\omega_0}. \tag{11.2.1}$$

Так как $\lambda_0 = 2\pi/k_0$, находим, что поляроны образуются фононами с волновым вектором

$$k_0 < \sqrt{\frac{m^*\omega_0}{\hbar}}. \tag{11.2.2}$$

Используя соотношение неопределённостей $\Delta r \Delta k_0 \sim 1$, можно оценить минимальный размер области пространственной локализации полярона:

$$\Delta r \approx \sqrt{\frac{\hbar}{m^* \omega_0}}. \tag{11.2.3}$$

При рассмотрении поляронов следует различать два предельных случая: поляроны *большого* и *малого* радиуса. Они различаются размерами области поляризации решётки, т. е. размерами создаваемой электроном потенциальной ямы. У поляронов большого радиуса линейные размеры области деформации много больше постоянной решётки, у поляронов малого радиуса размер деформированной области порядка постоянной решётки. Спин полярона независимо от его радиуса равен 1/2.

11.2.1. Поляроны малого радиуса. Поляронами малого радиуса называются поляроны, размер которых сравним с размером постоянной решётки кристалла a. Оценим энергию поляризации решётки для такого полярона.

Помещённый в кристаллическую решётку неподвижный электрон поляризует её. Электрон может локализоваться в потенциальной яме, которую он создал. Возникающая поляризация $\mathbf{P}$ решётки складывается из поляризации электронных оболочек ионов $\mathbf{P}_e$ и поляризации, обусловленной смещением ионов из положения равновесия $\mathbf{P}_i$. Так как электронная поляризация не зависит от того, локализован электрон или нет, она не влияет на глубину потенциальной ямы. Глубина потенциальной ямы связана исключительно с ионной поляризуемостью

$$\mathbf{P}_i = \mathbf{P} - \mathbf{P}_e, \tag{11.2.4}$$

где $\mathbf{P}$ — полная статическая поляризация решётки, связанная с индукцией $\mathbf{D}$ электрического поля $\mathbf{E}$ соотношением

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = \varepsilon_0 \mathbf{E}, \tag{11.2.5}$$

где ε_0 — статическая диэлектрическая проницаемость. Отсюда получаем

$$\mathbf{P} = \frac{1}{4\pi}(\mathbf{D} - \mathbf{E}) = \frac{1}{4\pi}\left(\mathbf{D} - \frac{1}{\varepsilon_0}\mathbf{D}\right) = \frac{\varepsilon_0 - 1}{4\pi\varepsilon_0}\mathbf{D}. \tag{11.2.6}$$

Электронная поляризуемость определяется аналогичным выражением, в котором ε_0 заменена на высокочастотную диэлектрическую проницаемость ε_∞. Тогда

$$\mathbf{P}_i = \frac{\varepsilon_0 - 1}{4\pi\varepsilon_0}\mathbf{D} - \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi\varepsilon_\infty}\mathbf{D} = \frac{\mathbf{D}}{4\pi}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0}\right) = \frac{\mathbf{D}}{4\pi\varepsilon^*}, \tag{11.2.7}$$

где

$$\frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \tag{11.2.8}$$

есть эффективная диэлектрическая проницаемость. Энергия взаимодействия дипольного момента решётки с полем, созданным электроном, равна $(-\mathbf{P}_{\mathrm{i}}\mathbf{D}/2)$. Тогда выражая $\mathbf{P}_{\mathrm{i}}$ по формуле (11.2.7) и учитывая, что $D = e/r^2$, получаем для энергии поляризации решётки

$$E_p = -\frac{D^2}{4\pi\varepsilon^*} = \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon^*}\int\frac{dV}{r^4} \approx \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon^*}\int\limits_a^\infty \frac{4\pi r^2\,dr}{r^4} \approx -\frac{e^2}{\varepsilon^*}\,\frac{1}{r}\bigg|_a^\infty \approx -\frac{e^2}{\varepsilon^* a}. \tag{11.2.9}$$

Интегрирование необходимо обрезать снизу на длине порядка постоянной решётки a. Физически это следует из того факта, что ионы, сдвигаемые полем, расположены от электрона на расстоянии $\geqslant a$. При характерных значениях $\varepsilon_\infty \approx 3$, $\varepsilon_0 \approx 10$, $a \approx 0{,}5$ нм величина энергии поляризации E_p, рассчитанная по формуле (11.2.9) составляет $\approx$0,3 эВ.

Очевидно, что чем сильнее электрон поляризует решётку, тем большая область поляризации перемещается вместе с электроном, и тем больше будет эффективная масса полярона.

Поскольку поляризация ионов решётки возбуждает оптические фононы, эффективность поляризации можно характеризовать константой электрон-фононной связи (11.1.1). Константа λ определяет число оптических фононов, возбуждённых в решётке, при энергии поляризации E_p. Если обозначить ширину электронной зоны W (ширина зоны определяет величину кинетической энергии электронов), то образование полярона возможно лишь при условии $E_p > W$, причём температура T^*, ниже которой образуется полярон, приближённо определяется соотношением $T^* \approx |E_p - W|/k_{\mathrm{B}}$. Поэтому поляроны могут образовываться только в достаточно узкозонных кристаллах с характерной величиной $W \approx 0{,}2$ эВ. При образовании поляронов W сильно сужается и образуется *поляронная зона* шириной W_p. Величину W_p можно оценить по формуле

$$W_p = W\exp(-\lambda). \tag{11.2.10}$$

При энергии полярона $E_p \approx 0{,}3$ эВ и типичной энергии оптического фонона $\hbar\omega_0 \approx 0{,}3$ эВ величина $\lambda \approx 10$. Отсюда ширина поляронной зоны $W_p \approx W\exp(-10) \approx 0{,}2e^{-10}$. Таким образом, ширина поляронной зоны оказывается приблизительно на четыре порядка меньше ширины исходной электронной зоны. Столь узкая зона может реализовываться только в идеальных совершенных кристаллах. Любые нарушения структуры кристалла приводят к локализации рассматриваемых поляронов малого радиуса.

При $k_{\mathrm{B}}T > \hbar\omega_0$ полярон малого радиуса может передвигаться термически активированными скачками. Энергия активации должна быть порядка энергии полярона E_p, т. е. энергии, необходимой для освобождения электрона из поляронной потенциальной ямы. Подвижность поляронов приблизительно экспоненциально возрастает с температурой.

11.2.2. Поляроны большого радиуса. *Поляроны большого радиуса* — это поляроны, у которых радиус локализации электрона в потенциальной поляронной яме велик по сравнению с постоянной решётки. В отличие от поляронов малого радиуса, поляроны большого радиуса образуются в ионных кристаллах с достаточно большой шириной зоны проводимости $W \gg E_p$. Для поляронов большого радиуса константа связи электронов с оптическими фононами определяется формулой

$$\lambda = \frac{e^2\sqrt{m^*\omega_0}}{2\omega_0\varepsilon\hbar^{3/2}} \approx \mathrm{const}\sqrt{\frac{\omega_0}{W}}. \qquad (11.2.11)$$

При $\lambda > 10$ образуется полярон большого радиуса, т. е. радиус локализованного состояния электрона, захваченного поляризацией решётки, велик по сравнению с постоянной решётки. При слабой электрон-фононной связи ($\lambda < 1$) электрон не локализуется в созданной им поляризационной яме, хотя его движение сопровождается поляризацией решётки, движущейся вместе с электроном. Расчёты показывают, что в случае полярона большого радиуса его масса m_p и энергия E_p равны, соответственно

$$m_p = \frac{m^*}{1-\lambda/6}, \quad E_p = -\lambda\omega_0. \qquad (11.2.12)$$

Для реальных кристаллов наибольший интерес представляет область промежуточных значений $\lambda(1 < \lambda < 10)$. В этой области аналитических выражений получить не удаётся, и все результаты получаются лишь путём численных расчётов. Из них следует, что формулы (11.2.11) фактически можно использовать до $\lambda \approx 6$.

Можно ожидать, что λ в соединениях переходных и редкоземельных элементов меньше, чем в щелочногалоидных кристаллах, у которых $4{,}8 < \lambda < 6{,}4$, так как степень ионности первых ниже, чем вторых. Так, например, для EuS $\varepsilon_0 = 11{,}1$; $\varepsilon_\infty = 5{,}0$; $k_0 = 267$ см$^{-1}$; и для EuSe $\varepsilon_0 = 9{,}4$; $\varepsilon_\infty = 5{,}0$; $k_0 = 182$ см$^{-1}$ (k_0 — волновой вектор оптических фононов). Тогда, полагая эффективную массу электрона m^* равной массе свободного электрона m_0, по формуле (11.2.11) находим $\lambda = 2$ для EuS и $\lambda = 2{,}5$ для EuSe. Таким образом, в этих материалах понижение энергии электрона за счёт поляронного эффекта составляет $\approx$0,06 эВ, а эффективная масса возрастает на 30–40 %.

11.2.3. Константа связи между электронами и оптическими фононами. Константа связи λ электронов и оптических фононов определяется отношением энергии электрической поляризации решётки к энергии продольных оптических фононов $\hbar\omega_0$ (см. (11.1.1)). Абсолютная величина энергии электрической поляризации определяется формулой (11.3.2). Для оценки в неё можно подставить радиус полярона (11.2.3). Если не учитывать кинетическую энергию локализованного электрона, то константа связи

$$\lambda = \frac{1}{3}\frac{1}{\hbar\omega_0}\frac{e^2}{2\varepsilon^* r_p} = \frac{1}{3}\frac{e^2}{\hbar\varepsilon^*}\sqrt{\frac{m^*}{\hbar\omega_0}}. \qquad (11.2.13)$$

Типичные значения константы связи λ и значения статической и высокочастотной диэлектрических проницаемостей ε_0 и ε_∞ для некоторых веществ приведены в табл. 11.2.1.

Таблица 11.2.1

Соединение	ε_0	ε_∞	λ
NaCl	5,6	2,2	0,92
KCl	4,7	2,1	0,93
Cu_2O	10,5	4,0	0,42
AgCl	12,3	4,0	0,28

11.2.4. Энергия электрона в потенциальной (поляризационной) яме. Статическая диэлектрическая проницаемость ε_0 определяется величиной смещения недеформированных ионов решётки (инерционной поляризуемостью) и деформацией их электронных оболочек в электрическом поле (безинерционной поляризуемостью), а высокочастотная ε_∞ — только поляризацией электронных оболочек ионов, так как в высокочастотном электрическом поле положение ионов в решётке практически не изменяется.

Пусть в некоторой точке вещества находится электрон. Потенциальная энергия второго электрона на расстоянии r от первого равна $e^2/(\varepsilon_0 r)$. Однако, если бы ионы были неподвижны, то выражение для потенциальной энергии имело бы вид $e^2/(\varepsilon_\infty r)$. Таким образом, потенциальная энергия, связанная только со смещением ионов, равна

$$V(r) = -\frac{e^2}{r}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0}\right) = -\frac{e^2}{r\varepsilon^*}. \qquad (11.2.14)$$

Обозначим через r_p радиус образованной электроном потенциальной ямы. Для простоты ограничимся рассмотрением изотропно поляризующейся среды. В этом случае потенциальная яма представляет собой сферическую полость с радиусом r_p.

Низшее энергетическое состояние электрона массой m^* в такой потенциальной яме можно определить из условия квантования энергии Бора: длина волны де Бройля λ_B электрона равна диаметру полости $2r_p = \lambda_B$. Отсюда импульс электрона $p = \hbar k = 2\pi\hbar/\lambda_B = \pi\hbar/r_p$, а его кинетическая энергия

$$E_k = \frac{p^2}{2m^*} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m^* r_p^2}. \qquad (11.2.15)$$

Полная энергия электрона в потенциальной яме

$$E = E_k + V(r) = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m^* r_p^2} - \frac{e^2}{r_p\varepsilon^*}. \qquad (11.2.16)$$

Минимум полной энергии и соответствующее ему значение радиуса полярона определяется из условия

$$\frac{\partial E}{\partial r_p} = 0. \tag{11.2.17}$$

Подставляя выражение (11.2.15) в (11.2.16), находим

$$E_{\min} = -\frac{m^* e^4}{2\pi^2}(\varepsilon^*)^2\hbar^2 = -\frac{e^2}{2r_p\varepsilon^*} \tag{11.2.18}$$

при значении

$$r_p = \frac{\pi^2\varepsilon^*\hbar^2}{m^* e^2}. \tag{11.2.19}$$

§ 11.3. Энергия поляронов

Энергия полярона складывается из энергии, необходимой для поляризации среды, и энергии электрона в потенциальной яме. Оценить энергию, связанную с поляризацией среды, проще всего на следующей модели полярона: электрон с зарядом $-e$ находится в центре полости с радиусом r_p в поляризующейся среде, на поверхности s которой равномерно распределён заряд $+e$. Тогда энергия поляризации среды

$$E_p = \frac{1}{2}\int\limits_S u\,dq, \tag{11.3.1}$$

где $u = e/\varepsilon^* r_p$ — потенциал на поверхности полости. Вынося e/r_p за знак интеграла, находим

$$E_p = \frac{e}{2r_p\varepsilon^*}\int\limits_S dq = \frac{e^2}{2r_p\varepsilon^*}. \tag{11.3.2}$$

Поляризационная энергия E_p положительна и в два раза меньше по модулю потенциальной энергии локализованного электрона $V = -e^2/(r_p\varepsilon^*)$ (см. (11.2.14)).

Суммарная энергия полярона малого радиуса равна (нет кинетической энергии электрона)

$$E_p + V = -\frac{e^2}{2r_p\varepsilon^*}. \tag{11.3.3}$$

Полная энергия полярона большого радиуса (см. (11.2.15), (11.2.14), (11.3.2)) равна

$$E_0 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m^* r_p^2} - \frac{e^2}{r_p\varepsilon^*} + \frac{e^2}{2r_p\varepsilon^*} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m^* r_p^2} - \frac{e^2}{2r_p\varepsilon^*}. \tag{11.3.4}$$

Первый член в (11.3.4) представляет собой кинетическую энергию электрона в потенциальной яме, второй — потенциальную энергию и

третий — энергию поляризации среды. Минимизируя эту энергию по r_p, находим полную энергию полярона большого радиуса

$$E_0 = -\frac{e^2}{4r_p\varepsilon^*}. \tag{11.3.5}$$

Энергия полярона большого радиуса в два раза меньше энергии (11.3.3) полярона малого радиуса.

§ 11.4. Подвижность поляронов

Образование поляронов большого радиуса не приводит к качественному изменению зонного спектра кристалла. Время жизни квазичастиц и, соответственно, неопределённость их энергии изменяются при образовании поляронов незначительно. Поэтому поляроны большого радиуса определяются как квазичастицы так же хорошо, как фермиевские электроны, «частицы» и «античастицы» в металлах и «электроны» и «дырки» в полупроводниках. При образовании поляронов большого радиуса подвижность квазичастиц уменьшается обратно пропорционально увеличению их эффективной массы, перенормируется также скорость частиц и плотность их состояний (см. гл. 6).

У поляронов малого радиуса подвижность сильно зависит от температуры. Если в идеальном кристалле при низких температурах волновые функции поляронов перекрываются, то это приводит к образованию поляронной зоны с обычным зонным механизмом проводимости. В этом случае поляроны малого радиуса ведут себя как квазичастицы с определённым законом дисперсии, энергией и импульсом.

Подвижность поляронов определяется отношением времени релаксации τ в электрическом поле к эффективной массе полярона. Время релаксации определяется рассеянием поляронов на оптических фононах. Поскольку концентрация оптических фононов экспоненциально зависит от температуры, то плотность оптических фононов при низких температурах весьма мала и время релаксации велико. При повышении температуры, по мере увеличения концентрации оптических фононов происходит следующее.

1. Подвижность поляронов уменьшается в результате уменьшения транспортного времени релаксации.

2. Одновременно с этим уменьшается время жизни полярона, которое определяется временем существования конкретного связанного состояния электрона. Возбуждение при нагревании продольных оптических колебаний сопровождаются изменением дипольных моментов элементарных ячеек решётки. Так как электрическое поле диполей убывает достаточно медленно ($\sim 1/r^3$), во взаимодействии с данным электроном принимает участие одновременно большое число элементарных ячеек.

3. Это приводит к увеличению связи электрона малого полярона с решёткой и, соответственно, увеличению его эффективной массы.

4. В результате, при повышении температуры ширина поляронной зоны, которая обратно пропорциональна эффективной массе полярона, уменьшается.

5. Уменьшение времени жизни полярона при рассеянии на оптических фононах увеличивает неопределённость энергии полярона $\Delta\varepsilon \sim \hbar/\tau$. В результате, обычно при температуре порядка $T_D/2$, ширина поляронной зоны становится меньше неопределённости энергии полярона. При этом поляронная зона перестаёт существовать и её вклад в проводимость превращается в нуль.

6. При более высоких температурах в кристалле образуется система локализованных (неподвижных) поляронов малого радиуса, и перенос заряда в электрическом поле приобретает прыжковый характер: осуществляется путём переноса поляронов из одного положения в эквивалентное соседнее.

Прыжковую проводимость носителей заряда в кристалле можно рассматривать как диффузную, стимулированную оптическими фононами. Поскольку коэффициент диффузии $D \sim \exp[-E_T/(k_B T)]$, где E_T — энергия активации, связан с подвижностью μ соотношением Эйнштейна $\mu = eD/(k_B T)$, температурная зависимость прыжковой проводимости локализованных носителей заряда должна иметь вид

$$\mu \approx \mu_0 \exp\left(-\frac{E_T}{k_B T}\right), \qquad (11.4.1)$$

где $\mu_0 \sim 1/T$. При тепловой диссоциации полярона последний распадается в результате тепловой флуктуации поляризационной ямы. Поэтому E_T является суммой энергий основного состояния $-e^2/(r_p\varepsilon^*)$ и энергии поляризации $e^2/(2r_p\varepsilon^*)$, т. е. энергии полярона E_0, так что выражение для подвижности (11.4.1) принимает вид

$$\mu \approx \mu_0 \exp\left(-\frac{E_0}{2k_B T}\right). \qquad (11.4.2)$$

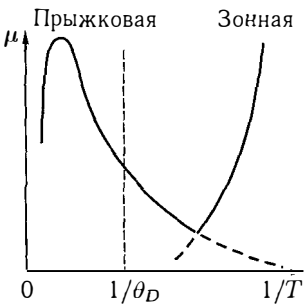


Рис. 11.4.1. Изменение подвижности поляронов малого радиуса при переходе от зонной к прыжковой проводимости

Переход от зонной проводимости к термически активационной (прыжковой) при повышении температуры иллюстрируется рис. 11.4.1.

§ 11.5. Структура поляронов

Ранее была рассмотрена простейшая модель поляронов в изотропной среде в однофононном приближении. В действительности, поляронные потенциальные ямы, при учёте сильного электрон-фононного взаимодействия, образуются набором продольных оптических фононов

с разными длинами волн. Поэтому полярон имеет внутреннюю структуру.

Поляронная яма локализованных поляронов может содержать несколько дискретных энергетических уровней, соответствующих различным распределениям плотности заряда в яме и различным радиусам.

При движении поляронов в реальных кристаллах дискретные уровни энергии размываются в зоны, так как движение электрона сопровождается поляризацией различных областей решётки, и если вещество не однородно, параметры потенциальной ямы, создаваемой электроном, несколько варьируются. Другой причиной размытия уровней является конечное время жизни полярона.

Заметим, что особенностью поляронных состояний является то, что они исчезают в сильных электрических полях. Это связано с тем, что скорость полярона не может превышать групповую скорость продольных оптических фононов. Поэтому, при достаточно большой дрейфовой скорости, электрон отрывается от потенциальной ямы, превращаясь в обычный, и потенциальная яма исчезает.

§ 11.6. Биполяроны

При определённых параметрах вещества два полярона с одинаковыми зарядами могут взаимно связываться, образуя новую квазичастицу — *биполярон*. Биполярон представляет собой квазичастицу, состоящую из двух электронов, находящихся в одной потенциальной яме. Заряд биполярона равен $-2e$ или $+2e$ в зависимости от заряда объединяющихся поляронов. Спин биполярона в основном s-состоянии равен нулю.

Таким образом, биполяроны подчиняются статистике Бозе–Эйнштейна и при низких температурах могут образовывать бозе-конденсат, как куперовские пары в сверхпроводниках.

Глава 12

ПЛАЗМОНЫ

§ 12.1. Плазмоны

Плазмоном называется квант плазменных колебаний в металле или, иначе, элементарное возбуждение (квазичастица) поля плазменных колебаний. Природа плазменных колебаний заключается в следующем. Рассмотрим газ заряженных частиц (например, отрицательно) и предположим, что в некоторой точке появляется заряд противоположного (положительного) знака. Тогда частицы, окружающие внесённый заряд, начинают двигаться в его направлении, приобретая дополнительную кинетическую энергию. В какой-то момент времени они компенсируют положительный заряд, но благодаря приобретённой кинетической энергии будут продолжать двигаться дальше, в результате чего происходит перекомпенсация (переэкранировка) внесённого заряда и в этой области образуется избыточный заряд противоположного знака. Поле этого заряда ускоряет отрицательно заряженные частицы в обратном направлении. В результате в газе заряженных частиц возникают колебания плотности заряда, которые могут распространяться в виде бегущей волны. Плазменные колебания обладают определённой спецификой в однородно заряженной электронной жидкости металлов, нейтральной электронно-дырочной плазме полуметаллов и полупроводников и в диэлектриках.

12.1.1. Плазмоны в металлах. Рассмотрим простейшую модель металла: модель желе. В этой модели положительно заряженные ионы заменяются равномерно размазанным положительным зарядом постоянной плотности, обеспечивающим, в равновесных условиях, выполнение требования электронейтральности образца. В такой модели удобно рассматривать электронную систему независимо от положительного фона. При этом, естественно, не учитывается затухание, связанное с взаимодействием электронов с ионной решёткой.

Запишем уравнение движения электрона в электрическом поле $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(i\omega t)$:

$$m_e \frac{d^2 x}{dt^2} = -eE. \tag{12.1.1}$$

Здесь координата x ориентирована параллельно электрическому полю $\mathbf{E}$, m_e — масса электрона. Будем искать решение уравнения (12.1.1) в виде $x = x_0 \exp(i\omega t)$. После подстановки в (12.1.1) имеем

$$-\omega^2 m_e x_0 = -eE_0, \quad x_0 = \frac{eE_0}{m_e\omega^2} \tag{12.1.2}$$

и, умножая на $\exp(i\omega t)$, получаем $x = eE/(m_e\omega^2)$.

При смещении электрона возникает дипольный момент $-ex$. Дипольный момент, отнесённый к единице объёма вещества,

$$\mathbf{P} = -Nex = -\frac{Ne^2}{m_e\omega^2}\mathbf{E}, \tag{12.1.3}$$

где N — концентрация свободных электронов в металле. Из уравнения

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = \varepsilon\mathbf{E} \tag{12.1.4}$$

следует, что диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\omega)$ на частоте ω

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi P}{E}. \tag{12.1.5}$$

Подставляя $\mathbf{P}$, получаем

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{4\pi Ne^2}{m_e\omega^2}. \tag{12.1.6}$$

Обозначим

$$\frac{4\pi Ne^2}{m_e} = \omega_{p0}^2. \tag{12.1.7}$$

Формула (12.1.7) написана в системе СГС. В системе СИ она будет выглядеть так:

$$\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e} = \omega_{p0}^2, \tag{12.1.8}$$

где $\varepsilon_0 = 8{,}8542 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — электрическая постоянная. Величина ω_{p0} называется *плазменной частотой*. Тогда

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_{p0}^2}{\omega^2}. \tag{12.1.9}$$

Плазменные колебания возбуждаются на частоте $\omega \geqslant \omega_{p0}$, для которой функция $\varepsilon(\omega)$, выраженная формулой (12.1.9), является положительной величиной. Возникновение плазменных колебаний во всём объёме образца означает, что металл становится прозрачным для электромагнитной волны такой частоты. Действительно, было обнаружено, что щелочные металлы становятся прозрачными для электромагнитных волн в ультрафиолетовом диапазоне. При $\omega \leqslant \omega_{p0}$, $\varepsilon(\omega) < 0$ и все возбуждения колебательного типа экспоненциально затухают.

Чтобы выяснить физический смысл частоты ω_{p0}, рассмотрим тонкую металлическую пластинку и предположим, что электронный газ смещается как целое в направлении нормали к её поверхности на

расстояние ξ. При этом возникают поверхностные заряды с плотностью $|N\xi e|$, которые действуют на электроны в пластинке как возвращающая сила

$$Nm_e\frac{d^2\xi}{dt^2} = -NeE = -4\pi N^2e^2\xi. \qquad (12.1.10)$$

Уравнение (12.1.10) можно переписать в виде

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} + \omega_{p0}^2\xi = 0. \qquad (12.1.11)$$

Последнее уравнение описывает гармонические колебания с частотой ω_{p0}. Таким образом, ω_{p0} есть частота собственных колебаний электронной системы. В рассмотренной задаче частота ω_{p0} не зависит от координат. Величина плазменной частоты для хороших металлов составляет порядка 10^{16} Гц.

Плазменную волну, бегущую со скоростью c, можно характеризовать волновым вектором $|\mathbf{k}_{p0}| = 2\pi/\lambda_{p0} = \omega_{p0}/c$ и длиной волны $\lambda_{p0} = 2\pi c/\omega_{p0}$. Значения ω_{p0} и λ_{p0}, рассчитанные по формуле (12.1.7), приведены в табл. 12.1.1.

Таблица 12.1.1

Плазменные частоты ω_{p0} и соответствующие длины волн λ_{p0} при различных концентрациях N (см$^{-3}$) электронов

N, см$^{-3}$	10^{23}	10^{22}	10^{18}	10^{14}	10^{10}
ω_{p0}, 1/с	$3\cdot10^{16}$	$5{,}7\cdot10^{15}$	$5{,}7\cdot10^{13}$	$5{,}7\cdot10^{11}$	$5{,}7\cdot10^{9}$
λ_{p0}, см	$6{,}3\cdot10^{-5}$	$3{,}3\cdot10^{-5}$	$3{,}3\cdot10^{-3}$	$3{,}3\cdot10^{-1}$	33

12.1.2. Взаимодействие плазмонов с решёткой. Учтём теперь взаимодействие электронов с решёткой в металле. При движении в решётке электроны рассеиваются на фононах и любых нарушениях периодичности структуры, передавая часть кинетической энергии решётке. Это взаимодействие можно учесть, считая что электроны движутся в вязкой среде с *электронным коэффициентом трения* q. Тогда уравнение (12.1.1) запишется в виде

$$m_e\frac{d^2x}{dt^2} + m_eq\frac{dx}{dt} = -eE. \qquad (12.1.12)$$

Отсюда

$$x = \frac{-eE}{(-\omega^2 + i\omega q)m_e}, \qquad (12.1.13)$$

$$P = -Nex = \frac{e^2EN}{(-\omega^2 + i\omega q)m_e}, \qquad (12.1.14)$$

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2N}{(-\omega^2 + i\omega q)m_e}. \qquad (12.1.15)$$

Заметим, что при рассмотрении электронного газа в металлах, поправки Лоренца на локальное поле можно не учитывать, так как волновая функция электрона в металле равномерно распределена в элементарной ячейке кристалла.

Из формулы (12.1.15) следует, что учёт взаимодействия электронов с решёткой является причиной того, что *диэлектрическая проницаемость* ε становится комплексной величиной. Принято записывать $\varepsilon(\omega)$ в виде

$$\varepsilon(\omega) = [n(\omega) - ik_1]^2. \tag{12.1.16}$$

Отсюда следует, что *показатель преломления* $n^*(\omega)$ — также комплексная величина:

$$n^*(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} = n(\omega) - ik_1, \tag{12.1.17}$$

где $n(\omega)$ — действительная часть показателя преломления, k_1 — мнимая. Тогда из (12.1.15) следует:

$$n^2 - k_1^2 - 2ink_1 = 1 + \frac{4\pi e^2 N}{(-\omega^2 + i\omega q)m_e}. \tag{12.1.18}$$

Умножая числитель и знаменатель второго слагаемого на величину $(-\omega^2 - i\omega q)$, получаем

$$n^2 - k_1^2 = 1 - \frac{\omega_{p0}^2}{(\omega^2 + q^2)}, \tag{12.1.19}$$

$$2nk_1 = \frac{q\omega_{p0}^2}{\omega(\omega^2 + q^2)}. \tag{12.1.20}$$

Из приведённых формул видно, что коэффициент трения имеет размерность частоты. Эта частота определяет транспортное время релаксации $\tau = 1/q$ электронов в металле, которое входит в выражение для электропроводности. Для статической электропроводности металлов в изотропной модели Друде q определяется соотношением

$$\sigma = \frac{Ne^2\tau}{m_e} = \frac{Ne^2}{m_e q} = \frac{\omega_{p0}^2}{4\pi q}. \tag{12.1.21}$$

Оценим величину $q = 1/\tau$. Величина τ связана с длиной свободного пробега l электронов в металле соотношением $\tau = l/v_F$. При простейших предположениях квадратичного энергетического спектра скорость Ферми v_F определяется энергией Ферми электронов $E_F = m_e v_F^2/2$. Для модели свободных электронов

$$E_F = \frac{\hbar^2(3\pi^2 N)^{2/3}}{2m_e},$$

откуда

$$v_F = \frac{\hbar(3\pi^2 N)^{1/3}}{m_e}, \quad \tau = \frac{lm_e}{\hbar(3\pi^2 N)^{1/3}}, \quad q = \frac{N^{1/3}(3\pi^2)^{1/3}\hbar}{lm_e}.$$

Таким образом, q пропорционально концентрации электронов в степени $1/3$ и обратно пропорционально длине свободного пробега электронов l. Плазменная частота, в отличие от q, не зависит от l. Поэтому при любой длине свободного пробега $l > a$ (постоянная решётки a определяет минимальное значение l) в металлах $\omega_{p0} > q$.

У хороших металлов концентрация коллективизированных электронов близка к концентрации атомов, т. е. $N \approx \rho N_a/\mu$ [см$^{-3}$], где ρ — плотность, $N_a = 6 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$ — число Авогадро, μ — молекулярный вес. Например, у меди $\rho = 9$ г/см$^{-3}$, $\mu = 64$ г/моль, $N \approx 10^{23}$ см$^{-3}$. Для минимально возможного значения $l \approx a \approx 5 \cdot 10^{-8}$ см и $v_{\mathrm{F}} \approx 10^8$ см/с величина $q \approx 10^8/(5 \cdot 10^{-8}) \approx 2 \cdot 10^{15}$ с$^{-1}$, т. е. на порядок меньше плазменной частоты у меди.

В действительности, даже при комнатной температуре всегда $l > a$. При $T \approx 300$ К у меди $l \approx 50a$ и $q \approx 4 \cdot 10^{13}$ с$^{-1}$. При понижении температуры плазменная частота не изменяется, а увеличение длины свободного пробега l приводит к уменьшению коэффициента трения $q \sim 1/l$, т. е. неравенство $q \ll \omega_{p0}$ усиливается при охлаждении металла. При уменьшении N q уменьшается за счёт уменьшения $v_{\mathrm{F}} \sim N^{1/3}$ и роста l. Поэтому у всех хороших металлов с большими значениями N неравенство $q \ll \omega_p$ достаточно хорошо выполняется при комнатной температуре, а тем более при низких температурах.

Чтобы выяснить физический смысл действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, рассмотрим выражение для некоторой плоской бегущей волны

$$u = u_0 \exp\left[i(\omega t - kx)\right] = u_0 \exp\left[i\left(\omega t - \frac{\omega x}{v_{\mathrm{ph}}}\right)\right], \tag{12.1.22}$$

где $v_{\mathrm{ph}} = \omega/k$ — фазовая скорость волны. Диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\omega)$ определяет показатель преломления $n^*(\omega)$ (см. (12.1.17)), а $n(\omega)$ — отношение скорости света c к фазовой скорости волны v_{ph} в веществе. Если пренебречь мнимой частью ($k_1 \ll n$), то

$$\sqrt{\varepsilon(\omega)} = n(\omega) - ik_1 \approx n(\omega) = \frac{c}{v_{\mathrm{ph}}}. \tag{12.1.23}$$

Выразив v_{ph} через $\varepsilon(\omega)$ и подставив в (12.1.22), находим

$$u = u_0 \exp\left[i\left(\omega t - \omega\sqrt{\varepsilon(\omega)}\,\frac{x}{c}\right)\right] = u_0 \exp\left[i\omega\left(t - n(\omega)\frac{x}{c}\right)\right] \exp\left[-\omega k_1 \frac{x}{c}\right]. \tag{12.1.24}$$

Таким образом, действительная часть диэлектрической проницаемости определяет скорость распространения волны, а мнимая — её затухание. Проанализируем на основе выражений (12.1.19), (12.1.20) поведение $\varepsilon(\omega)$ (см. (12.1.15)) при изменении частоты. Начнём с частот

$\omega > \omega_{p0}$. В этом случае $q \ll \omega_{p0}$, и затуханием можно пренебречь. Тогда

$$n^2 - k_1^2 \approx 1 - \frac{\omega_{p0}^2}{\omega^2}, \tag{12.1.25}$$

$$2nk_1 \approx q\frac{\omega_{p0}^2}{\omega^2}. \tag{12.1.26}$$

Произведение $2nk_1$ близко к нулю при $n \approx 1$, так что поглощением, определяемым величиной k_1, можно пренебречь и тогда

$$n^2 \approx 1 - \frac{\omega_{p0}^2}{\omega^2}. \tag{12.1.27}$$

Следовательно показатель преломления n немного меньше единицы и $n^* \approx n$. При уменьшении частоты электромагнитных волн в области $\omega \geqslant \omega_{p0}$ неравенство $q \ll \omega_{p0}$ сохраняется, и для оценки можно по-прежнему считать $k_1 \ll n$ и пользоваться (12.1.27). При $\omega \to \omega_{p0}$ n^2 уменьшается и при $\omega = \omega_{p0}$ величины $n(\omega)$ и $\varepsilon(\omega)$ обращаются в нуль.

Обращение $\varepsilon(\omega)$ в нуль означает, что произведение kx в выражении (12.1.22) для плоской волны обращается в нуль: $kx = x\omega n(\omega)/c = 0$, чему соответствует обращение длины волны $\lambda_p = 2\pi/k$ в бесконечность. Это означает, что вся электронная структура металла начинает осциллировать в фазе с частотой ω_{p0}. Обратим внимание, что бесконечное увеличение скорости распространения волны $v_{\text{ph}} = c/n(\omega)$ при $n \to 0$ не противоречит теории относительности, так как $v_{\text{ph}} = \omega/k = \omega\lambda/2\pi$ — фазовая скорость. Групповая скорость электромагнитной волны, определяющая скорость переноса энергии волны (скорость движения квазичастиц), $v_g = \partial\omega/\partial k$. Воспользуемся формулой (12.1.27) и перепишем её в виде

$$\omega^2 = n^2\omega^2 + \omega_{p0}^2. \tag{12.1.28}$$

Так как $n = c/v$, то

$$n^2\omega^2 = \frac{(2\pi c)^2}{\lambda_p^2}, \tag{12.1.29}$$

откуда

$$\omega = \sqrt{\frac{(2\pi c)^2}{\lambda_p^2} + \omega_{p0}^2} = \sqrt{(kc)^2 + \omega_{p0}^2}. \tag{12.1.30}$$

Из формулы (12.1.30) находим групповую скорость электромагнитной волны:

$$v_g = \frac{\partial\omega}{\partial k} = \frac{c^2k}{\sqrt{(kc)^2 + \omega_{p0}^2}} = \frac{c^2k}{\omega} = \frac{c}{\omega}\sqrt{\omega^2 - \omega_{p0}^2} = c\sqrt{1 - \frac{\omega_{p0}^2}{\omega^2}} = cn. \tag{12.1.31}$$

Как и следовало ожидать, групповая скорость меньше скорости света, так как $n < 1$. Она уменьшается при уменьшении частоты ω

и при $\omega = \omega_{p0}$ обращается в нуль, что соответствует образованию стоячей волны.

При $\omega < \omega_{p0}$ величина $1 - \omega_{p0}^2/\omega^2$ становится отрицательной, q всё ещё остаётся существенно меньше ω, n близко к нулю. Тогда из (12.1.19)

$$k_1^2 \cong \frac{\omega_{p0}^2}{\omega^2} - 1. \qquad (12.1.32)$$

При уменьшении ω величина k_1 растёт. Из формулы (12.1.24) для плоской волны следует, что при этих условиях ($n \to 0$ и увеличивающемся k_1) первый сомножитель перестаёт зависеть от x, а второй при росте x, чему соответствует удаление от поверхности внутрь металла, стремится к нулю. Это означает, что при $\omega < \omega_{p0}$ волна не может распространяться внутрь металла и полностью отражается от его поверхности. При $\omega > \omega_p$ металл прозрачен для электромагнитных волн.

Всё, что сказано о невозможности распространения электромагнитных волн в металле при $\omega < \omega_{p0}$, следует также из формулы (12.1.9): диэлектрическая функция $\varepsilon(\omega)$ становится меньше нуля при $\omega < \omega_{p0}$. Зависимость $\varepsilon(\omega)$ от ω/ω_{p0} приведена на рис. 12.1.1.

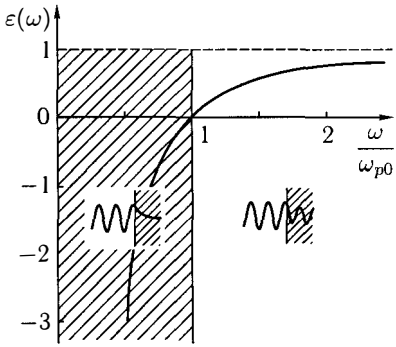


Рис. 12.1.1. Зависимость диэлектрической функции $\varepsilon(\omega)$ от величины ω/ω_{p0}, область затухания $\varepsilon(\omega) < 0$ заштрихована. На вставках показано условно падение электромагнитной волны в области затухания и в области распространения

При ещё более низких частотах, находящихся в инфракрасном и микроволновом диапазонах, $\omega \ll q$. Из (12.1.19) следует, что

$$n^2 - k_1^2 \cong 1 - \frac{\omega_{p0}^2}{q^2}, \qquad (12.1.33)$$

$$2nk_1 \cong \frac{\omega_{p0}^2}{\omega q}. \qquad (12.1.34)$$

Так как $q \ll \omega_{p0}$, разность $n^2 - k_1^2$ является большой отрицательной величиной, не зависящей от ω, т. е. $k_1^2 \gg n^2$. Из (12.1.20) следует, что $nk_1 \gg 1$ и неограниченно возрастает при $\omega \to 0$. При этом $n^2 - k_1^2 = (n - k_1)(n + k_1)$ остаётся постоянной величиной. Последнее может быть при росте как n так и k_1 только при условии уменьшения их разности $(n - k_1)$. В предельном случае низких частот (см. (12.1.21))

$$n \approx k_1 = \sqrt{\frac{\omega_{p0}^2}{2\omega q}} = \sqrt{\frac{4\pi\sigma}{2\omega}}, \qquad (12.1.35)$$

т. е. оптическое поведение металла полностью определяется обычной электропроводностью.

§ 12.2. Учёт связанных электронов в металлах

Рассмотрим теперь роль связанных электронов в металлах, т. е. электронов, находящихся на внутренних электронных оболочках ионов металла. Роль связанных электронов проявляется в поляризации положительно заряженных ионов решётки во внешнем электрическом поле. Запишем, по аналогии с уравнением движения (12.1.12) свободных электронов, уравнение движения связанных электронов на внутренних электронных оболочках. В уравнении появится дополнительный член $m_e\omega_{0i}^2 x$, описывающий возвращающую силу, где ω_{0i} — *собственная частота связанных электронов*, соответствующая энергии E_{0i}. Для простоты будем считать, что поляризуются электроны с какой-либо одной частотой ω_0. Обозначим их концентрацию через N_b. Уравнение движения связанных электронов имеет вид

$$m_e\frac{d^2x}{dt^2} + m_e q_b\frac{dx}{dt} + m_e\omega_0^2 x = -eE. \tag{12.2.1}$$

Коэффициент трения q_b учитывает диссипативные процессы при вынужденных колебаниях связанных электронов: потери энергии на излучение и потери, связанные с ангармонизмом колебаний, приводящим к возбуждению колебаний электронов на близких частотах. Пусть E изменяется по закону $E \sim \exp(i\omega t)$. Тогда по аналогии с решением уравнения (12.1.12) имеем

$$x = \frac{-eE}{m_e(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega q_b)}. \tag{12.2.2}$$

Поляризация связанных электронов $P_b = -N_b e x$ и их диэлектрическая функция $\varepsilon_b(\omega)$ (см. (12.1.5))

$$\varepsilon_b(\omega) = 1 + \frac{4\pi N_b e^2}{m_e(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega q_b)}. \tag{12.2.3}$$

Если имеется набор осцилляторов с разными частотами ω_{0i}, то

$$\varepsilon_b(\omega) = 1 + \sum_i \frac{4\pi N_b e^2}{m_e(\omega_{0i}^2 - \omega^2 + i\omega q_{bi})}. \tag{12.2.4}$$

При записи уравнения (12.2.1) предполагалось, что сила, действующая на электрон, равняется $-eE$. Такое предположение, как отмечалось ранее, справедливо при рассмотрении коллективизированных электронов, волновые функции которых не локализованы в пространстве. Волновые функции связанных электронов локализованы на ионах, и поэтому реальное электрическое поле, действующее на связанные электроны с учётом поправки Лоренца составляет $\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}/3$. Тогда формула (12.2.2) приобретает вид

$$x = \frac{-e(E + 4\pi P/3)}{m_e(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega q_b)}. \tag{12.2.5}$$

Соответственно

$$P_b = \frac{N_b e^2 (E + 4\pi P/3)}{m_e(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega q_b)}, \tag{12.2.6}$$

$$\varepsilon_b(\omega) - 1 = \frac{4\pi P_b}{E} = 4\pi \frac{N_b e^2 (1 + [\varepsilon_b(\omega) - 1]/3)}{m_e(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega q_b)}, \tag{12.2.7}$$

откуда

$$\frac{\varepsilon_b - 1}{\varepsilon_b + 2} = \frac{4\pi N_b e^2}{3m_e(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega q_b)}. \tag{12.2.8}$$

Решая уравнение (12.2.8) относительно ε_b, тогда получим

$$\varepsilon_b(\omega) = \frac{1 + \dfrac{\frac{2}{3} 4\pi N_b e^2}{m_e(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega q_b)}}{1 - \dfrac{\frac{1}{3} 4\pi N_b e^2}{m_e(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega q_b)}}. \tag{12.2.9}$$

Заметим, что выражение (12.2.9) можно представить в виде второго слагаемого в формуле (12.2.3), если соответствующим образом перенормировать собственную частоту $\omega_0 \to \omega_0^*$ и $q_b \to q_b^*$. Это значит, что такая перенормировка эквивалентна введению поправки Лоренца. Поэтому выражение для общей диэлектрической проницаемости металлов

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi(P + P_e)}{E} \tag{12.2.10}$$

можно записать в виде

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m_e(-\omega^2 + i\omega q)} + \frac{4\pi N_b e^2}{m_e(\omega_0^{*2} - \omega^2 + i\omega q_b^*)}. \tag{12.2.11}$$

Обращение $\varepsilon(\omega)$ в нуль соответствует плазменной частоте ω_p, что приводит к следующему уравнению:

$$1 + \frac{4\pi N e^2}{m_e(-\omega_p^2 - i\omega_p q)} + \frac{4\pi N_b e^2}{m_e(\omega_0^{*2} - \omega_p^2 - i\omega_p q_b^*)} = 0. \tag{12.2.12}$$

Это уравнение называется дисперсионным, так как оно определяет закон дисперсии плазмонов. Если плазменная частота лежит в ультрафиолетовой области спектра, то как мы видели (см. предыдущий параграф) величиной q_b можно пренебречь. Если ω_p находится далеко от всех собственных резонансных частот ω_{0i}^* связанных электронов, то можно пренебречь и всеми q_{bi}^*.

Тогда дисперсионное уравнение принимает вид

$$1 = \frac{4\pi N e^2}{m_e \omega_p^2} + \frac{4\pi N_b e^2}{m_e(\omega_p^2 - \omega_0^{*2})}. \tag{12.2.13}$$

Естественно считать, что в первом приближении, частота определяется её значением для свободных электронов $\omega_{p0}^2 = 4\pi e^2 N/m_e$

(см. (12.1.7), (12.1.8)). Второе слагаемое в формуле (12.2.13) можно рассматривать как поправку на вклад связанных электронов.

При $\omega_p > \omega_0^*$, эта поправка положительна и реальная плазменная частота превышает ω_{p0}. Такая ситуация имеет место у переходных металлов, а также у меди, серебра и золота. С другой стороны, при $\omega_p < \omega_0^*$, поправка отрицательна, что встречается у щелочных металлов, у которых $\omega_p < \omega_{p0}$.

Существует два типа плазменных колебаний: продольные и поперечные колебания. В продольных колебаниях смещение электронов происходит вдоль электрического поля. Из волнового уравнения следует также возможность существования поперечных плазменных колебаний, в которых электроны смещаются перпендикулярно электрическому полю, но с той же самой плазменной частотой.

§ 12.3. Закон дисперсии плазмонов

До сих пор рассматривались колебания ансамбля электронов как целого относительно неподвижных ионов кристаллической решётки, вначале без затухания (плазменная частота ω_{p0}), затем с затуханием (плазменная частота ω_{p0}), и затем с учётом поляризации ионных остовов (изменённая частота ω_p). Во всех этих случаях плазменных колебаний не рассматривалось их распространение в металле. Соответственно, не рассматривался их закон дисперсии: групповая скорость таких колебаний равнялась нулю.

Если же рассматривать плазменные колебания как бегущую плазменную волну с волновым вектором $k = 2\pi/\lambda_p$, то при этом автоматически предполагается периодическое, с периодом λ_p, изменение вектора смещения $\boldsymbol{\xi}$ не только во времени, но и вдоль оси x. Но периодическое изменение $\boldsymbol{\xi}$ должно сопровождаться периодическим изменением электронной плотности вдоль оси x:

$$\Delta n(x,t) = N(x,t) - N_0(x,t),$$

где N(x,t) — значение электронной плотности в точке x в момент времени t, а $N_0(x,t)$ — её среднее, невозмущённое значение, равное равномерно распределённой в пространстве плотности положительного заряда ионов.

В результате периодического изменения электронной плотности в направлении распространения волны возникают дополнительные силы, действующие на электроны, которые раньше не учитывались. Эти силы приводят к зависимости частоты продольных и поперечных плазменных волн от волнового вектора, т.е. определяют их закон дисперсии. Значение $\Delta n(x,t)$ легко найти из следующих соображений. Изменение электронной плотности в объёме, окружающем некоторую

точку x, равняется дивергенции тока $eN\partial\boldsymbol{\xi}/\partial t$ через ограничивающую его поверхность

$$\operatorname{div}\left(eN\frac{d\boldsymbol{\xi}}{dt}\right) = -e\frac{\partial\Delta n}{\partial t}, \tag{12.3.1}$$

откуда $\Delta n(x,t) = N_0 \operatorname{div}\xi$. Если принять газовую модель для электронов, то избыточная концентрация электронов создаёт избыточное давление, которое можно оценить как

$$\Delta p(x) = -\frac{1}{3}\, m_e \Delta n(x) v_{\text{ср}}^2 = -\frac{1}{3}\, m_e v_{\text{ср}}^2 N_0 \operatorname{div}\boldsymbol{\xi}. \tag{12.3.2}$$

Здесь $v_{\text{ср}}$ является усреднённой скоростью. Избыточное давление создаёт дополнительную силу, действующую на единицу объёма электронного газа

$$\Delta f = -\operatorname{grad}\Delta p(x) \tag{12.3.3}$$

или среднюю силу, действующую на один электрон, равную

$$-\frac{1}{N_0}\operatorname{grad}\Delta p(x).$$

В результате, в правой части уравнения движения электрона (12.1.10) появляется дополнительное слагаемое:

$$-e\mathbf{E} - \frac{1}{N_0}\operatorname{grad}\Delta p(x) = -e\mathbf{E} - \frac{1}{3}\, m_e v_{\text{ср}}^2 \nabla^2\xi. \tag{12.3.4}$$

Дополнительные силы, возникающие в волне электронной плотности, можно рассматривать также как градиент химического потенциала μ_e:

$$\Delta f = -\operatorname{grad}\mu_e. \tag{12.3.5}$$

Для вырожденного электронного газа (см. (6.1.10))

$$\mu_e = E_{\text{F}} = \frac{\hbar^2}{2m_e}\left[3\pi^2 N(\xi)\right]^{2/3}, \quad \xi = \xi(x)$$

и

$$\Delta f = -\operatorname{grad}\mu_e = -\frac{\partial E_{\text{F}}}{\partial N}\frac{\partial N}{\partial x} = -\frac{\partial E_{\text{F}}}{\partial N}\frac{\partial}{\partial x}\left\{N_0 + \Delta n(x,\xi)\right\} =$$

$$= \frac{\partial E_{\text{F}}}{\partial N_0} N_0 \nabla^2\xi = \frac{2}{3}\, E_{\text{F}}\nabla^2\xi = \alpha r_{\text{D}}^2 \nabla^2\xi, \tag{12.3.6}$$

где $\alpha = 4\pi N e^2$, $r_{\text{D}} = \sqrt{\dfrac{2}{3}\dfrac{E_{\text{F}}}{4\pi N e^2}}$ — *радиус экранирования Дебая*. Для невырожденного электронного газа

$$\frac{m_e v_{\text{ср}}^2}{2} = \frac{3k_{\text{B}}T}{2} \quad \text{и} \quad \Delta f = -k_{\text{B}}T\nabla^2\xi. \tag{12.3.7}$$

Таким образом, уравнение движения электрона для бегущей плазменной волны

$$\xi \sim \exp\left[i\left(\omega_p(k)t - \frac{2\pi x}{\lambda_p}\right)\right] \tag{12.3.8}$$

в простейшем варианте принимает вид

$$m_e \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = -eE + \alpha r_{\mathrm{D}}^2 \nabla^2 \xi = -4\pi N e^2 \xi + \alpha r_{\mathrm{D}}^2 \nabla^2 \xi \qquad (12.3.9)$$

или, учитывая, что $\nabla^2 \xi = -k^2 \xi$,

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} + \left(\frac{4\pi N e^2}{m_e} - \frac{\alpha r_{\mathrm{D}}^2 \nabla^2}{m_e} \right) \xi = \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} + \left[\frac{4\pi N e^2}{m_e} + \frac{4\pi N e^2 r_{\mathrm{D}}^2 k^2}{m_e} \right] \xi = 0. \qquad (12.3.10)$$

Выражение в квадратных скобках — квадрат частоты плазменной волны (см. (12.1.7), (12.1.8))

$$\omega_p^2(k) = \frac{4\pi N e^2}{m_e} + \frac{4\pi N e^2 r_{\mathrm{D}}^2 k^2}{m_e} = \omega_{p0}^2 + \omega_{p0}^2 r_{\mathrm{D}}^2 k^2. \qquad (12.3.11)$$

Формула (12.3.11) описывает закон дисперсии плазмонов, представленный на рис. 12.3.1. Как и следовало ожидать при $k \to 0$ $\omega_p \to \omega_{p0}$. При уменьшении длины волны частота плазмонов растёт. Как видно из формулы (12.3.11), энергия длинноволновых плазмонов ($1/k \gg r_{\mathrm{D}}$) при $k \to 0$ будет $\hbar\omega_{p0}$. Групповая скорость плазмона, определяемая формулой

$$v_g = \frac{\partial \omega_p}{\partial k} = \frac{\omega_{p0} r_{\mathrm{D}}^2 k}{\sqrt{1 + r_{\mathrm{D}}^2 k^2}}, \qquad (12.3.12)$$

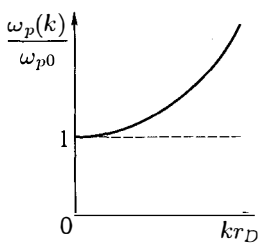


Рис. 12.3.1. Закон дисперсии плазмонов

равна нулю при $\omega_p(k) = \omega_{p0}$ и увеличивается при увеличении k.

Эффективная масса плазмонов при малых k

$$m_p = \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 \omega_p}{\partial k^2} \right)^{-1} = \frac{\hbar (1 + r_{\mathrm{D}}^2 k^2)^{3/2}}{\omega_{p0} r_{\mathrm{D}}^2}. \qquad (12.3.13)$$

При увеличении $\omega_p(k)$, т. е. при уменьшении длины волны, эффективная масса m_p увеличивается. Соответственно сужается плазменная зона.

§ 12.4. Время жизни плазмонов

Время жизни плазмонов определяется величиной затухания плазменных волн. При больших длинах волн ($\lambda_p > a$, r_{D}) плазменные волны затухают слабо. Основным механизмом затухания в этой области длин волн является излучение электромагнитных волн колеблющимися электронами в плазменной волне и ангармонизм колебаний связанных электронов, который сильно увеличивает возможность перераспределения энергии между различными модами колебаний и тем самым генерации фононов.

При уменьшении длины волны λ_p затухание возрастает. Когда λ_p становится порядка постоянной решётки a или r_D, появляются два новых механизма затухания: рассеяние плазменных волн периодическим полем кристаллической решётки и возбуждение плазмонами одночастичных электронных возбуждений.

Подчеркнём, что здесь одночастичными возбуждениями электронной ферми-жидкости являются не «частица» и «античастица», рассмотренные в гл. 6. Дело в том, что о возбуждениях типа частица и античастица можно говорить лишь при низких уровнях возбуждения ферми-жидкости. Их энергия всегда меньше энергии Ферми. Энергия же плазмонов с частотами 10^{16} с$^{-1}$ составляет несколько электронвольт, т. е. порядка энергии Ферми. Поэтому передачу плазмоном энергии и импульса ферми-жидкости можно рассматривать как генерацию виртуального, живущего очень короткое время, элементарного возбуждения (или одновременно нескольких возбуждений), которые не являются квазичастицами. Поскольку, однако, закон сохранения импульса при этом должен выполняться, то процесс поглощения электронами плазмона можно представить следующим образом (рис. 12.4.1). При поглощении плазмона с импульсом $\hbar\mathbf{k}_p$ электрон с импульсом $\hbar\mathbf{k}_e$ внутри поверхности Ферми переходит на одно из свободных состояний вне поверхности Ферми с импульсом $\hbar\mathbf{k}'_e = \hbar\mathbf{k}_e + \hbar\mathbf{k}_p$. При этом энергия ферми-жидкости увеличивается на

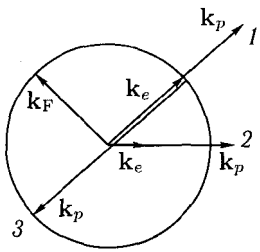


Рис. 12.4.1. Поглощение электроном с волновым вектором $\mathbf{k}_e$ плазмона с волновым вектором $\mathbf{k}_p$. *1* — максимально возможная переданная энергия, *2* — промежуточный случай, *3* — минимальная энергия

$$E = \frac{\hbar^2(\mathbf{k}_e + \mathbf{k}_p)^2}{2m_e} - \frac{\hbar^2\mathbf{k}_e^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e}(\mathbf{k}_p^2 + 2\mathbf{k}_e\mathbf{k}_p). \tag{12.4.1}$$

В таком процессе может участвовать любой электрон с $|\mathbf{k}_e| < |\mathbf{k}_F|$ при выполнении условия $|\mathbf{k}_e + \mathbf{k}_p| > |\mathbf{k}_F|$ (случай 2 на рис. 12.4.1).

Обратим внимание на то, что при одной и той же величине импульса плазмона $\hbar k_p$ энергия электронной системы изменяется в определённых пределах. Максимально возможное изменение энергии при заданном импульсе плазмона определяется выражением (12.4.1) при $k_e = k_F$ (случай *1* на рис. 12.4.1):

$$E^{\max} = \frac{\hbar^2}{2m}(k_p^2 + 2k_F k_p). \tag{12.4.2}$$

Этой зависимости соответствует кривая *1* на рис. 12.4.2.

Как нетрудно видеть из рис. 12.4.1 (*3* случай) минимально возможным значениям энергии возбуждений соответствуют значения

$$E^{\min} = \frac{\hbar^2}{2m}(k_p^2 - 2k_F k_p). \tag{12.4.3}$$

При импульсе плазмона $\mathbf{p}_p = 2\hbar\mathbf{k}_\mathrm{F}$ энергия возбуждений $E^{\min} = 0$ и возрастает при бо́льших значениях импульса.

Область разрешённых значений виртуальных возбуждений ферми-жидкости в координатах $E - \hbar|\mathbf{k}_p|$ на рис. 12.4.2 заштрихована. На этом же рисунке изображён пунктирной линией закон дисперсии плазмонов. Видно, что дисперсионная кривая плазмонов при определённом критическом значении импульса p_p^c пересекает верхнюю границу области существования виртуальных возбуждений. При бо́льших значениях импульса $p_p > p_p^c$ плазмоны начинают распадаться на виртуальные возбуждения, что ограничивает время их жизни τ_p. Когда время τ_p становится меньше периода $2\pi/\omega_p(k)$ плазменных колебаний, плазмоны перестают существовать как квазичастицы. Следует также учитывать, что вблизи p_p^c, в результате сильного взаимодействия с одночастичными виртуальными возбуждениями, закон дисперсии плазмонов может сильно измениться. Следовательно, параметры a, r_D, $\lambda_p^c = 2\pi\hbar/p_p^c$ ограничивают длину волны коротковолновых плазмонов снизу.

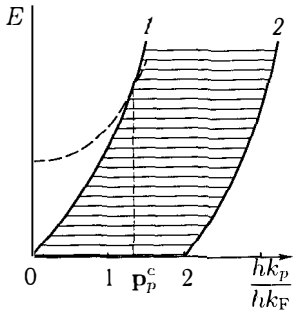


Рис. 12.4.2. Область существования виртуальных возбуждений в Ферми-жидкости при взаимодействии с плазмоном (заштриховано). Пунктир — закон дисперсии плазмонов

Таким образом, при $\lambda_p \to r_\mathrm{D}$, a, или λ_p^c время жизни плазмонов сильно уменьшается, одновременно сильно возрастает эффективная масса, и, соответственно, сужается плазмонная зона, в результате чего плазмон перестаёт существовать как квазичастица.

§ 12.5. Звуковые плазмоны

В электронно-дырочной плазме полупроводников, кроме плазменных волн, могут существовать продольные электронно-дырочные звуковые волны. Квант энергии таких волн можно, по аналогии, назвать *звуковым плазмоном*.

Рассмотрим невырожденный собственный полупроводник с равной концентрацией n_0 электронов и дырок. Обозначим массы электронов и дырок m_e и m_h, средние скорости и энергии их теплового движения — v_e^cp, v_h^cp и $\varepsilon_e^\mathrm{cp}$, $\varepsilon_h^\mathrm{cp}$ соответственно. Будем считать, что $m_h \gg m_e$. Это означает, что энергетическая зона дырок намного уже электронной, откуда следует, что $\varepsilon_e^\mathrm{cp}$ должна быть много больше $\varepsilon_h^\mathrm{cp}$. Учтём теперь, что в состоянии равновесия из закона сохранения импульса следует, что средние значения импульсов электронов и дырок, которыми они обмениваются при рассеянии, должны быть равны, т. е. $m_p v_h^\mathrm{cp} \approx m_e v_e^\mathrm{cp}$. Отсюда следует, что при $m_h \gg m_e$ должно выполняться

неравенство $v_h^{\text{ср}} \ll v_e^{\text{ср}}$. Таким образом, при условии, что $m_p \gg m_e$, получается система медленно двигающихся положительно заряженных дырок и быстро двигающихся электронов. В такой системе можно считать, что тяжёлые дырки движутся со скоростью $v_h^{\text{ср}}$ под действием переменного электрического поля, создаваемого пространственным зарядом

$$e[n_h(\mathbf{r}) - n_e(\mathbf{r})],$$

где $n_h(\mathbf{r})$ и $n_e(\mathbf{r})$ — локальные плотности дырок и электронов в точке $\mathbf{r}$ полупроводника. Запишем уравнение движения для дырок

$$m_h \frac{dv_p^{\text{ср}}}{dt} = -e \operatorname{grad} \Phi, \tag{12.5.1}$$

где Φ — электростатический потенциал, связанный с величиной пространственного заряда уравнением Максвелла

$$-\nabla^2 \Phi = \frac{4\pi e}{\varepsilon^*} [n_h(\mathbf{r}) - n_e(\mathbf{r})], \tag{12.5.2}$$

где ε^* — диэлектрическая проницаемость. Плотность дырок связана со значением их средней скорости выражением

$$\frac{dn_h}{dt} = -n_h \frac{\partial v_h^{\text{ср}}}{\partial x}. \tag{12.5.3}$$

Плотность электронов при высокой частоте рассеяния определяется распределением Больцмана:

$$n_e = n_0 \exp\left(\frac{e\Phi}{k_{\text{B}}T}\right). \tag{12.5.4}$$

Здесь среднее равновесное значение концентрации носителей заряда обозначено как $n_0 = n_e = n_h$.

Электрическое поле волны, распространяющейся в направлении оси x, можно записать в виде

$$E = E_0 \exp[i(\omega t - kx)]. \tag{12.5.5}$$

Так как $E = -\nabla\Phi$,

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = -E_0 \exp[i(\omega t - kx)]. \tag{12.5.6}$$

Интегрируя по x (опустив постоянную интегрирования), находим

$$\Phi = \frac{1}{ik} E_0 \exp[i(\omega t - kx)]. \tag{12.5.7}$$

Подставив (12.5.6) в уравнение движения дырок (12.5.1), получим

$$m_h \frac{dv_h^{\text{ср}}}{dt} = eE_0 \exp[i(\omega t - kx)]. \tag{12.5.8}$$

После интегрирования получаем

$$v_h^{\text{ср}} = \frac{e}{m_h} \frac{1}{i\omega} E_0 \exp[i(\omega t - kx)]. \tag{12.5.9}$$

Подставим полученное выражение для средней скорости дырок в уравнение (12.5.3):

$$\frac{dn_h}{dt} = -n_h \left(\frac{\partial v_p^{\text{ср}}}{\partial x} \right) = n_h \frac{e}{m_h} E_0 \frac{ik}{i\omega} \exp\left[i(\omega t - kx)\right], \tag{12.5.10}$$

откуда

$$\frac{dn_h}{n_h} = \frac{ekE_0}{\omega m_h} \exp\left[i(\omega t - kx)\right] dt. \tag{12.5.11}$$

После интегрирования получаем

$$\ln(n_h) = \frac{ekE_0}{i\omega^2 m_h} \exp\left[i(\omega t - kx)\right] + C. \tag{12.5.12}$$

Так как при $E_0 = 0$ $n_p = n_e = n_0$, то постоянная интегрирования $C = \ln(n_0)$. Учитывая это, находим

$$\ln \frac{n_h}{n_0} = \frac{ekE_0}{i\omega^2 m_h} \exp\left[i(\omega t - kx)\right]. \tag{12.5.13}$$

Для плоской волны с малой амплитудой (при малом изменении относительной концентрации дырок) $n_h/n_0 \approx 1 + \delta$, где $\delta \ll 1$. Тогда

$$\ln \frac{n_h}{n_0} \approx \ln(1 + \delta) \approx \delta. \tag{12.5.14}$$

Таким образом, величина δ равна правой части в уравнении (12.5.13). Следовательно

$$n_h \approx n_0 \left(1 + \frac{ekE_0}{i\omega^2 m_h} \exp\left[i(\omega t - kx)\right] \right). \tag{12.5.15}$$

Учитывая, что рассматриваются волны малой амплитуды, когда выполняется условие $e\Phi \ll k_{\text{B}}T$, выражение (12.5.4) можно переписать в виде

$$n_e = n_0 \exp\left(\frac{e\Phi}{k_{\text{B}}T} \right) \approx n_0 \left(1 + \frac{e\Phi}{k_{\text{B}}T} \right). \tag{12.5.16}$$

Подставим полученные значения концентраций дырок (12.5.15) и электронов (12.5.16) в уравнение Максвелла (12.5.2) и используем выражения (12.5.6), (12.5.7). Тогда окончательно получим

$$\omega^2 = \frac{4\pi e^2 n_0 k^2 k_{\text{B}} T}{m_h (4\pi e^2 n_0 + \varepsilon^* k^2 k_{\text{B}} T)} = \frac{k^2 k_{\text{B}} T}{m_h \left(1 + \dfrac{\varepsilon^* k^2 k_{\text{B}} T}{4\pi e^2 n_0} \right)}. \tag{12.5.17}$$

Несколько преобразуем это выражение. Введём *дебаевский радиус экранирования*

$$r_{\text{D}} = \left(\frac{4\pi e^2}{\varepsilon^*} \frac{\partial n}{\partial E} \right)^{-1/2} \tag{12.5.18}$$

Можно показать (см. (6.1.11)), что

$$\frac{\partial n}{\partial E} = \frac{3}{2} \frac{n_0}{E_e^{\text{ср}}}. \tag{12.5.19}$$

Для невырожденного полупроводника $(3/2)k_{\mathrm{B}}T = E_e^{\mathrm{cp}}$. Тогда дебаевский радиус экранирования можно записать в виде

$$r_{\mathrm{D}} = \sqrt{\frac{\varepsilon^* E_e^{\mathrm{cp}}}{6\pi e^2 n_0}} \tag{12.5.20}$$

и (12.5.17) приобретает вид

$$\omega \approx k\sqrt{\frac{2E_e^{\mathrm{cp}}}{3m_h(1+k^2r_{\mathrm{D}}^2)}}\,. \tag{12.5.21}$$

Выражение (12.5.20) описывает закон дисперсии звуковых плазмонов.

При малых k групповая скорость звуковых плазмонов

$$v_g = \frac{\partial\omega}{\partial k} \approx \sqrt{\frac{2E_e^{\mathrm{cp}}}{3m_h}}\,. \tag{12.5.22}$$

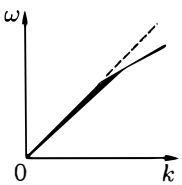


Рис. 12.5.1. Закон дисперсии звуковых плазмонов

Подставляя это значение в (4.5.19), получим закон дисперсии длинно- волновых плазмонов, который напоминает закон дисперсии акустических фононов:

$$\omega \approx \frac{kv_g}{\sqrt{1+k^2r_{\mathrm{D}}^2}} \tag{12.5.23}$$

Зависимость ω от k линейна в области малых значений k. Затем, при увеличении k, наблюдается отклонение от линейности в сторону меньших значений ω звуковых плазмонов, как показано на рис. 12.5.1. Скорость звуковых плазмонов v_{g} при $E_e^{\mathrm{cp}} \approx 0{,}1$ эВ и $m_h \approx 10^{-27}$ г составляет приблизительно 10^7 м/с.

§ 12.6. Поверхностные плазмоны

12.6.1. Плазмоны на границе металла с вакуумом. На границе металла с вакуумом могут распространяться поверхностные плазменные волны, электрическое поле которых гармонически изменяется вдоль границы и во времени и экспоненциально спадает по обе стороны от границы.

Рассмотрим простую границу металл–вакуум, расположенную в плоскости xy. Тогда выражение для плазменной поверхностной волны можно записать в виде

$$\exp\left[i(\omega t - \mathbf{k}_{xy}\mathbf{r})\right]\exp\left(-k_{xy}|z|\right), \tag{12.6.1}$$

где $k_{xy}=2\pi/\lambda$ — волновой вектор волны в плоскости xy, z — нормальная к поверхности координата (рис. 12.6.1). Длина волны λ определяет характерное расстояние, на котором плазменная волна затухает при удалении от поверхности вглубь металла. Именно в области размера λ сосредоточено возмущение плотности заряда, связанное с поверхностными плазменными колебаниями. Наличие градиента электронной

плотности в направлении оси z приводит к возникновению дополнительной силы

$$f_z = -\operatorname{grad}\mu_e, \qquad (12.6.2)$$

действующей на электроны и направленной перпендикулярно поверхности. Это приводит к тому, что результирующая сила, вызывающая поверхностные плазменные колебания, направлена под углом к поверхности. Поэтому, в отличие от объёмных продольных и поперечных (в изотропной среде) плазменных колебаний, вектор $\boldsymbol{\xi}$ смещения электронов в поверхностной волне составляет определённый угол с волновым вектором $\mathbf{k}_{xy}$, расположенным в плоскости xy. Поверхностные плазмоны в этом смысле не являются ни продольными ни поперечными.

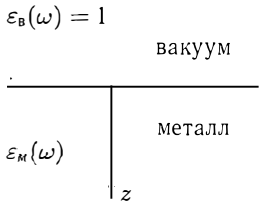


Рис. 12.6.1. Поверхность раздела металл–вакуум

Определим частоту поверхностных плазмонов. Диэлектрическая проницаемость вакуума $\varepsilon_{\text{в}}(\omega) = 1$, металла — $-\varepsilon_{\text{м}}(\omega)$. В обоих случаях электростатический потенциал Φ определяется уравнением Лапласа $\nabla^2\Phi = 0$. На границе раздела металл–вакуум нормальная составляющая D_z вектора электростатической индукции меняется непрерывно. Величина $D_{\text{в}z}$ в вакууме является произведением диэлектрической проницаемости вакуума $\varepsilon_{\text{в}}(\omega)$ на нормальную к поверхности составляющую электрического поля

$$\mathbf{E} = -\nabla\Phi, \quad D_{\text{в}z} = -\varepsilon_{\text{в}}(\omega)\frac{\partial\Phi}{\partial z} = \frac{\partial\Phi}{\partial z} \qquad (12.6.3)$$

(так как $z < 0$). Аналогично

$$D_{\text{м}z} = -\varepsilon_{\text{м}}(\omega)\frac{\partial\Phi}{\partial z}. \qquad (12.6.4)$$

Приравнивая $\left.\dfrac{\partial\Phi}{\partial z}\right|_{\text{в}} = -\varepsilon_{\text{м}}\left.\dfrac{\partial\Phi}{\partial z}\right|_{\text{м}}$, находим $\varepsilon_{\text{м}}(\omega) = -1$. Используем полученное ранее выражение для диэлектрической проницаемости металла (12.1.9). Тогда частота поверхностной плазменной волны

$$\omega_{\text{пов}} = \frac{\omega_p(k)}{\sqrt{2}}. \qquad (12.6.5)$$

Заметим, что коэффициент пропорциональности между $\omega_{\text{пов}}$ и $\omega_p(k)$ в объёме металла зависит от геометрии поверхности, по которой распространяются поверхностные плазменные волны. Например, для поверхности сферической формы этот коэффициент будет равен $1/\sqrt{3}$.

Соотношение (12.6.5) определяет частоту поверхностных плазмонов в пределе больших длин волн, так как именно пределу $\lambda \to \infty$ соответствуют частоты ω_p. При конечных значениях длины волны, частота поверхностных плазмонов, так же как объёмных, начинает зависеть

от волнового вектора. Расчёт даёт следующее выражение для закона дисперсии поверхностных плазмонов

$$\omega^2_{\text{пов}}(k) = \frac{1}{2}\left[\omega^2_{p0} + \beta k^2 + \beta k\sqrt{2\omega^2_{p0} + \beta^2 k^2}\right]. \qquad (12.6.6)$$

Здесь β — некоторый коэффициент. Как видно из формулы (12.6.6) при малых значениях k частота $\omega_{\text{пов}}(k)$ содержит слагаемое, линейное по k.

12.6.2. Плазмоны на границе раздела двух сред. При определённых условиях на границе раздела двух сред возможно существование *поверхностных электромагнитных волн* (ПЭВ), квантами энергии которых являются *поверхностные плазмоны*. Поля, переносимые этими волнами, локализованы вблизи поверхности раздела и затухают по обе стороны от неё. В отличие от объёмных, чисто поперечных электромагнитных волн, ПЭВ являются частично поперечными и частично продольными волнами. Электромагнитный вектор волны $\mathbf{E}$ имеет две составляющие: компоненту, расположенную в плоскости раздела и направленную вдоль волнового вектора волны $\mathbf{k}_s$, и компоненту, перпендикулярную плоскости раздела. Вектор магнитного поля перпендикулярен направлению распространения волны (вектору $\mathbf{k}_s$) и расположен в плоскости раздела.

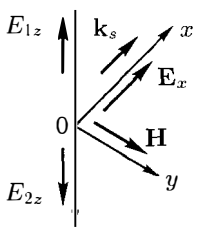


Рис. 12.6.2. Расположение векторов электрического $\mathbf{E}$, магнитного $\mathbf{H}$ полей и вектора $\mathbf{k}_s$ в поверхностной волне

Рассмотрим плоскую границу двух сред, которые обозначим *1* и *2*, с диэлектрическими проницаемостями ε_1 и ε_2. Выберем систему координат так, чтобы ось z была перпендикулярна плоскости раздела, а оси x и y находились в этой плоскости. Пусть положительные значения z соответствуют среде *2*, а отрицательные — среде *1*. Будем считать, что вектор волны $\mathbf{k}_s$ параллелен оси x. Расположение векторов электрического и магнитного полей в этом случае представлено на рис. 12.6.2. Компоненты A электрического и магнитного полей с частотой ω в плоской поверхностной электромагнитной волне, бегущей вдоль оси x, имеют вид

$$A = A_0 \exp(\pm s_{1,2} z) \exp[i(\omega t - k_s x)], \qquad (12.6.7)$$

где A_0 — амплитуда, $s_1 > 0$ и $s_2 > 0$ — коэффициенты затухания ПЭВ в средах *1* и *2* соответственно. Знак «+» относится к среде *1* ($z \leqslant 0$), а знак «−» относится к среде *2* ($z \geqslant 0$).

При заданной амплитуде магнитного поля H амплитуды компонент электрического поля выражаются формулами

$$E_x = \frac{H}{\sqrt{-(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}}, \quad E_{1z} = \frac{H\sqrt{\varepsilon_2}}{\sqrt{\varepsilon_1(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}}, \quad E_{2z} = \frac{H\sqrt{\varepsilon_1}}{\sqrt{\varepsilon_2(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}}, \qquad (12.6.8)$$

где $\varepsilon_1 = \varepsilon_1(\omega)$ и $\varepsilon_2 = \varepsilon_2(\omega)$ — диэлектрические проницаемости сред *1* и *2* на частоте ω.

Волновой вектор ПЭВ

$$k_s = k_0\sqrt{\varepsilon_2\varepsilon_1/(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}\,, \tag{12.6.9}$$

где $k_0 = \omega/c$ — волновое число электромагнитной волны в вакууме, c — скорость света в вакууме.

Соотношение (12.6.9) определяет зависимость волнового вектора ПЭВ от частоты, т. е. в скрытом виде выражает закон дисперсии $\omega = \omega(k_s)$ поверхностных плазмонов, который описывает их свойства, в частности фазовую и групповую скорости.

Другой важной характеристикой поверхностных плазмонов является толщина области их локализации. Толщина этой области определяется толщиной слоёв $d_{1,2} = 1/s_{1,2}$, в которых сосредоточена энергия ПЭВ

$$s_1 = k_s\sqrt{-\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}}\,, \quad s_2 = k_s\sqrt{-\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}}\,. \tag{12.6.10}$$

Соотношения (12.6.9), (12.6.10) определяют условия, при которых могут существовать поверхностные электромагнитные волны. При малости затухания ПЭВ параметры k_s, s_1, и s_2 должны быть вещественными положительными числами. Чтобы удовлетворить этому условию (см. формулы (12.6.9),12.6.10) диэлектрические проницаемости сред ε_1 и ε_2 должны иметь разные знаки, причём, если, например, $\varepsilon_1 > 0$, то ε_2, точнее её действительная часть, должна быть отрицательной ($\varepsilon_2 < 0$) и удовлетворять условию $|\varepsilon_2| > \varepsilon_1$, чтобы k_s было действительным.

Таким образом, ПЭВ могут распространяться только вдоль границы раздела сред с диэлектрической проницаемостью разных знаков. Среды с отрицательной диэлектрической проницаемостью называются поверхностно-активными, а частотный диапазон, в котором действительная часть ε <0 называется областью аномальной дисперсии.

Из соотношения $|\varepsilon_2| > \varepsilon_1$ следует также, что

$$k_s > k_0, \quad s_1 < k_s < s_2. \tag{12.6.11}$$

Последнее неравенство означает, что энергия ПЭВ сосредоточена, в основном, в поверхностно-неактивной среде *1* и переносится вдоль направления распространения волны $\mathbf{k}_s$. При этом, в результате наличия продольной компоненты электрического поля E_x, поток энергии, который пропорционален $[\mathbf{EH}]$, циркулирует через поверхность раздела из одной среды в другую.

Другим условием существования ПЭВ является требование, чтобы частота ПЭВ была ниже пороговой частоты ω_{p0} возбуждения объёмных плазменных волн. Дело в том, что поверхностные возбуждения, в общем случае, могут существовать только до тех пор, пока генерация объёмных затруднена. Поэтому поверхностные плазмоны существуют

только в области частот ниже ω_{p0}. При частотах выше ω_{p0} существуют только объёмные плазмоны.

Рассмотрим теперь конкретную ситуацию, которая обычно реализуется на практике, а именно, границу поверхностно-активной среды с воздухом ($\varepsilon_1 = 1$). Неравенства (12.6.11) в этом случае выполняются для металлов и сильно легированных полупроводников. Например, в оптическом диапазоне частот ($\omega \approx 10^{14}$–10^{15} с$^{-1}$) для металлов ($\omega_{p0} \approx 10^{16}$ с$^{-1}$, частота электронных столкновений $\gamma \approx 10^{13}$–10^{14} с$^{-1}$) выполняется условие $\gamma < \omega < \omega_{p0}$. При этом условии

$$\operatorname{Re}\varepsilon_2 = \varepsilon \approx 1 - \frac{\omega_{p0}^2}{\omega^2}. \tag{12.6.12}$$

Наконец, необходимым условием существования поверхностных плазмонов как квазичастиц является определённость их энергии $\hbar\omega_p$ и квазиимпульса $\mathbf{p}_p = \hbar\mathbf{k}_s$, т. е. слабое затухание ПЭВ и, соответственно, большая длина свободного пробега L плазмонов. Для металлов

$$L = \frac{cd_1}{\gamma d_2}. \tag{12.6.13}$$

Так как мы рассматриваем область частот $\omega \ll \omega_{p0}$, $|\varepsilon| \gg 1$, формулы (12.6.9), (12.6.10) приобретают вид

$$k_s \approx k_0\left(1 + \frac{\omega^2}{2\omega_{p0}^2}\right), \quad s_1 \approx k_0\frac{\omega}{\omega_{p0}}, \quad s_2 \approx k_0\frac{\omega_{p0}}{\omega}, \tag{12.6.14}$$

где $k_0 = \omega/c$.

Подставляя значения $c = 3 \cdot 10^8$ м/с, $\gamma \approx 10^{13}$ с$^{-1}$, $d_2 \approx 1/s_2$, $c/\omega_{p0} \approx 10^{-6}$ см и $d_1 \approx 1/s_1 \approx (c/\omega_{p0})(\omega_{p0}/\omega)^2 \approx$ 1–100 мкм (величина d_1 совпадает с глубиной скин-слоя проникновения в металл объёмной электромагнитной волны) в формулу (12.6.13), получим $L \approx$ $\approx$ 1–5 см.

Таким образом, ПЭВ затухают достаточно слабо и поверхностные плазмоны являются хорошо определёнными квазичастицами. Закон дисперсии поверхностных плазмонов в рассматриваемом случае определяется выражением (12.6.9) с $\varepsilon_1 = 1$ и $\varepsilon_2 = \varepsilon = 1 - \omega_{p0}^2/\omega^2$

$$k_s = \frac{\omega}{c}\sqrt{\frac{\omega^2 - \omega_{p0}^2}{2\omega^2 - \omega_{p0}^2}}, \tag{12.6.15}$$

или приближённо при $\omega \ll \omega_{p0}$

$$k_s \approx \frac{\omega}{c}\left[1 + \frac{1}{2}\left(\frac{\omega}{\omega_{p0}}\right)^2\right], \tag{12.6.16}$$

откуда

$$\frac{\omega}{\omega_{p0}} = \frac{ck_s}{\omega_{p0}} - \frac{\omega^3}{2\omega_{p0}^3}. \tag{12.6.17}$$

Полученная экспериментальная кривая зависимости ω/ω_{p0} от ck_s/ω_{p0} (линия *1*) представлена на рис. 12.6.3. При $\omega/\omega_{p0} \ll 1$ закон дисперсии поверхностных плазмонов совпадает с законом дисперсии электромагнитной волны в вакууме (линия *2* на рис. 12.6.3)

$$\omega = ck. \tag{12.6.18}$$

Для этой области частот из выражений (12.6.8) следует, что

$$E_{1z} \approx -H, \quad \frac{E_x}{E_{1z}} = \frac{E_{2z}}{E_x} = \frac{\omega}{\omega_{p0}} \ll 1, \tag{12.6.19}$$

т. е. волны являются практически поперечными, а фазовая $v_{\text{ph}} = \omega(k_s)/k_s$ и групповая $v_g = d\omega/dk_s$ скорости волн совпадают и равны скорости света в вакууме.

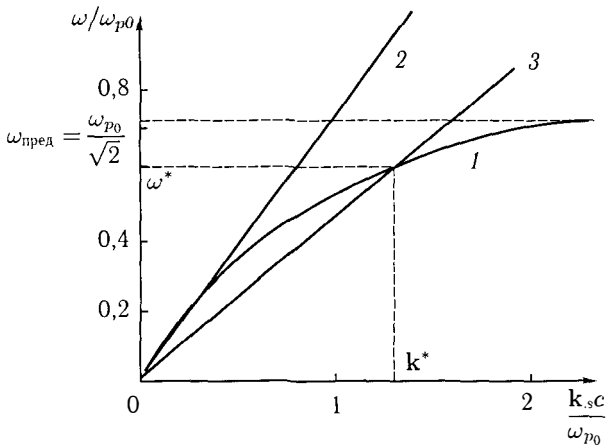


Рис. 12.6.3. Дисперсионная кривая поверхностных плазмонов (*1*), световой волны в вакууме (*2*) и призме (*3*) $\omega/k_{\parallel} = c/(\sqrt{\varepsilon}\sin\theta)$ (ε — диэлектрическая проницаемость призмы, см. далее рис. 12.6.4 способы возбуждения поверхностных плазмонов)

При увеличении частоты фазовая и групповая скорости v_{ph} и v_g уменьшаются, продольная компонента E_x электрического поля волны увеличивается, и волна становится продольно-поперечной. Предельная частота $\omega_{\text{пред}}$ поверхностного плазмона определяется выражением (12.6.15) при $k_s \to \infty$. Этому условию соответствует равенство $2\omega^2 - \omega_{p0}^2 = 0$, откуда $\omega_{\text{пред}} = \omega_{p0}/\sqrt{2}$ (штриховая линия на рис. 12.6.3), т. е. поверхностные плазмоны имеют частоты всегда меньше, чем пороговая (минимальная) частота ω_{p0} возбуждения объёмных плазменных колебаний.

Отметим, что при предельной частоте поверхностного плазмона $\omega_{p0}/\sqrt{2}$ ПЭВ превращается в чисто продольную волну с нулевой групповой скоростью. Поверхностный плазмон при этой частоте превраща-

ется в чисто продольное возбуждение, локализованное в пространстве, так же как объёмный плазмон при пороговой частоте возбуждения.

12.6.3. Цилиндрические поверхностные плазмоны. Наряду с плоскими ПЭВ могут существовать цилиндрические поверхностные электромагнитные волны, которым соответствуют *цилиндрические поверхностные плазмоны*. Цилиндрические поверхностные волны возбуждаются в некоторых точках на границе поверхностно-активной среды. Амплитуда цилиндрических волн убывает при удалении от центра возбуждения в плоскости раздела. Закон дисперсии цилиндрических поверхностных плазмонов описывается соотношением (12.6.9). Для цилиндрических ПЭВ характерно выделенное направление, которое задаётся поляризацией падающего возбуждающего света. Перенос энергии в волне осуществляется преимущественно вдоль этого направления, а также попеременно из одной среды в другую как и в плоских ПЭВ.

Обычно цилиндрические ПЭВ возбуждаются на различных радиально-симметричных неоднородностях, микровыступах и микровпадинах поверхности.

12.6.4. Возбуждение поверхностных плазмонов. Существует два основных метода возбуждения поверхностных плазмонов: призменный и дифракционный. Преобразование света в ПЭВ призменным методом основано на явлении нарушенного полного внутреннего отражения при падении на поверхность поверхностно-активной среды поляризованного в плоскости падения излучения со стороны оптически более плотной среды. Схема, иллюстрирующая возбуждение ПЭВ светом, представлена на рис. 12.6.4. Луч света *4* падает на границу раздела призмы с диэлектрической проницаемостью ε_1 и поверхностно-активной среды *2* (например, металлической плёнки с диэлектрической проницаемостью ε_2) под углом падения ϑ, удовлетворяющим условию

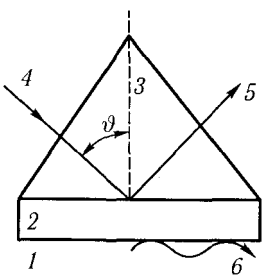


Рис. 12.6.4. Схема возбуждения ПЭВ светом: *1* — диэлектрик, *2* — поверхностно активная среда, *3* — призма, *4* — падающий свет, *5* — отражённый свет, *6* — поверхностная электромагнитная волна

$$\vartheta > \arcsin\sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} \quad \text{при} \quad \varepsilon_2 < \varepsilon_1. \qquad (12.6.20)$$

Угол ϑ должен быть больше угла полного внутреннего отражения. При этом условии составляющая $k_{\parallel}$ волнового вектора $\mathbf{k}$ света в призме, параллельная поверхности металлической плёнки, $k_{\parallel} = |k|\sin\vartheta$. Так как $|k| = \omega/(c/\sqrt{\varepsilon_1})$ (напомним, что $c/\sqrt{\varepsilon_1}$ — скорость света в призме), то

$$k_{\parallel} = \frac{\omega\sqrt{\varepsilon_1}}{c}\sin\vartheta, \qquad (12.6.21)$$

откуда получаем

$$\frac{\omega}{k_{\parallel}} = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_1}} \sin\vartheta. \qquad (12.6.22)$$

Последнее соотношение соответствует прямой *3* на рис. 12.6.3. В точке пересечения кривых *1* и *3* волновые векторы (соответственно импульсы) и энергии фотонов света и поверхностных плазмонов совпадают, что приводит к резонансному возбуждению в металлической плёнке плазмонов с импульсом $p^* = \hbar k_{\parallel}^*$ и энергией $\hbar\omega^*$. Изменяя угол ϑ при выполнении условия (12.6.20), можно варьировать энергию возбуждённых плазмонов.

Так как при рассмотренных условиях часть энергии света идёт на генерацию поверхностных плазмонов, (кривая *6* на рис. 12.6.4), то интенсивность зеркально-отражённого света (луч *5*) оказывается меньше падающего. Поэтому этот метод возбуждения ПЭВ называется методом нарушенного полного внутреннего отражения.

Заметим, что время жизни возбуждённых плазмонов и связанная с ним неопределённость энергии плазмонов $dE_{\min}$, определяющая ширину плазмонной линии, связаны соотношением $dE_{\min}\tau \sim \hbar$ и зависят от толщины металлической плёнки *2*. При очень тонких металлических плёнках близость границы призмы увеличивает вероятность распада поверхностных плазмонов в металлической плёнке с преобразованием их энергии в объёмное излучение, в результате чего время жизни плазмонов уменьшается.

С другой стороны, если толщина металлической плёнки будет слишком большой, то практически вся энергия возбуждающей электромагнитной волны будет поглощаться в объёме плёнки, не доходя до её поверхности. При этом поверхностные плазмоны возбуждаться не будут, а поглощённая энергия будет переизлучаться электронами металла назад. Плёнка работает как зеркало. Если уменьшать толщину плёнки, то с определённого момента часть электромагнитной волны начинает достигать внешней границы плёнки. Время жизни поверхностных плазмонов при этом из-за удалённости от поверхности призмы будет достаточно велико, а полуширина резонансной кривой — мала. Однако, интенсивность света, расходуемая на возбуждение поверхностных плазмонов, в этом случае будет меньше, чем при более тонких плёнках, из-за поглощения в объёме плёнки. Таким образом, должна существовать оптимальная толщина плёнок, при которой время жизни плазмонов и коэффициент преобразования энергии падающего света в энергию плазмонов будет иметь оптимальные значения.

Поверхностные электромагнитные волны можно возбуждать также при помощи дифракционных решёток, нанесённых на поверхностно-активную среду. Когда при некоторых углах падения света дифрагированная волна распространяется вдоль поверхности, она возбуждает ПЭВ с той же частотой.

Для случая нормального падения света на поверхность ПЭВ возбуждаются при условии $\lambda_s = d$, где d — период решётки. При этом

продольная компонента поверхностной электромагнитной волны E_x связана с величиной компоненты электрического поля E_0 возбуждающего света соотношением

$$E_x = \mu h E_0, \tag{12.6.23}$$

где h — амплитуда (высота) резонансной гармонической решётки. Параметр μ называется коэффициентом преобразования и является комплексной величиной, зависящей от волнового числа поверхностного плазмона k_s. Максимальное значение модуля коэффициента преобразования μ, соответствующее значению k_s, определяющему центр плазмонной линии, равно

$$|\mu|_{\max} = \frac{2\omega}{\delta\gamma}, \tag{12.6.24}$$

где ω — частота падающего света, δ — глубина проникновения света в металл, γ — частота электронных столкновений.

Полуширина плазмонной линии Δ связана с длиной пробега ПЭВ L в металле соотношением

$$\Delta = \frac{1}{\sqrt{2}\,L}. \tag{12.6.25}$$

При нормальном падении света с длиной волны $\lambda \approx 1$ мкм на решётку $|\mu|_{\max} \approx 10^7$ см$^{-1}$, а $\Delta \approx (50\text{–}200)$ см$^{-1}$. Отсюда следует, что плазмонная линия достаточно узкая, а продольное поле E_x сравнивается с электрическим полем света на поверхности при амплитуде (высоте) резонансной решётки $h \approx 10^{-3}\lambda \approx (10^{-7}\text{–}10^{-6})$ см$^{-1}$ (см. (12.6.23)). На решётках большей амплитуды поле ПЭВ может превышать возбуждающее световое поле в десятки раз!

Полученный результат свидетельствует о возможности значительного электродинамического усиления поля волны на поверхности металла с резонансной решёткой, несмотря на то, что преобразование волны в ПЭВ есть линейный по полю процесс, не зависящий от интенсивности света.

Усиление поля волны является следствием, во-первых, сфазированной подкачки энергии объёмной волны в ПЭВ при её распространении вдоль резонансной решётки (падающий свет должен быть когерентным), а, во-вторых, высокой локализации энергии в ПЭВ.

§ 12.7. Практическое использование поверхностных плазмонов

Использование ПЭВ открывает в оптике и технике новые возможности, реализованные на практике. Мы ограничимся рассмотрением следующих основных направлений: использование ПЭВ для высокоточных измерений оптических характеристик металлов; использование ПЭВ в оптической микрооскопии сверхвысокого разрешения.

12.7.1. Измерение коэффициента поглощения. Одним из важнейших, но труднореализуемых измерений оптических параметров металлических зеркал с большим коэффициентом отражения R является измерение, с высокой точностью, их коэффициента поглощения $A = 1 - R$. Знание этого параметра необходимо при использовании металлических зеркал в системах с интенсивными световыми пучками, способными нагреть и разрушить металл (техника мощных лазеров, оптических резонаторов и так далее). Традиционные методы измерения $R = 0{,}95$–$0{,}99$ с точностью порядка 1% приводят к относительной погрешности определения величины A, составляющей 20–100%. Преимущества использования ПЭВ для такого рода измерений заключаются в том, что обычная волна распространяется поперёк скин-слоя, а ПЭВ — вдоль слоя. При этом длина L пробега ПЭВ тем больше, чем меньше коэффициент A.

Из электронной теории металлов следует, что коэффициент

$$A = \frac{2\gamma}{\omega_p}. \tag{12.7.1}$$

Подставляя $\gamma \approx 10^{-14}$ с$^{-1}$ и $\omega_p \approx 10^{16}$ с$^{-1}$ находим $A \approx 0{,}01$–$0{,}05$.

Длина пробега ПЭВ

$$L = \frac{c\omega_p^2}{\gamma\omega^2}, \tag{12.7.2}$$

где $\omega \approx (10^{14}$–$10^{15})$ с$^{-1}$ — частота падающего света. Объединяя две последние формулы, находим

$$A = \frac{2c\omega_p}{\omega^2 L}. \tag{12.7.3}$$

Типичные значения L для благородных металлов (золота, серебра), а также для меди и алюминия составляют, как указывалось ранее, 1–5 см. Величину L легко измерить с точностью в несколько процентов, и, таким образом, точность определения A также лежит в этих пределах. Например, результаты измерений дают значения для полированной меди $L = 1{,}8$ см и $A = 0{,}0129$; для плёнки золота на стекле $L = 2{,}3$ см и $A = 0{,}0113$.

12.7.2. Микроскоп на поверхностных плазмонах. Рассмотрим теперь основные принципы работы, устройство и возможности микроскопа на поверхностных плазмонах. Первый микроскоп на поверхностных плазмонах был создан Вольфгангом Кноллем (W. Knoll) и Бенно Ротенхайлером (B. Rothenhansler) в 1988 г.

Известно, что согласно соотношению неопределённостей $\Delta r \Delta p \geqslant \hbar$ нельзя одновременно точно определить координату и импульс частицы. Рассмотрим тонкую металлическую плёнку, вдоль которой в плоскости xy движется плазмон. Возможности определения компонент координат и компонент импульса определяются соотношениями $\Delta x \Delta p_x \geqslant \hbar$, $\Delta y \Delta p_y \geqslant \hbar$, $\Delta z \Delta p_z \geqslant \hbar$. Видно, что при большой неопределённости

положения квазичастицы в плоскости (координаты x и y), компоненты импульса p_x и p_y будут определяться достаточно точно. Вместе с тем можно точно определить положение частицы по оси z, если проекция импульса на эту ось не будет определяться точно. Таким образом, можно достаточно точно определить направление движения квазичастицы в плёнке (компоненты импульса p_x и p_y и координату z частицы, если точностью определения других координат (x и y) и проекции импульса на ось z можно пренебречь. Причём точность определения координаты z может быть очень высокой: неопределённость по z во много раз меньше длины волны используемого излучения.

Схема поверхностно-плазмонного микроскопа приведена на рис. 12.7.1. Основным элементом микроскопа является прямоугольная треугольная призма *4*, на гипотенузную грань которой нанесена металлическая плёнка оптимальной, для возбуждения поверхностных плазмонов, толщины. Со стороны призмы плёнка освещается монохроматическим линейно-поляризованным светом *1*, вектор поляризации которого расположен в плоскости падения света. Отражённый от плёнки свет попадает на фотоматрицу *6*, сигнал с которой обрабатывается компьютером. Так как разрешение в плоскости плёнки порядка длины волны, т. е. составляет несколько микрон, между призмой и фотоматрицей на пути света находится телескоп *5*, расширяющий пучок так, чтобы свет, идущий с микронной площадки плёнки, захватывал несколько элементов фотоматрицы.

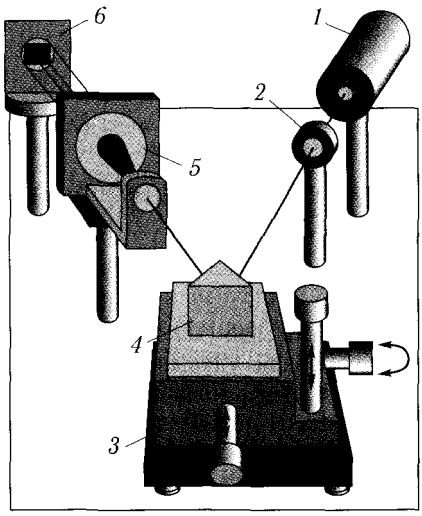


Рис. 12.7.1. Схема поверхностно-плазмонного микроскопа. *1* — лазер, *2* — поляризатор, *3* — усройство перемещения и наклона призмы, *4* — призма, *5* — телескоп, *6* — фотоматрица

Принцип работы микроскопа основан на зависимости условий резонансного возбуждения поверхностных плазмонов не только от свойств металлической плёнки, на поверхности которой они возбуждаются, но и от диэлектрических свойств внешней среды, с которой плёнка граничит. Любая плёнка на поверхности металла вызывает локальное изменение диэлектрических свойств среды, что сразу же сказывается на условии резонансного возбуждения поверхностных плазмонов в этом месте. Резонансная кривая смещается в область больших углов падения возбуждающего света на поверхность плёнки.

Таким образом, если микроскоп настроен на угол, соответствующий резонансному возбуждению поверхностных плазмонов в чистой металлической плёнке, то в тех местах, где находится измеряемый объект, интенсивность отражённого света будет больше, и тем больше, чем толще объект. При этом следует иметь ввиду, что микроскоп непосредственно регистрирует не толщину d, а величину параметра εd, ε — диэлектрическая проницаемость объекта.

Например, при разрешении в плоскости около 2 мкм сдвиг резонансной кривой на 0,05° соответствует изменению толщины объекта при постоянной ε на 0,25 нм. У объектов с постоянной толщиной такой сдвиг соответствует изменению ε на 0,1 %. Поэтому с помощью плазменного микроскопа могут исследоваться низкоконтрасные объекты.

Микроскоп на поверхностных плазмонах может использоваться в различных областях науки и техники. Это, прежде всего, исследования процессов формирования и организации мономолекулярных плёнок.

В биологии микроскоп позволяет непосредственно наблюдать биологические объекты, причём определять не только их толщину, но, что сейчас самое важное, их внутреннюю структуру, характеризуемую малыми изменениями диэлектрической проницаемости. При этом нет необходимости использовать контрастные жидкости, которые могут вносить возмущения в исследуемые объекты. Например, можно различать в водной среде границу между цитоплазмой (внутренней жидкостью клетки) и клеточной стенкой.

Микроскоп может также использоваться для обнаружения и определения концентрации различных химических веществ в исследуемой среде. Для этого на металлическую плёнку наносится тонкая плёнка вещества, способного вступать в селективную реакцию с веществом, наличие которого предполагается в исследуемой среде. Происходящая при этом реакция мгновенно регистрируется микроскопом. Таким методом удаётся обнаруживать наличие 10^5–10^6 частиц в 1 см^3 воздуха. Напомним, что общая концентрация молекул воздуха при нормальных условиях составляет 10^{19} см$^{-3}$.

При исследовании наличия вирусов и антигенов чувствительность оказывается ещё более высокой: обнаруживается присутствие 10–100 частиц в см^3.

Наконец, микроскоп позволяет исследовать кинетику химических и биохимических реакций, контролировать размер образующихся на поверхности комплексов.

В заключение отметим, что использование поверхностных волн ИК-диапазона открывает новые возможности в ПЭВ-спектроскопии полупроводников, когда отрицательная поляризуемость обусловлена прямым взаимодействием излучения с колебаниями решётки.

Высокая локализация поля в ПЭВ и возможность его значительного усиления могут быть использованы в ближнепольной оптике для создания новых эффективных источников поля с размерами много меньше

длины световой волны, основанных на генерации поверхностных плазмонов.

Резонансное возбуждение поверхностных плазмонов на микронеровностях под действием мощного лазерного возбуждения приводит к образованию поверхностных периодических структур. Оно же является причиной «гигантского» комбинационного рассеяния света адсорбированными молекулами и усиления второй гармоники при отражении света от металла.

Важную роль играют поверхностные плазмоны в поверхностных химических процессах, так как поле ПЭВ максимально на поверхности и быстро затухает при удалении от неё, в частности, в фотохимических и фотокаталитических реакциях, например, в реакции фотодиссоциации газа с осаждением одного из его продуктов на поверхности.

Глава 13

ХОЛОНЫ И СПИНОНЫ

§ 13.1. Общая характеристика

Холонами и спинонами называются элементарные возбуждения — квазичастицы, которые могут существовать в низкоразмерных системах. *Холоны* — квазичастицы, переносящие заряд, но не несущие спина; *спиноны* — квазичастицы, переносящие спин, но не несущие заряда. Механизм возникновения спинонов и холонов рассмотрим на примере двух моделей: спиновой цепочки и молекулы полиацетилена.

13.1.1. Спиноны. Рассмотрим одномерную цепочку заряженных частиц со спином 1/2. Пусть обменный интеграл $A < 0$ (см. (15.2.14)). Возможны два варианта основного состояния антиферромагнитной цепочки при нулевой температуре: состояние с последовательностью спинов ... вверх–вниз–вверх–вниз–... и так далее и состояние с такой же энергией с последовательностью спинов ... вниз–вверх–вниз–вверх–...

Возбуждение в непрерывной цепочке является доменной стенкой между этими состояниями, в которой спины соседних частиц направлены параллельно. Образование из двух параллельных спинов в антиферромагнитной цепочке называется *спиноном*. Возможны две конфигурации спинонов в цепочке (рис. 13.1.1, обведены пунктиром). Поскольку при $A < 0$ пара частиц с параллельной ориентацией спинов обладает избыточной энергией, появление спинона можно рассматривать как рождение элементарного возбуждения. При повороте одного из спинов в спиноне на угол π спинон смещается вдоль цепочки. При этом ориентация пары параллельных спинов изменяется на противоположную. Таким образом, при движении спинона его суммарный спин непрерывно изменяет ориентацию, а при движении спинона вдоль цепочки переносится дополнительный спин 1/2.

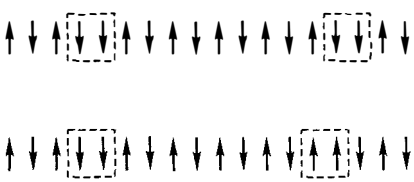


Рис. 13.1.1. Две разные двух-спинонные конфигурации в одномерной анитиферромагнитной цепочке

Движущемуся спинону можно приписать импульс и рассматривать его как квазичастицу, обладающую определённой энергией. Характерной особенностью спинона в этой модели является то, что при его движении вдоль цепочки перемещается только спин. Движение спинона обеспечивается переворотом спина у практически неподвижных частиц в цепочке. Поэтому заряд при движении спинона не переносится, так что спиноны как элементарные возбуждения в системе упорядоченных спинов переносят только спин. Заряд спинонов как движущихся квазичастиц равен нулю. Заметим, что в одномерных цепочках спиноны — топологически устойчивые образования: они могут исчезнуть только достигнув границу цепочки.

Если отойти от рассмотренной модели Изинга (т. е. с упорядочением спинов только по одному направлению) и перейти к модели Гейзенберга со слабым взаимодействием, в которой спины могут выстраиваться по трём направлениям, то спиноны сохраняются. Хотя это уже будет гейзенберговская цепочка спинов, и топологическая стабильность доменной стенки (как это было в модели Изинга) теряется.

В антиферромагнитной цепочке спиноны могут образовываться только парами. Схема образования пар спинонов, показанных на рис. 13.1.1, приведена на рис. 13.1.2. Поворот i-го спина переводит цепочку (*а*) в возбуждённое состояние (*б*). Если теперь повернутся

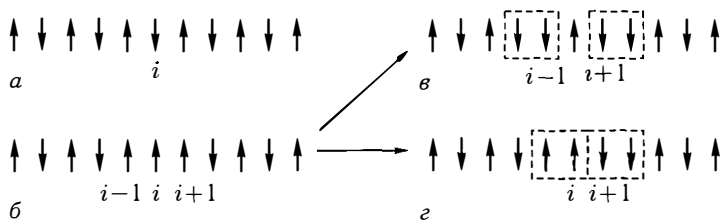


Рис. 13.1.2. Схема образования двух спинонов в антиферромагнитной цепочке

спины $i+1$ и $i-1$, то образуется два спинона с дополнительными спинами $1/2$ в конфигурации (*в*). Если повернётся только спин $i+1$, то образуется конфигурация (*г*). Образовавшиеся спиноны могут перемешаться независимо без изменения энергии системы.

13.1.2. Холоны. Представим себе теперь антиферромагнитную цепочку заряженных частиц со спином $1/2$ (рис. 13.1.3, *а*), в которой одно из состояний i вакантно (рис. 13.1.3, *б*), соседние с вакансией спины направлены вверх. Состояние с вакансией обладает более высокой энергией и поэтому появление вакансии можно рассматривать как рождение элементарного возбуждения. Вначале около неё существует конфигурация двух спинов вверх. Вакансия может перемещаться вдоль цепочки при заполнении вакантного места одной из соседних частиц, например $i-1$ (рис. 13.1.3, *в*). В этом случае при движении вакансии

начальная конфигурация расщепляется на два элементарных возбуждения, обладающих более высокой энергией: состояние с добавочным спином 1/2 (*спинон*) и холон, состоящий из вакансии, окружённой двумя спинами, с антиферромагнитным порядком упорядочения, т. е. суммарный спин такой конфигурации равен нулю, а её заряд равен заряду одной частицы в цепочке, но с противоположным знаком (рис. 13.1.2, *г*). При дальнейшем движении вакансии заряд будет перемещаться, а конфигурация спинов не изменяется. Заметим, что рассмотренные выше модели являются лишь иллюстрацией возможности образования элементарных возбуждений нового типа в одномерных системах, так как чисто одномерные системы существовать не могут. Реально существуют квазиодномерные системы, в которых устойчивость одномерных цепочек обеспечивается связями с окружающей средой.

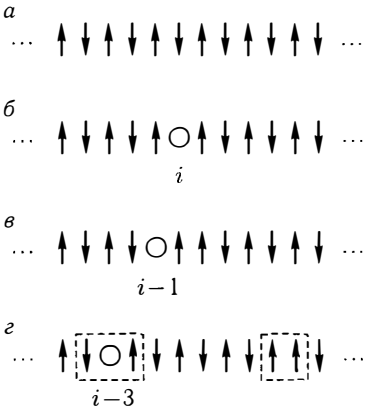


Рис. 13.1.3. Цепочка с антиферромагнитным упорядочением (*а*), легирование её дыркой (*б*), перемещение её влево (*в*) и расщепление состояния на холон и спинон (*г*, обведены пунктиром)

13.1.3. Возможность существования холонов и спинонов в двумерной системе. Топологически можно ввести холоны и спиноны на доменной стенке и в двумерной модели. Представим себе упорядоченную систему спинов на плоскости с доменной стенкой, проходящей по центрам связей частиц, как показано на рис. 13.1.4, *а*. Эта доменная

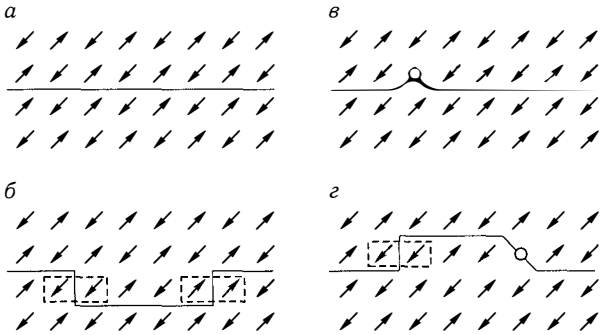


Рис. 13.1.4. Элементарные возбуждения в двумерной системе с доменной стенкой, проходящей по центрам связей (*а*). Возбуждение основного состояния приводит к появлению двух спинонов (*б*). Введение дырки (светлый кружок) (*в*) и её перемещение приводит к появлению холона (*г*) и спинона

стенка разделяет две области цепочек частиц со спином $1/2$, смещённые друг относительно друга.

Возбуждение основного состояния в виде двойного обмена ориентациями двух спинов приводит к появлению двух спинонов на доменной стенке (рис. 13.4.1, *б*, обведены пунктиром).

Введение в один из узлов дырки и её последующее перемещение приводит к образованию холона (рис. 13.4.4, *в*). Вокруг холона расположение спинов антисимметричное, т. е. суммарный спин равен нулю. На месте введения дырки остаётся спинон (обведён пунктиром на рис. 13.1.4, *г*).

§ 13.2. Холоны и спиноны в полиацетилене

Как уже говорилось в предыдущем параграфе, холоны и спиноны — это элементарные возбуждения (квазичастицы), которые могут существовать в одномерных и двумерных электронных системах. Холоны несут полный электрический заряд e и не имеют спина ($S = 0$). Спиноны переносят спин $S = 1/2$ и не переносят заряда, т. е. их заряд равен нулю. Разделение заряда и спина электрона является характерной особенностью этих квазичастиц, так как возбуждения, несущие заряд, но не имеющие спина (или наоборот) не могут быть в принципе адиабатически преобразованы в свободные электроны. В отличие от них возбуждения в полупроводниках (так называемые «электроны» и «дырки») по своей природе связаны с перескоками между атомами реальных электронов и поэтому всегда имеют заряд $|e|$ и спин $|s| = 1/2$.

Физическую природу холонов и спинонов как квазичастиц принципиально нового типа, можно наглядно пояснить на примере полиацетилена. Полиацетилен — цепочка из блоков CH.

Конфигурация электронных орбиталей атома углерода имеет вид: $1s^2$, $2s^2$, $2p^2$. При образовании линейной цепочки $1s$ и $2p_x$, $2p_y$-орбитали гибридизируются. Гибридизированные sp^2-орбитали расположены в плоскости xy под углами 120° между собой и образуют σ-связи с соседними атомами углерода и атомами водорода (см. гл. 2). Обозначим расстояния между атомами углерода буквой a (рис. 13.2.1, *а*). Предположим, что при заданной величине a $2p_z$-орбитали, ориентированные перпендикулярно плоскости молекулы, у соседних атомов перекрываются и образуют N (N — число атомов углерода в цепочке) многоцентровых молекулярных π-орбиталей. Если N велико, то эти орбитали формируют π-зону. Так как на каждой p_z орбитали находится один электрон, то π-зона заполняется электронами наполовину. Структура цепочки молекулы полиацетилена показана на рис. 13.2.1, *а*. Сплошные чёрточки между атомами изображают σ-связи, пунктирные — π-связи.

При образовании цепочки следует учитывать, что между связями C–H действуют силы отталкивания. Поскольку сродство к электрону

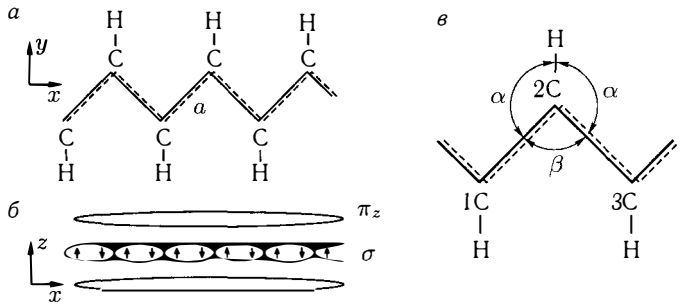


Рис. 13.2.1. Структура полиацетиленовой цепочки (*а*). Распределение электронной плотности в плоскости xz (*б*) и фрагмент структуры цепочки полиацетилена с углами между связями (*в*)

у атома углерода больше, чем у атома водорода, электронное облако σ-связи смещается в сторону атома углерода. Это приводит к отталкиванию также положительно заряженных протонов атомов водорода. В результате цепочка растягивается и углы β становятся больше, чем углы α (рис. 13.2.1, *в*). Поэтому π_z-орбитали перекрываются преимущественно между соседними чётными и нечётными атомами.

Распределение электронной плотности в плоскости xz изображено на рис. 13.2.1, *б*. Для наглядности электронные плотности в σ-связях, содержащих по два электрона с противоположными спинами, и в π-зоне раздвинуты по оси z.

Закон дисперсии электронов $E = E(p)$ в π-зоне изображён на рис. 13.2.2, *а* (сплошная кривая), а плотность состояний — на рис. 13.2.2, *б*, также сплошной кривой. Напомним, что в одномерном

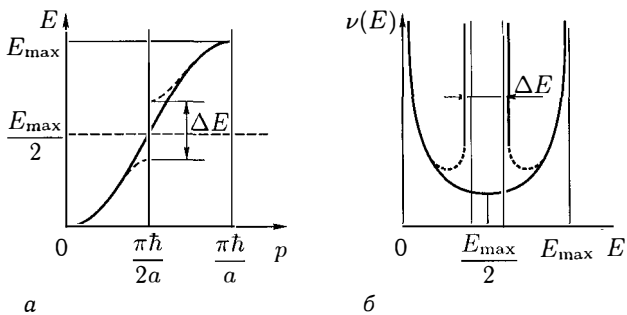


Рис. 13.2.2. Закон дисперсии электронов $E = E(p)$ в π-зоне (*а*) и зависимость плотности состояний ν от энергии E (*б*)

случае плотность состояний пропорциональна $1/\sqrt{E}$ (см. (6.14.20)). При значениях импульса p, при которых производная $\partial E/\partial p$ обращается в нуль, плотность состояний обращается в бесконечность.

Число состояний в зоне в области энергией 0–E равно $\int\limits_0^E \nu(E)\,dE$, т. е. площади под кривой $\nu(E)$. Общее число состояний в зоне равно $2N$. Если функция $\nu(E)$ симметрична относительно точки $E = E_{\max}/2$, то наполовину заполненной зоне соответствует граничная энергия $E = E_{\max}/2$ и импульс $\pi\hbar/(2a)$.

Такая ситуация, как было показано Пайерлсом, является неустойчивой, так как энергетически выгодно, чтобы цепочка деформировалась бы таким образом, чтобы её период удвоился. При удвоении периода размер зоны Бриллюэна уменьшается в два раза и при значении импульса $p = \pi\hbar/(2a)$ в зависимости энергии E от импульса p появляется разрыв ΔE, т. е. энергетическая щель. Её возникновение показано на рис. 13.2.2, *а* штриховой линией. Очевидно, что при возникновении энергетической щели в спектре кинетическая энергия электронов уменьшается и её уменьшение компенсирует увеличение потенциальной энергии при деформации.

Соответственно появляется щель в плотности состояний (см. рис. 13.2.2, *б*), π-зона расщепляется на две подзоны, разделённых щелью ΔE. Нижняя подзона полностью заполнена электронами, а верхняя — пуста.

Таким образом, в результате димеризации происходит фазовый *переход Пайерлса* из проводящего (металлического) состояния в диэлектрическое при $T = 0$. Обратим внимание, что возможны два эквивалентных способа *димеризации* (удвоения периода решётки). Если все атомы в решётке пронумеровать, то равновероятны ситуации, при которых чётные (нечётные) атомы смещаются, например, вправо на некоторые расстояния δ или, соответственно, эти же атомы смещаются влево на то же расстояние. Ситуация, при которой нечётные атомы смещаются вправо, изображена на рис. 13.2.3, *а*, а влево — на рис. 13.2.3, *б*. В обоих случаях образуются пары атомов (димеры), с расстоянием между атомами $a - \delta$, разделённые промежутками $a + \delta$.

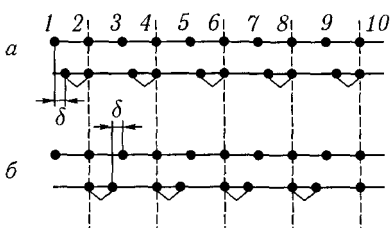


Рис. 13.2.3. Смещение каждого нечётного атома в цепочке атомов на δ вправо (*а*) и влево (*б*)

Диэлектризация цепочки физически означает, что перекрытие p_z-орбиталей между димерами исчезает, и спектр, изображённый на рис. 13.2.1, *б*, преобразуется в спектр, показанный на рис. 13.2.4, *а*. Заметим, что σ-связи при этом сохраняются, так как перекрытия sp^2-орбиталей значительно сильнее, чем перекрытие p_z-орбиталей, и они обеспечивают стабильность цепочки как целого. В резуль-

тате между атомами *1–2*, *3–4*, *5–6* и т. д. образуются двойные связи с полностью заполненными электронами орбиталями (рис. 13.2.4, *б*).

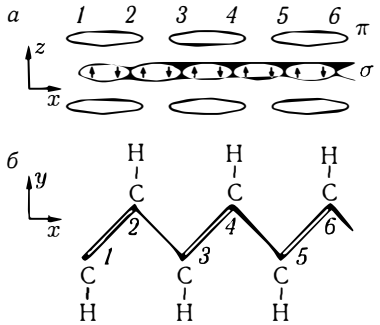


Рис. 13.2.4. Димеризация цепочки (*а*) и возникновение двойных связей (*б*) при образовании молекулы полиацетилена

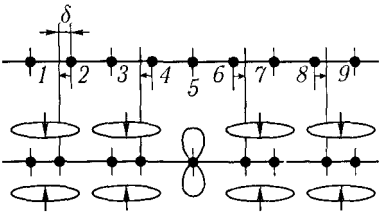


Рис. 13.2.5. Образование доменной стенки при димеризации цепочки атомов (σ-связи не показаны)

До сих пор предполагалось, что димеризация осуществляется одним из двух эквивалентных способов, проиллюстрированных на рис. 13.2.3. Однако, при большом числе атомов в цепочке такая картина маловероятна. Можно предположить, что в каких-то областях цепочки димеризация происходит путём смещения чётных (или нечётных) атомов вправо, а других — влево. В результате возникают области (домены), разделённые доменными стенками. Образование доменной стенки иллюстрируется на рис. 13.2.5. В результате смещения атома *6* вправо, а атома *4* — влево, расстояния между атомами *4–5* и *5–6* увеличиваются, перекрытие p_z-орбиталей исчезает, и у атома *5* возникает локализованная p_z-орбиталь, на которой находится один электрон.

Обратим внимание, что π-зона в модели сильной связи может быть получена как результат расщепления N-кратно вырожденного энергетического уровня, соответствующего локализованному p_z состоянию, на N двукратно вырожденных по спину уровней, как это изображено на рис. 13.2.6, *а*. При димеризации, как говорилось ранее, образуется энергетическая щель (рис. 13.2.6, *б*). При этом первоначальное значение энергии p_z состояния E_{p_z} соответствует середине образовавшейся энергетической щели. Таким образом, атом, образующий доменную стенку, создаёт уровень, расположенный в середине щели.

Доменную стенку между диэлектрическими фазами в цепочке можно рассматривать как элементарное возбуждение солитонного типа, или просто как *солитон*. (Солитоны как квазичастицы, рассмотрены в гл. 19). Солитоны могут перемещаться вдоль цепочки, их эффективная масса составляет порядка десяти масс свободного электрона. Движение солитона осуществляется следующим образом.

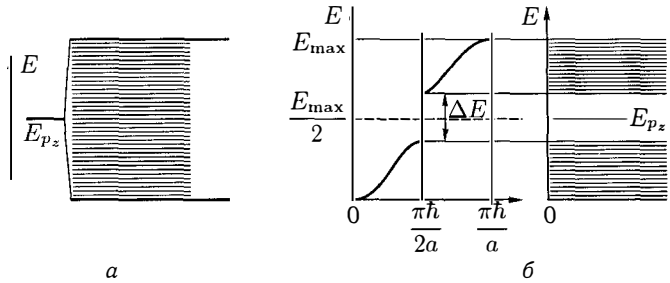


Рис. 13.2.6. Однородная цепочка атомов с полуторной связью между атомами (*а*). После димеризации в середине зоны образуется энергетическая щель (*б*)

Рассмотрим цепочку атомов, содержащую солитон — рис. 13.2.7. Солитонный атом *7* окружён одинарными σ-связями. Пусть теперь

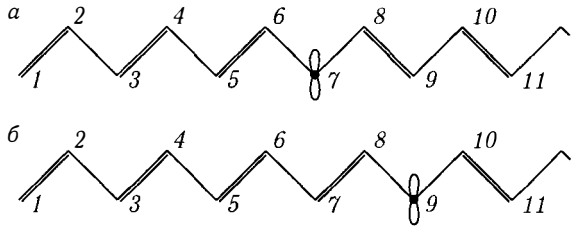


Рис. 13.2.7. Движение солитона *7* (*а*) по цепочке вправо в положение *9* (*б*)

атом *8* сместится влево в направлении атома *7*. При этом π-связь между атомами *8* и *9* разрывается и образуется между атомами *7* и *8*. В результате такого «переброса» π-связи атом *7* образует димер с атомом *8* (см. рис. 13.2.7, *б*), а π-орбиталь атома *9* локализуется. Теперь солитоном становится ячейка с атомом *9*. Аналогично переброс π-связи между атомами *10* и *11* приведёт к образованию солитона на атоме *11* и так далее. Лёгкость движения солитона связана с тем, что все возникающие при «перебросе» связи состояния имеют одну и ту же энергию. Такой механизм движения солитона получил название «резонирующих валентных связей».

Предположим, что состояние с энергией E_{p_z} на локализованной орбитали p_z заполнено электроном. Тогда оно имеет заряд $-e$, т. е. точно такой же, как заряды, приходящиеся на соседние атомы. На каждый атом в цепочке приходится заряд $-e$, не зависимо от того, локализован ли заряд на p_z-орбитали или же электроны на p_z-орбитали образуют π-связи в димерах.

Дальнейшее рассмотрение требует определённых предположений о характере изменения электронной плотности в π-зоне при димеризации. Рассмотрим сначала наиболее простую модель. Пренебрежём, в первом приближении, изменением электронной плотности в цепочке

при димеризации, т. е. будем считать, что она соответствует пространственной конфигурации p_z-орбиталей. Это предположение означает, что не учитывается перераспределение электронной плотности при образовании молекулярных π_z-орбиталей димеров (рис. 13.2.8), и заряд, приходящийся на солитонную ячейку размером $a + 2\delta$, составляет два электрона (заштрихованные области на рис. 13.2.8).

В этом случае, при перемещении солитона (при заполненом p_z-состоянии) заряд не переносится вдоль цепочки. Если в полупроводнике перемещение разорванной связи (дырки) сопровождается перескоком на эту связь электронов от соседних атомов, в результате чего возникает электрический ток, то перескок связи в цепочке не сопровождается движением электрона. При этом лишь слабо (в пределах нескольких процентов) изменяется межатомное расстояние. При перескоке π-связи между n-м и $n+1$-м атомами влево (на связь между n-м и $n-1$-м атомами) p_z-орбиталь на $n+1$-м атоме локализуется, сохраняя заряд $-e$, а локализованный до этого электрон на p_z-орбитали $n-1$-го атома остаётся на молекулярной π-орбитали между $n-1$-м и n-м атомами. Таким образом, при перебросах связи средний заряд, равный $2e$ на элементарную ячейку, сохраняется и никакого переноса заряда не происходит.

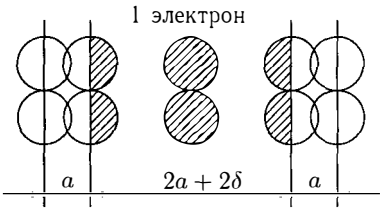


Рис. 13.2.8. Конфигурация p_z орбиталей в месте образования солитона

Однако, несмотря на то что солитон не несёт избыточного, отличного от среднего на ячейку цепочки заряда, локализованный на p_z-орбитали электрон имеет спин $1/2$, и этот спин перемещается вдоль цепочки вместе с солитоном.

Здесь может возникнуть вопрос, почему при подсчёте заряда солитона учитывается только часть заряда молекулярных орбиталей димеров, а спин определяется только наличием π-электрона у центрального атома? Почему области π-орбиталей с зарядом $-e/2$ не влияют на величину спина солитона? Ответ на этот вопрос заключается в следующем. Если димерная π-орбиталь заполнена двумя электронами, то спин этого состояния, т. е. спин, соответствующий распределению электронной плотности π-орбитали с двумя электронами, равен нулю. Соответственно имеет нулевой спин и любая часть этого распределения. В вероятностной трактовке волновой функции это означает, что усреднённые по времени вероятности обнаружить в любой точке π-орбитали электроны со спином $1/2$ и спином $-1/2$ равны.

Итак, солитонное состояние, заполненное электроном, имеет нулевой заряд по отношению к среднему заряду ячеек в полиацетиленовой

цепочке и спин $1/2$. Такое долгоживущее состояние можно рассматривать как квазичастицу с зарядом 0 и спином $1/2$, т. е. *спинон*.

Пусть теперь локализованное солитонное состояние не заполнено электроном. Так как средний заряд π-электронов, приходящийся на ячейку в цепочке, равен $-2e$, то в области солитона образуется дефицит заряда $-e$. Этот дефицит можно рассматривать как появление в цепочке локализованного заряда $+e$. Поскольку при этом p_z-орбиталь не имеет электрона, спин такого солитона равен нулю. Таким образом, незаполненное электроном локализованное p_z-состояние в цепочке атомов ведёт себя как квазичастица с зарядом $+e$ и спином $s = 0$, т. е. эта квазичастица является *холоном*.

Холону соответствует незаполненное солитонное состояние. При смещении n-го атома влево при образовании молекулярных орбиталей димера из $n-1$-го и n-го атомов, заряд с молекулярной орбитали димера n, $n+1$ полностью перетекает на димер $n-1$, n, так что локализованная p_z-орбиталь $n+1$-го атома оказывается незаполненной. Такое перераспределение заряда связано с тем, что связывающая молекулярная орбиталь образующегося из $n-1$-го и n-го атомов димера расположена по энергии ниже, чем локализованная p_z-орбиталь $n+1$-го атома, так как всегда энергия электронных состояний в атомах при образовании связывающих орбиталей понижается. Поскольку холон имеет электрический заряд, в электрическом поле холоны движутся вдоль цепочки и создают электрический ток. Таким образом, возникает интересная ситуация: диэлектризованная после перехода Пайерлса цепочка обладает электрической проводимостью, причём носителями тока являются не электроны, а необычные квазичастицы — холоны, не имеющие спина.

В заключение отметим, что для наблюдения спинонов и холонов в одномерных цепочках и двумерных электронных системах необходима высокая однородность образцов и достаточно низкие температуры, при которых кинетическая энергия движения атомов и ионов в решётке становится меньше величины щели в энергетическом спектре электронов. Кроме того, наличие любого беспорядка (примесей, дефектов и т. д.) в образцах резко сокращает время жизни спинонов и холонов и делает их ненаблюдаемыми.

§ 13.3. Квазичастицы, с зарядом, отличным от заряда электрона

13.3.1. Почему заряд квазичастиц может отличаться от $|e|$. Ранее рассматривалась модель, в которой предполагалось, что при перекрытии p_z-орбиталей в димерах и образовании π-связей не происходит перераспределения электронной плотности в перекрывающихся p_z-орбиталях. Можно представить себе и другую ситуацию. В действительности, при образовании π-связей в димерах, происходит перераспределение электронной плотности в p_z-орбиталях так, что элек-

тронная плотность в межатомной области увеличивается, а вне этой области — уменьшается. Обозначим долю заряда π-орбиталей димера, приходящуюся на солитонную ячейку, через $-\beta e$ (рис. 13.3.1). Тогда заряд солитонной ячейки при заполненном локализованном p_z-состоянии будет равен $-e + (-2\beta e) = -e(1 + 2\beta)$, причём величина β должна быть меньше $1/2$ (без учёта эффекта перераспределения плотности $\beta = 1/2$, заряд солитонной ячейки равен $-2e$ и не отличается от заряда ячейки в однородной цепочке). Поэтому при движении солитона, даже в том случае, если локализованное состояние p_z заполнено электроном, перемещается дефицит отрицательного заряда в солитонной ячейке, т. е. положительный заряд, равный $+[2e - e(1 + 2\beta)] = +e(1 - 2\beta)$ (при $\beta = 1/2$ этот заряд, очевидно, равен нулю).

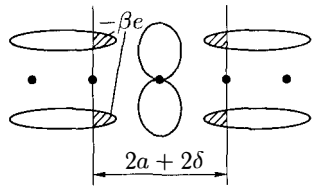


Рис. 13.3.1. Условная схема распределения заряда при образовании солитона

Интересно отметить, что при $\beta = 1/3$ заряд солитона равняется $+e/3$. Так как при движении солитона перемещается локализованное p_z-состояние, заполненное электроном, кроме заряда переносится спин $s = 1/2$. Такой солитон можно рассматривать как квазичастицу с зарядом $+e(1 - 2\beta)$ при $\beta < 1/2$ и спином $1/2$. То, что в солитонной ячейке находятся области π-орбиталей соседних димеров с зарядом $-2\beta e$, не изменяет величину спина по рассмотренным выше соображениям.

Если же локализованное p_z-состояние не заполнено электроном, то спин не переносится, и такой солитон можно рассматривать как холон с положительным зарядом, превышающим заряд электрона. В частности, при $\beta = 1/3$ заряд холона будет равняться $e + e/3 = 4e/3$. Однако, чистого спинона, не несущего электрического заряда, в этом случае в цепочке существовать не может.

13.3.2. Возможность существования квазичастиц с дробным зарядом. Рассмотрим гипотетическую ситуацию, когда число π-электронов в исходной однородной цепочке, например, в результате легирования, равно $2N/3$. В этом случае пайерлсовская неустойчивость приводит к утроению периода, что, в свою очередь, приводит к образованию двух щелей в энергетическом спектре электронов при значениях импульса $\pi\hbar/3a$ и $2\pi\hbar/3$. Пусть каждый третий атом в цепочке сместится на расстояние δ вправо (рис. 13.3.2, *а*).

При этом перекрытие p_z-орбиталей между атомами 2 и 3, 5 и 6, 8 и 9 и т. д. исчезает и образуются связи между триадами атомов: 3, 4, 5; 6, 7, 8 и т. д. Из соображений симметрии энергия связи между соседними атомами в триаде и межатомные расстояния должны быть одинаковыми. Значит средние атомы должны сместиться вправо на расстояние $\delta/2$, так что расстояния между атомами выравниваются и становятся равными $a - \delta/2$. Триады разделены интервалами $a + \delta$.

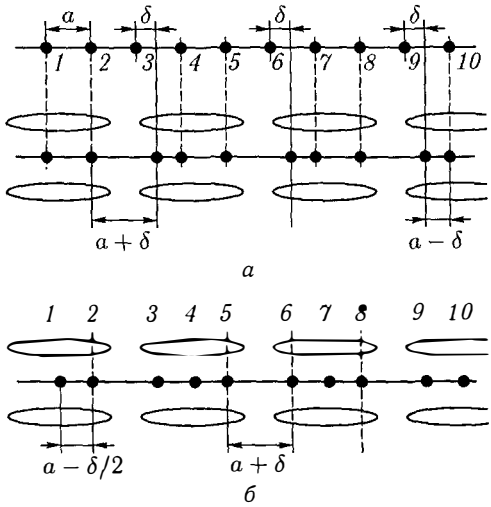


Рис. 13.3.2. Гипотетическая цепочка, в которой каждый третий атом сместился на δ вправо (*а*) и триады атомов с границами ячейки, проходящими через середины крайних атомов (*б*)

Выберем элементарную ячейку так, чтобы её границы проходили через середины крайних правых атомов в триадах (показаны вертикальными пунктирными линиями на рис. 13.3.2, *б*). Размер элементарной ячейки равен $3a$. Так же как в рассмотренной выше задаче о димеризации, утроение периода может происходить различными эквивалентными способами, приводящими к образованию доменов, разделённых доменными стенками.

В качестве примера, рассмотрим ситуацию, когда в двух доменах атомы смещаются в разные стороны, как показано на рис. 13.3.3, что приводит к образованию двухатомного солитона.

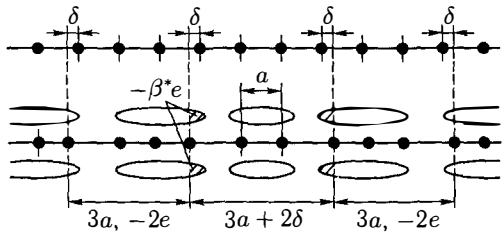


Рис. 13.3.3. Образование двухатомного солитона (внизу) из цепочки атомов, расположенных на расстояниях a (показаны сверху), $\beta^* e$ — заряд, приходящийся на солитонную ячейку

При образовании π-связи в двухатомном солитоне уровень E_{pz} расщепится на два. Этим уровням соответствуют два состояния с энер-

гиями E_1 и E_2, расположенные посередине энергетических щелей, как показано на рис. 13.3.4.

Так как мы предположили, что концентрация π-электронов в цепочке равна $2N/3$, то средняя электронная плотность в π-зоне, приходящаяся на один атом, составляет $-2e/3$. Таким образом, заряд триады атомов равен $-2e$.

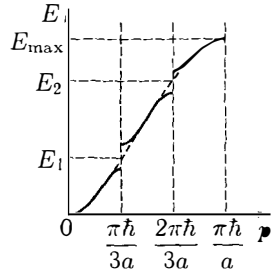


Рис. 13.3.4. Закон дисперсии электронов $E = E(p)$ в π-зоне

При формировании солитона необходимо учитывать, что если в исходном проводящем состоянии одноатомной цепочки в π-зоне, в принципе, может находиться любое число коллективизированных электронов в зависимости от степени легирования, и, следовательно, любое число электронов на атом (естественно, менее двух), то при диэлектризации на молекулярных p_z-орбиталях может находиться только целое число электронов: 0, 1, 2, независимо от того, сколько электронов было до локализации в π-зоне.

Чтобы это требование выполнялось, при диэлектризации должно выполняться условие соизмеримости, т. е. концентрация электронов в исходной π-зоне должна быть $2N/3$, $3N/4$, $3N/5$ и т. д. В первом случае, в триадах, образующихся в результате утроения периода, на общих p_z-орбиталях находится $(2e/3)3 = 2e$ (два электрона); во втором случае, при учетверении периода, в образовании из четырёх атомов — $(3e/4)4 = 3e$ (три электрона); в третьем, при упятерении периода, в образовании из 5 атомов находится на p_z-орбиталях $(3e/5)5 = 3e$ также 3 электрона.

Эти же условия относятся к солитону — на его p_z-орбиталях также может находиться только целое число электронов. Интересно, что несмотря на целое число p_z-электронов в триадах и бóльших образованиях атомов, заряд солитона оказывается дробным.

Рассмотрим рис. 13.3.3, и не будем учитывать перераспределение электронной плотности в p_z-орбиталях при диэлектризации. В π-зоне триады диэлектризованной цепочки находится два электрона с зарядом $-2e$. Точно такой же заряд приходится на трёхатомную элементарную ячейку триады.

Заряд, приходящийся на солитонную ячейку, образуется удвоенным зарядом $-2\beta^* e$ и зарядом двухатомных π-орбиталей солитона. На π-орбитали двух атомов, образующей солитон, в зависимости от степени легирования, может находится 0, 1 или 2 электрона. Если p_z-орбиталь солитона свободна, то заряд солитонной ячейки равен $-2\beta^* e$. Без учёта перераспределения электронной плотности в π-орбиталях триад на долю солитонной ячейки приходится заряд $-2\beta^* e = -(2e/3)(1/2)2$. Здесь $(2e/3)(1/2)$ — часть заряда p_z-орбитали соседнего с солитоном атома, приходящаяся на солитонную ячейку. Множитель 2 учитывает атомы слева и справа от ячейки.

Таким образом, заряд солитонной ячейки в рассматриваемом случае составляет $-(2e/3)$. Дефицит отрицательного заряда в солитонной ячейке по сравнению с соседними равен $-2e-(-2e/3)=-4e/3$. Это означает, что двухатомный солитон переносит положительный заряд $4e/3$ и нулевой спин, т.е. является холоном с дробным зарядом.

Если же на π_z-орбитали солитона находится один электрон, то дефицит отрицаетльного заряда составляет $-e/3$, что позволяет приписать солитону заряд $+e/3$ и спин $1/2$. Такой солитон не является ни холоном, ни спиноном.

При двух электронах на π_z-орбитали, солитон обладает избыточным отрицательным зарядом $-2e/3$ и спином, равным нулю, т.е. является холоном с зарядом $-2e/3$.

Глава 14

СЕМИОНЫ И АНИОНЫ, ДРОБНАЯ СТАТИСТИКА

§ 14.1. Общая характеристика квазичастиц с дробной статистикой

Анионы — квазичастицы с промежуточной (между ферми- и бозе-) статистикой. Семионы (полуфермионы) — квазичастицы, расположенные в середине этого интервала. Такие квазичастицы можно условно назвать полуфермионами или полубозонами. Термин «анион» был предложен Ф. Вильчаком в 1982 г. и происходит от английского слова «any». Квазичастицы такого типа существуют в двумерных системах при определённых условиях.

В трёхмерных системах элементарные возбуждения всегда описываются или статистикой Ферми или статистикой Бозе (см. гл. 1). Система одинаковых частиц с промежуточной статистикой в трёхмерном случае существовать принципиально не может. Существование только двух типов статистики в этом случае вытекает из фундаментального принципа квантовой механики — принципа неразличимости одинаковых частиц. Если локализовать частицы и пронумеровать их в какой-то момент времени, то уже в следующий момент времени координаты частиц (как следует из соотношения неопределённости Гейзенберга $\Delta p \Delta x \sim \sim \hbar$) не будут иметь определённого значения. Поэтому, локализовав какую-либо частицу, в другой момент времени невозможно указать, какая это именно из частиц.

Рассмотрим две частицы в трёхмерной среде. В силу их тождественности, состояния системы, получающиеся друг из друга при перестановке обоих частиц, должны быть полностью физически эквивалентными. Это значит, что в результате перестановки, волновая функция системы $\psi(\xi_1, \xi_2)$, где (ξ_1, ξ_2) — координаты частиц (x_1, y_1, z_1) и (x_2, y_2, z_2), может измениться только на фазовый множитель $\exp(i\alpha)$, квадрат модуля которого равен единице:

$$\psi(\xi_2, \xi_1) = \exp(i\alpha)\psi(\xi_1, \xi_2), \quad |e^{i\alpha}|^2 = e^{i\alpha}e^{-i\alpha} = 1, \tag{14.1.1}$$

где α — некоторая действительная постоянная. В результате повторной перестановки правая часть равенства умножается ещё раз на множи-

тель $\exp(i\alpha)$:

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = e^{i\alpha} e^{i\alpha} \psi(\xi_1, \xi_2) \tag{14.1.2}$$

и, так как при этом мы возвращаемся к первоначальному состоянию $\psi(\xi_1, \xi_2)$, множитель $\exp(i2\alpha)$ должен равняться единице: $\exp(i2\alpha) = 1$, и, следовательно, $\exp(i\alpha) = \pm 1$.

Таким образом, из (14.1.2) следует, что

$$\psi(\xi_2, \xi_1) = \pm\psi(\xi_1, \xi_2). \tag{14.1.3}$$

Соотношение (14.1.3) означает, что имеется всего две возможности — волновая функция системы или симметрична или антисимметрична.

Этот результат непосредственно обобщается на системы, состоящие из произвольного числа одинаковых частиц. Какими волновыми функциями (симметричной или антисимметричной) описывается система, зависит от рода частиц. Из релятивистской квантовой механики следует, что в трёхмерной среде частицы с общим целочисленным спином описываются симметричными волновыми функциями, подчиняются статистике Бозе и называются бозонами, а с общим полуцелым спином — описываются антисимметричными волновыми функциями, подчиняются статистике Ферми и называются фермионами. В двумерном случае ситуация отличается.

§ 14.2. Специфика двумерных систем

В гл. 13 были рассмотрены одно- и двумерные системы и было показано, что в них могут существовать элементарные возбуждения с разделёнными зарядовыми и спиновыми степенями свободы — *холоны и спиноны*. Первые переносят заряд и имеют нулевой спин, т. е. описываются статистикой Бозе, а вторые переносят спин и не имеют заряда. Если переносимый спин имеет полуцелое значение, то спиноны являются фермионами.

Рассмотрим двумерную решётку, образованную атомами с отличным от нуля магнитным моментом. Пусть в исходном состоянии атомы связаны σ-связями, а зона проводимости образована орбиталями другого типа, например, π-связями, и заполнена наполовину, что означает, что на каждом узле находится один электрон. Такая система, как было показано выше, оказывается неустойчивой и испытывает пайерлсовский переход в *димерную фазу* (с удвоением периода).

В отличие от немагнитной системы в магнитных решётках необходимо учитывать также энергию обменного взаимодействия между спинами узлов и электронами проводимости. Обозначим амплитуду вероятности туннельного перескока электрона между соседними атомами i и j через t_{ij}. В одномерной структуре расстояние между узлами в димерах меньше расстояния между димерами. Поэтому t_{ij} имеют отличные от нуля значения только между атомами, расстояния между которыми меньше, чем в исходной решётке.

Димеризация двумерной решётки может осуществляться различными способами, что приводит к возникновению различных комбинаций сближенных атомов. Примеры состояний двумерных магнитных систем с различными распределениями амплитуд вероятности перескока

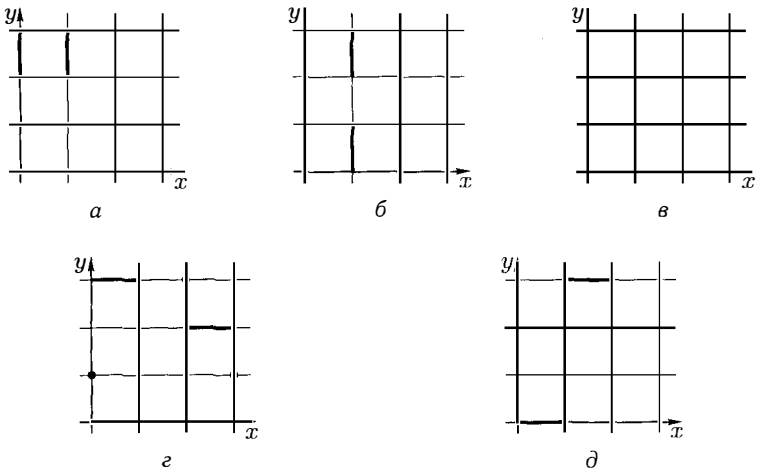


Рис. 14.2.1. Распределение амплитуд вероятности перескока в двумерной квадратной решётке: *а*) однородное случайное, *б*) димерная фаза, *в*) в виде ячеек, *г*) при наличии легирования, *д*) зигзагообразное

и, соответственно, различными энергиями, приведены на рис. 14.2.1. Различным распределениям перескоков соответствуют различные типы деформации решётки.

14.2.1. Легирование квазидвумерной системы. Посмотрим теперь, что произойдёт при допировании (легировании) двумерной решётки магнитных моментов. Будем считать, что обменный интеграл $A < 0$ (см. (15.2.14)). Пусть сверху и снизу от выбранного нами слоя находятся ещё слои. Предположим, что ближайшие слои, не изменяя двумерного характера выбранного слоя, обладают акцепторными свойствами. Тогда удаление электрона из какого-либо узла рассматриваемой двумерной решётки в соседний слой (резервуар допантов) приводит, с одной стороны, к локальной деформации исходной решётки и увеличению расстояния между узлом и окружающими атомами в результате ослабления сил связи и, как следствие, выключению такого узла из процесса димеризации (рис. 14.2.1, *г*), а, с другой стороны, вызывает в решётке сильные квантовые спиновые флуктуации.

При удалении электрона из одного из узлов элементарной ячейки базисной решётки образуется заряженная вакансия с нулевым спином, нарушающая антиферромагнитное упорядочение в ближайшем окружении (рис. 14.2.2, *а*). Пусть электрон удалён с центрального узла *5*. Тогда ближайшими соседями атома *2* становятся атомы *4* и *6*, име-

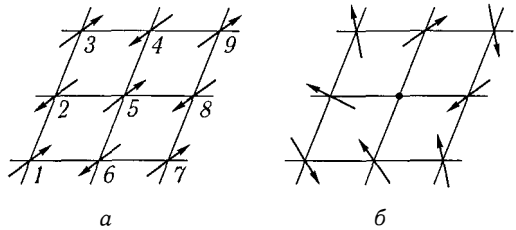


Рис. 14.2.2. Возникновение вакансии спина и непараллельности соседних спинов при разрушении антиферромагнитного порядка

ющие одинаковую с атомом *2* ориентацию спинов. Поскольку обменный интеграл J отрицателен, то параллельная ориентация спинов не выгодна. В результате на спин атома *2* начинают действовать силы, стремящиеся изменить ориентацию спина атома *2* на противоположную. Но изменение ориентации спина атома *2* увеличивает энергию его взаимодействия со спинами атомов *1* и *3*. В результате спин атома *2* повернётся на некоторый угол, соответствующий минимуму общей энергии обменного взаимодействия с ближайшими соседями. Это так называемый механизм фрустрации. В результате фрустрации все атомы, окружающие дефект, изменяют ориентацию спинов, нарушая антиферромагнитное упорядочение (см. рис. 14.2.2, *б*).

Квантовые *фрустрации* в ориентации спина на соседних узлах приводят, с одной стороны, к разупорядочению антиферромагнитного порядка внутри элементарной ячейки, а, с другой стороны, к возникновению среднего магнитного момента у разупорядоченной области в направлении, перпендикулярном плоскости решётки, из-за отклонения спинов соседних с вакансией атомов от базисной плоскости.

Так как отклонения спинов соседних с вакансией атомов от базисной плоскости имеют случайный характер, то знаки отклонения магнитных моментов у различных разупорядоченных областей в обе стороны равновероятны. Поэтому результирующий магнитный момент легированной решётки равен нулю.

Состояние системы с развитыми спиновыми флуктуациями часто называют *квантовой спиновой жидкостью*. Область с нарушенным спиновым упорядочением, окружающую дефект, можно рассматривать как *топологический магнитный вихрь*, так как никакой непрерывной деформацией спинов невозможно привести разупорядоченную область при наличии дефекта в упорядоченное антиферромагнитное состояние. Характерный размер топологических вихрей порядка расстояния между ними. При концентрации дефектов $\approx 10^{14}$ см$^{-2}$ он составляет приблизительно 1 нм. Поскольку каждый вихрь несёт определённый магнитный поток, в решётке возникает отличный от нуля эффективный векторный потенциал $\mathbf{A}(\mathbf{r})$, направленный в плоскости двумерного кристалла.

Таким образом, при удалении электрона с одного из узлов двумерной решётки в решётке образуется «дефект» (вортексон — см. гл. 20), представляющий собой положительно заряженную дырку с зарядом +e и нулевым спином, расположенную в центре магнитного топологического вихря. В результате перескоков электронов с соседних узлов на положительно заряженный ион вортексон может перемещаться в решётке, перенося заряд +e и магнитный поток Φ, равный циркуляции векторного потенциала $\mathbf{A} = \mathrm{rot}\,\mathbf{B}$ вокруг вихря:

$$\Phi = \iint\limits_S \mathbf{B}\,dS = \iint\limits_S \mathrm{rot}\,\mathbf{A}\,dS = \oint \mathbf{A}\,dl. \qquad (14.2.1)$$

Наличие вихрей с особой точкой в центре приводит к тому, что двумерная система становится многосвязной. *Именно с многосвязностью связано существование возбуждений с промежуточной статистикой в двумерной системе.* Векторный потенциал вызывает дополнительное изменение фазы волновой функции носителей тока при их движении в решётке.

Пусть вначале система будет односвязной, и векторный потенциал $\mathbf{A}$ равен нулю. Рассмотрим частицу *2*, которая проходит половину замкнутой кривой вокруг частицы *1* и переходит в точку *a* (рис. 14.2.3). Если затем пару частиц транслировать вправо на период решётки, то такая операция эквивалентна перестановке частиц местами. При этом, если частица бозон, то её волновая функция не изменится, что эквивалентно умножению её на фазовый множитель $\exp(i\alpha) = 1$. Отсюда следует, что для бозона $\alpha = 0, 2\pi$, и т. д. или в общем виде $\alpha = 2n\pi$, где $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$, т. е. α равняется чётному числу π. Пусть n и $\alpha = 0$. Тогда бозон можно классифицировать как частицу с $\alpha = 0$.

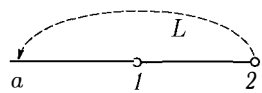


Рис. 14.2.3. Пояснение к изменению фазы волновой функции

Если же частица — фермион, то при замене частиц местами фазовый множитель волновой функции $\exp(i\alpha) = -1$, т. е. $\alpha = \pi, 3\pi, 5\pi$ и т. д. или $\alpha = (2n+1)\pi$ (нечётному числу π). Так что фермион можно классифицировать как частицу с $\alpha = \pi$. Других возможностей здесь нет.

Вернёмся теперь к многосвязной двумерной системе, в которой существует некоторый отличный от нуля векторный потенциал. Тогда при перемещении частицы *2* в точку *a* фаза волновой функции изменится дополнительно на величину α', равную разности фаз между точками *2* и *a* в поле векторного потенциала $\mathbf{A}$. Зависящая от координат составляющая фазы $\vartheta = \omega t - \mathbf{kr}$ волновой функции частиц

$$\alpha' = -\mathbf{kr} = -\frac{1}{\hbar}\,\mathbf{p}^*\mathbf{r}, \qquad (14.2.2)$$

где $\mathbf{p}^* = m\mathbf{v} + e\mathbf{A}/c$ — канонический импульс частицы. В поле вектроного потенциала $\mathbf{A}$ изменение фазы $d\alpha'$ при перемещении частицы на

расстояние dl равно

$$d\alpha' = -\frac{1}{\hbar}\frac{e}{c}\mathbf{A}\,dl. \tag{14.2.3}$$

Таким образом, при перемещении частицы из точки *2* в точку *a* фаза дополнительно изменится на величину

$$\alpha' = -\frac{1}{\hbar}\frac{e}{c}\int\limits_L \mathbf{A}\,dl. \tag{14.2.4}$$

Это означает, что суммарное изменение фазы $\alpha^* = \alpha' + \alpha$ волновой функции при перестановке частиц, в этом случае может иметь любые значения между нулём и π.

Частицы, у которых фаза α^* изменяется в пределах $0 < \alpha^* < \pi$ получили название *анионов*. Для $\alpha^* = \pi/2$, что отвечает точной середине между фермионом и бозоном, частица получила название *семион* (полуфермион).

14.2.2. Преобразование статистики бозонов в поле векторного потенциала вихря. В поле векторного потенциала вихря статистика частиц изменяется. Пояснить эффект преобразования статистики бозонов можно следующим образом. Рассмотрим систему двух одинаковых заряженных частиц массой m, совершающих вращательное движение в плоскости кристалла вокруг центра вихря. Для простоты не будем учитывать кулоновское отталкивание частиц. В этом случае энергетические уровни каждой частицы совпадают с энергетическими уровнями системы двух частиц.

Положение каждой частицы в цилиндрической системе координат задаётся вектором $\mathbf{r}$ и углом φ (φ — угол между проекцией $\mathbf{r}$ на плоскость xy и осью x). Рассмотрим вначале движение частиц в отсутствие вихря, когда векторный потенциал $\mathbf{A} = 0$. Воспользуемся квазиклассической моделью Бора. В этой модели стационарные орбиты определяются условием, что на длине окружности укладывается целое число длин волн де Бройля λ, $2\pi r = n\lambda$, n — целые числа. Так как $\lambda = 2\pi/k$ ($\mathbf{k}$ — волновой вектор), а импульс частицы равен $|\mathbf{p}^*| = \hbar|\mathbf{k}| = \hbar(2\pi/\lambda) = \hbar n/r$, находим

$$|\mathbf{p}^*|\,|\mathbf{r}| = n\hbar. \tag{14.2.5}$$

В это выражение входит канонический импульс частицы

$$\mathbf{p}^* = \mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A}, \tag{14.2.6}$$

где $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ — кинетический импульс частицы, $\mathbf{v}$ — её скорость. Собственные значения энергии системы с учётом формулы (14.2.5) при $\mathbf{A} = 0$ ($p^* = p$) имеют вид

$$E_n = \frac{p^2}{4\mu} = \frac{\hbar^2 n^2}{2I}, \tag{14.2.7}$$

где $\mathbf{p}^2/(4\mu)$ — кинетическая энергия частицы, $\mu = m/2$ — приведённая масса частиц, I — момент инерции частицы:

$$I = 2\mu r^2. \tag{14.2.8}$$

При заданном n уровни двукратно вырождены. Запишем волновую функцию системы $\psi(\varphi) \sim \exp(in\varphi)$.

Пусть частицы являются бозонами. При перестановке бозонов волновая функция системы не изменяется, так что $\psi(\varphi) = \psi(\varphi + \pi)$. Из этого условия следует, что для бозонов $\exp(in\pi) = 1$, т.е. $n\pi = 0, 2\pi, 4\pi, \ldots$ и $n = 0, 2, 4, \ldots$ — чётные числа и энергия в основном состоянии равна нулю. Пусть теперь эти же частицы находятся в поле векторного потенциала $\mathbf{A}$. Тогда условие квантования импульса (14.2.5) примет вид

$$\left|\mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A}\right| |\mathbf{r}| = n\hbar. \tag{14.2.9}$$

Кинетическая энергия системы

$$E_n = \frac{\mathbf{p}^2}{4\mu} = \frac{1}{4\mu}\left(\mathbf{p}^* - \frac{e}{c}A\right)^2 = \frac{1}{4\mu}\left(\frac{n\hbar}{r} - \frac{e}{c}A\right)^2. \tag{14.2.10}$$

Циркуляция векторного потенциала по окружности радиуса r равна

$$\oint \mathbf{A}\,dl = 2\pi r\mathbf{A}. \tag{14.2.11}$$

По теореме Гаусса циркуляция вектора по замкнутой кривой равна потоку rot этого вектора через ограниченную кривой площадь:

$$\oint \mathbf{A}\,dl = \int\int \operatorname{rot}\mathbf{A}\,ds = \int\int \mathbf{B}\,ds = \Phi, \tag{14.2.12}$$

так как $\operatorname{rot}\mathbf{A} = \mathbf{B}$. Таким образом, $2\pi r\mathbf{A} = \Phi$. Подставляя в (14.2.10) значение A и используя (14.2.8), находим

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2I}\left(n - \frac{e\Phi}{2\pi\hbar c}\right)^2 = \frac{\hbar^2}{2I}\left(n - \frac{\Phi}{\Phi_0}\right)^2, \tag{14.2.13}$$

где $\Phi_0 = 2\pi\hbar c/e = hc/e$ (СГС) или $\Phi_0 = 2\pi\hbar/e = h/e$ (Си) квант потока, создаваемого электроном, движущимся по окружности. В сверхпроводниках заряд куперовской пары равен $2e$, так что квант потока в два раза меньше: $\Phi_0 = h/(2e) = 2{,}068 \cdot 10^{-15}$ Вб.

Из (14.2.13) следует, что если при $\mathbf{A} = 0$ энергия бозонов могла принимать только значения кратные n^2 и равнялась нулю при $n = 0$, то при наличии векторного потенциала, определяющего величину Φ (см. (14.2.12)) энергия может принимать любые промежуточные значения.

Для фермионов n — нечётное число, так что при $\mathbf{A} = 0$ энергия фермионов в основном состоянии отлична от нуля. При $\mathbf{A} \neq 0$ энергия фермионов, так же как и бозонов, перестаёт быть кратной n^2.

Эффект преобразования статистики можно пояснить и более формально. Рассмотрим систему из двух заряженных частиц с моментом инерции I, находящихся в базисной плоскости. Гамильтониан системы, собственные функции и собственные значения энергии равны

$$\widehat{H} = \frac{\hbar^2}{2I}\left(-i\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)^2, \tag{14.2.14}$$

$$\psi_n(\varphi) = \frac{I\exp(in\varphi)}{\pi\sqrt{2}}, \tag{14.2.15}$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{2I}. \tag{14.2.16}$$

Положение частицы в цилиндрической системе координат определяется радиус-вектором $\mathbf{r}$ и углом φ. Пусть частицы являются бозонами. При перестановке бозонов $\psi(\varphi) = \psi(\varphi + \pi)$, так как множитель $\exp(in\pi)$ должен равняться единице: $\exp(in\pi) = 1$. Этому условию удовлетворяют только чётные значения $n = 0, 2, 4, \ldots$ Энергия E_0 в основном состоянии равна нулю.

В поле вихря гамильтониан бозонов имеет вид

$$\widehat{H} = \frac{\hbar^2}{2I}\left(-i\frac{\partial}{\partial\varphi} + \frac{\alpha}{\pi}\right)^2. \tag{14.2.17}$$

Собственные значения энергии одной частицы

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2I}\left(n + \frac{\alpha}{\pi}\right)^2, \tag{14.2.18}$$

а волновая функция

$$\psi_n(\varphi) = \frac{I}{\pi\sqrt{2}}\exp\left[i\left(n + \frac{\alpha}{\pi}\right)\varphi\right]. \tag{14.2.19}$$

Величина α изменяется от 0 до π. Если $\alpha = 0$, число n — чётное и волновая функция при перестановке частиц сохраняет знак (частицы — бозоны). Если же $\alpha = \pi$, числа $n + 1$ нечётны (так как n чётно) и волновая функция при перестановке изменяет знак

$$\psi(\varphi) = -\psi(\varphi + \pi). \tag{14.2.20}$$

Такие частицы, по определению, являются фермионами. При $\alpha = \pi/2$ частица будет *семионом* (полуфермионом).

Как уже указывалось, дефекты возникают в результате допирования. Возникающая неколлинеарность спинов при допировании означает появление корреляций между следующими ближайшими соседями, т. е. диагональных корреляций внутри элементарной ячейки. При этом дефицит электронов в базовом слое жёстко связан с числом топологических дефектов спиновой структуры.

В результате допирования в базовом слое возникает система положительно заряженных безспиновых центров и система спиновых

вихрей, каждый из которых не имеет заряда, но имеет отличный от нуля спин. Спин S_b вихря, несущего магнитный поток Φ, определяется величиной его *топологического заряда* ν,

$$\nu = \frac{\zeta\Phi}{\Phi_0}, \tag{14.2.21}$$

где ζ — степень вырождения. При $\zeta = 1$ топологический заряд вихря равен 1. Спин вихря

$$S_b = \frac{\zeta}{2}\left(\frac{\Phi}{\Phi_0}\right)^2. \tag{14.2.22}$$

Если магнитный поток вихря $\Phi = \Phi_0$ и $\zeta = 1$, то спин вихря равен $1/2$. Поэтому систему возбуждений можно разделить на систему *холонов* (квазичастиц с зарядом $+e$ и спином $S = 0$) и систему *спинонов* (квазичастиц с зарядом равным нулю и спином $S = 1/2$). В такой терминологии вортексон можно представить как связанное состояние двух элементарных возбуждений: холона и спинона. Статистика холонов определяется величиной изменения фазы α/π (или Φ/Φ_0) волновой функции этой системы при перестановке двух квазичастиц. При $\alpha/\pi = 0$ частицы могут быть или бозонами или фермионами, т. е. соответствовать своей начальной статистике. Поэтому при малых α/π статистика спинонов (как элементарных возбуждений спиновых волн) близка к бозонной, в то время как статистика холонов в этом пределе (как обычных дырок или электронов) близка к статистике фермионов. В противоположном пределе $\alpha/\pi \to 1$ ситуация изменяется на обратную: спиноны становятся квазифермионами, холоны — квазибозонами. При $\alpha/\pi = 1/2$ статистики холонов и спинонов совпадают. Холоны и спиноны становятся анионами (полуфермионами, полубозонами). Соответственно их связанное состояние («дырка») является полуфермионом.

Промежуточная статистика даёт (см. (14.2.16)), конечную кинетическую энергию в основном состоянии и ненулевую угловую скорость частиц. Кинетическая энергия семионов ($\alpha/\pi = 1/2$) в основном состоянии совпадает с энергией $\hbar\omega_c/2$(ω_c — циклотронная частота) первого уровня Ландау при квантовании электронов во внешнем магнитном поле B.

Эффективная масса семионов определяется энергией связи магнитных моментов в двумерной решётке

$$m^* \approx \frac{k_\mathrm{B}T}{A}, \tag{14.2.23}$$

где A — обменный *интеграл*. Полуфермионный характер квазичастиц проявляется двояко. Это, отчасти, бозе-коллектив частиц в том смысле, что из-за отсутствия энергии Ферми нет возбуждений типа «частица-античастица», возникающих в чисто ферми-системах при перенесении частиц из заполненных состояний с энергией $E < E_\mathrm{F}$ на свободные с энергией $E > E_\mathrm{F}$. С другой стороны, при локальном увеличении где-

либо плотности частиц, семионы будут переходить из области повышенной плотности в область более низкой, стремясь реализовать однородное распределение. Такое перетекание, возникающее вследствие «половинки» от обменного фермионного давления, является следствием принципа Паули и означает существование коллективных возбуждений с линейным законом дисперсии, как у звуковых волн. Такие возбуждения получили название *голстоуны*.

§ 14.3. Термодинамика анионных систем

Изменение в поведении термодинамических характеристик системы частиц с промежуточной статистикой по сравнению со стандартными случаями проще всего проследить на примере рассмотренной выше модели двух частиц, находящихся в поле вихря. Статистическая сумма в этом случае равна

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{(n+\alpha/2\pi)^2}{T}\right] = (\pi T)^{1/2}\theta_3(\alpha/2\pi;\pi T), \qquad (14.3.1)$$

где T — нормированная на $\hbar^2/(2I)$ температура, I — момент инерции системы двух частиц (см. (14.2.8)), θ_3 — тэта-функция. Значение $\alpha/2\pi = 0$ соответствует статистике Бозе, $\alpha/(2\pi) = 1/2$ — статистике Ферми, $\alpha/(2\pi) = 1/4$ — полуфермионам.

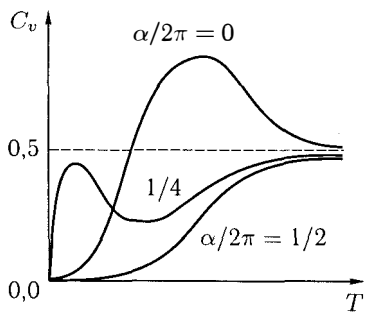


Рис. 14.3.1. Зависимость теплоёмкости от температуры для трёх значений статистического параметра $\alpha/2\pi$

Зависимость теплоёмкости C_v системы от температуры представлена на рис. 14.3.1. В области высоких температур при $0 < \alpha/\pi < 1/2$ теплоёмкость C_v стремится к классическому значению $1/2$ сверху. При $1/2 < \alpha/\pi < 1$ — к значению $1/2$ снизу. Интересно отметить, что на кривой $C_v(T)$ для семионов имеется максимум. Обратим внимание, что в выражении (14.3.1) $\pi/\alpha = \zeta$, где $\zeta = 1, 2, 3, \ldots$ — степень вырождения энергии системы. Для бозонов $\zeta = \infty$, для фермионов $\zeta = 1$.

Топологический заряд ν вихря, магнитный поток Φ вихря и спин S_b вихря связаны соотношениями (14.2.21) и (14.2.22).

При топологическом заряде вихря $\nu = 1$ спин $S_b = 1/(2\zeta)$. При $\zeta = 1$ для системы фермионов $S_b = 1/2$. При $\zeta = \infty$ для системы бозонов $S_b = 0$. Для семионов $\zeta = 2$ и спин вихря $S_b = 1/4$.

§ 14.4. Физические эффекты, обусловленные частицами с промежуточной статистикой

Интерес к квазичастицам с промежуточной статистикой связан, прежде всего, с тем, что спаривание анионов с противоположными спинами с образованием молекулярной бозонной фазы может приводить к высокотемпературной сверхпроводимости, поскольку известные высокотемпературные сверхпроводники являются квазидвумерными системами с антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов атомов в слоях и могут быть диэлектриками или металлами в основном состоянии.

Предполагается, что анионная сверхпроводимость в таких системах может возникать при критической температуре $T_c = N/(m^*\zeta)$, где N — концентрация анионов, m^* — их эффективная масса, $\zeta = 2$ — степень вырождения основного состояния анионов.

Предполагается также, что конденсат холон-спинонных состояний может испытывать ряд необычных фазовых переходов, зависящих от величины внешнего магнитного поля. Кроме того, может быть необычная зависимость электрического сопротивления таких систем от температуры во внешнем магнитном поле.

Существование нескольких фаз, разделённых на энергетической шкале локальными минимумами энергии, которые отделены от основного состояния различными энергетическими барьерами, должно проявиться в эффекте долговременной релаксации магнитного момента системы после выведения её из состояния равновесия путём облучения или помещения во внешнее магнитное поле.

Образование конденсата должно приводить к необычной температурной зависимости холловского сопротивления. При температурах выше температуры T_c перехода в сверхпроводящее состояние поперечное магнитосопротивление исчезает. При температурах ниже T_c холловское сопротивление ρ_{xy} и сопротивление ρ_{xx} должны подчиняться одному и тому же термоактивационному закону ρ_{xx}, $\rho_{xy} \sim \exp(-T_0/T)$, где T_0 — некоторая постоянная.

Глава 15

МАГНОНЫ

§ 15.1. О природе магнетизма

Магноны — это элементарные возбуждения в системе упорядоченных магнитных моментов. Магнитные моменты связаны между собой обменным и диполь-дипольным взаимодействием. Поэтому любое нарушение магнитного порядка, т. е. возникновение флуктуации намагниченности, не локализуется, а распространяется в системе магнитных моментов в виде волны намагниченности. Такие волны получили название *спиновых волн*, а квазичастицы, соответствующие квантам энергии спиновых волн — магнонов.

Магноны по отношению к спиновым колебаниям играют такую же роль как фононы по отношению к колебаниям кристаллической решётки. Энергия и импульс магнонов определяются частотой и волновым вектором соответствующей спиновой волны. Поскольку спиновые волны можно рассматривать в качестве классического колебательного процесса в системе взаимодействующих частиц, соответствующие им квазичастицы — магноны должны иметь целочисленный спин и подчиняться статистике Бозе–Эйнштейна, т. е. являться бозонами. Это связано с тем, что классическое рассмотрение любых волн возможно лишь при условии, что плотность энергии волны существенно превышает энергию одного кванта. Таким образом, классическому колебательному процессу всегда должно соответствовать многоквантовое состояние с определённым волновым вектором, т. е. состояние с большим числом одинаковых квазичастиц, что возможно только для бозонов.

Магнитные свойства вещества формируются взаимодействующими между собой магнитными моментами ядер, спиновыми и орбитальными магнитными моментами электронов атомов или ионов, а у металлов — ещё коллективизированными электронами внешних оболочек. В общем случае это настолько сложная система, что точное корректное описание её практически невозможно. Аналитические решения возможны для отдельных, упрощённых моделей.

Рассмотрим вначале ситуацию в самом общем виде. Магнитные моменты ядер приблизительно в m_p/m_0 (m_p, m_0 — массы протона и электрона, соответственно) раз меньше магнитного момента электрона. Поэтому их влиянием на магнитные колебания в магнитоупорядоченных

средах можно пренебречь. Спиновые и орбитальные магнитные моменты электронов каждой целиком заполненной внутренней оболочки равны нулю. Поэтому полностью заполненные электронные оболочки, в первом приближении, не обладают магнитными моментами. Электроны внешних не заполненных оболочек, участвующих в формировании химических связей между атомами, также образуют, как правило, заполненные молекулярные орбитали, не имеющие магнитных моментов. Коллективизированные электроны в металлах играют существенную роль в формировании средней (усреднённой по объёму) намагниченности, а, при определённых условиях, могут изменять среднюю величину магнитного момента внутренних незаполненных оболочек атомов в результате кондо-рассеяния (см. гл. 8). Поэтому магнитные моменты атомов или ионов создаются, в основном, электронами внутренних незаполненных $3d$-, $4d$-, $5d$-, и $4f$-оболочек.

У отдельно взятых атомов магнитные моменты являются векторной суммой спиновых и орбитальных моментов их электронов. Здесь возникает вопрос, можно ли рассматривать суммарные магнитные моменты атомов или ионов как структурные единицы магнитных решёток? Или же их магнитные свойства формируются непосредственно спиновыми и орбитальными магнитными моментами электронов незаполненных оболочек? Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо оценить силы, действующие между спиновыми и орбитальными магнитными моментами электронов. Если силы взаимодействия между спиновыми и орбитальными моментами внутри атома существенно превышают силы межатомного магнитного взаимодействия, то магнитные моменты атомов можно рассматривать как структурные единицы, определяющие магнитные свойства кристалла в целом. Если же силы взаимодействия, например, между спиновыми моментами электронов соседних атомов превышают силы спин-орбитальной связи и силы взаимодействия между орбитальными магнитными моментами внутри атома, то магнитные моменты атомов нельзя рассматривать как структурные единицы магнитных материалов. В этом случае магнитный порядок устанавливается в результате прямого взаимодействия наиболее сильно связанных магнитных моментов электронов незаполненных оболочек.

Важную роль, также, играет энергия теплового движения атомов в решётке. Кроме того, возникают трудности при рассмотрении орбитальных и спиновых магнитных моментов электронов и атомов как классических векторов. У классических векторов определены все три составляющие и максимально возможные значения их проекций на любую ось равны абсолютной величине самих векторов. У векторов орбитальных и спиновых магнитных моментов определены только их абсолютные величины и значения проекции на одно выделенное направление, например направление внешнего магнитного поля. Причём величина этой проекции всегда меньше величины самих векторов. Например, модуль вектора орбитального магнитного момента электрона $|\mathbf{m}_l| = \mu_\mathrm{B}\sqrt{l(l+1)}$ (l — орбитальное квантовое число равное

$0, 1, 2, \ldots$), а его проекция m_H на направление магнитного поля $\mathbf{H}$ равна $m_H = m\mu_\mathrm{B}$, где $m = l, l-1, \ldots, 0, \ldots, -(l-1), -l$ (см. § 2.1). Это означает, что вектор $\mathbf{m}_l$ не может быть ориентирован по направлению магнитного поля.

Магнитный момент отдельного атома. Величина суммарного магнитного момента отдельного атома $\mathbf{M}$ определяется как векторная сумма спиновых и орбитальных магнитных моментов электронов, связанных спин-орбитальным взаимодействием. При этом возможны два способа сложения магнитных моментов, связанных с отдельными электронами:

а) для каждого электрона складываются его *спиновый* $\mathbf{m}_s$ и *орбитальный* $\mathbf{m}_l$ *магнитные моменты*, а затем суммируются моменты отдельных электронов $\mathbf{m}_s + \mathbf{m}_l$, образуя общий магнитный момент $\mathbf{M}$ атома;

б) отдельно складываются орбитальные моменты всех электронов, образуя суммарный орбитальный магнитный момент атома $\mathbf{M}_L$, и отдельно складываются спиновые моменты, образуя общий спиновый момент атома $\mathbf{M}_S$. Общий магнитный момент атома $\mathbf{M}$ получается в результате сложения этих суммарных моментов.

Аналогично складываются механические моменты электрона $\mathbf{p}_s$ и $\mathbf{p}_l$. Для каждого электрона имеем

$$|\mathbf{p}_l| = \hbar\sqrt{l(l+1)}, \quad (l = 0, 1, 2\ldots), \tag{15.1.1}$$

$$|\mathbf{p}_S| = \hbar\sqrt{S(S+1)}, \quad (S = 1/2). \tag{15.1.2}$$

Магнитные моменты

$$|\mathbf{m}_l| = g_l\mu_\mathrm{B}\sqrt{l(l+1)} = \mu_\mathrm{B}\sqrt{l(l+1)}, \tag{15.1.3}$$

$$|\mathbf{m}_S| = g_S\mu_\mathrm{B}\sqrt{S(S+1)} = 2\mu_\mathrm{B}\sqrt{S(S+1)}. \tag{15.1.4}$$

Здесь g_l и g_S — гиромагнитные отношения, равные 1 для орбитального и 2 для спинового моментов.

Удобнее складывать отдельно спиновые и орбитальные моменты, так что суммарные *механический и магнитный моменты атома*

$$\mathbf{P}_J = \sum_n \mathbf{p}_{\mathrm{l}n} + \sum_n \mathbf{p}_{sn} = \mathbf{P}_L + \mathbf{P}_S, \tag{15.1.5}$$

$$\mathbf{M} = \sum_n \mathbf{m}_{\mathrm{l}n} + \sum_n \mathbf{m}_{sn} = \mathbf{M}_L + \mathbf{M}_S. \tag{15.1.6}$$

Заметим, что в результате спин-орбитального взаимодействия у отдельного атома, орбитальный и спиновый магнитные моменты каждого электрона направлены в одну и ту же сторону под минимально возможным углом, что соответствует минимальной энергии взаимодействия.

Суммарные орбитальные $\mathbf{P}_L$ и спиновые $\mathbf{P}_S$ моменты электронов в атоме и его полные $\mathbf{P}_J$ моменты также квантуются как и моменты

отдельных электронов. Обозначим через L, S и J квантовые числа, характеризующие моменты $\mathbf{P}_L$, $\mathbf{P}_S$ и $\mathbf{P}_J$. Тогда для N электронов

$$|\mathbf{P}_L| = \hbar\sqrt{L(L+1)}, \tag{15.1.7}$$

$$|\mathbf{P}_S| = \hbar\sqrt{S(S+1)}; \tag{15.1.8}$$

$$S = 0, 1, 2, \ldots, \frac{N}{2} \quad \text{при чётном } N,$$

$$S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \ldots, \frac{N}{2} \quad \text{при нечётном } N.$$

и полный момент

$$|\mathbf{P}_J| = \hbar\sqrt{J(J+1)} \quad (J = L+S, L+S-1, \ldots, |L-S|). \tag{15.1.9}$$

Соответствующие им *орбитальный и спиновый магнитные моменты атома* равны

$$|\mathbf{M}_L| = g_L\mu_\text{B}\sqrt{L(L+1)} = \mu_\text{B}\sqrt{L(L+1)}, \tag{15.1.10}$$

$$|\mathbf{M}_S| = g_S\mu_\text{B}\sqrt{S(S+1)} = 2\mu_\text{B}\sqrt{S(S+1)}. \tag{15.1.11}$$

а их проекции на некоторое направление (например, направление магнитного поля) $M_{LH} = g_L\mu_\text{B}L_m$, где $-L \leqslant L_m \leqslant L$, $M_{SH} = g_S\mu_\text{B}S_m$, где $-S \leqslant S_m \leqslant S$. Здесь L_m и S_m — магнитные квантовые числа.

Так как орбитальные моменты могут иметь различную ориентацию в пространстве, максимальное значение L равно сумме квантовых чисел неспаренных электронов, минимальное — нулю или минимальному значению модуля алгебраической суммы чисел l. Например, для двух электронов с $l_1 = 3$ и $l_2 = 1$ L может принимать значения от минимального $|l_1 - l_2| = 2$ до максимального $|l_1 + l_2| = 4$ и все промежуточные, отличающиеся на 1: $L = 2, 3, 4$.

Спиновое квантовое число электрона равно $S = 1/2$. Отсюда максимальное значение суммарного спинового числа $S_\text{max} = N/2$. $S_\text{min} = 1/2$ для нечётного числа электронов и $S_\text{min} = 0$ для чётного числа электронов. Например, для трёх электронов $S_\text{max} = 3/2$, $S_\text{min} = 1/2$ и $S = 3/2, 1/2$. Для четырёх электронов $S_\text{max} = 2$, $S_\text{min} = 0$, $S = 2, 1, 0$. Суммарное квантовое число J определяет механический момент, получающийся при сложении спинового $\mathbf{P}_S$ и орбитального $\mathbf{P}_L$ моментов атома. Максимальное значение $J_\text{max} = L + S$, минимальное $J_\text{min} = |L - S|$. Промежуточные значения отличаются от предельных на единицу. J может быть целым или полуцелым в зависимости от значения S. Например, для $L = 2$ и $S = 1/2$, $J = 3/2$ и $5/3$; для $L = 2$ и $S = 1$, $J = 3, 2, 1$.

При вычислении магнитного момента атома необходимо учесть, что спиновые и орбитальные магнитные моменты не одинаково связаны с соответствующими механическими моментами. Для спинового момента отношение магнитного момента к механическому вдвое

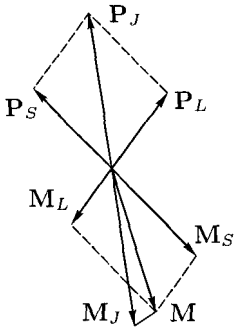


Рис. 15.1.1. Механический $\mathbf{P}_J$ и магнитный $\mathbf{M}$ моменты атома, складывающиеся из спинового и орбитального механических ($\mathbf{P}_S$ и $\mathbf{P}_L$) и магнитных ($\mathbf{M}_S$ и $\mathbf{M}_L$) моментов

больше по сравнению с орбитальным (значения g-фактора равны 2 и 1, соответственно). Это приводит к тому, что суммарный магнитный момент атома $\mathbf{M}$ находится под углом к его механическому моменту $\mathbf{P}_J$ (рис. 15.1.1).

Наличие у атома механического момента, с классической точки зрения, означает вращение вокруг оси, параллельной вектору $\mathbf{P}_J$. Так как вектор магнитного момента атома $\mathbf{M}$ не совпадает по направлению с вектором $\mathbf{P}_J$, то в результате прецессии вектора $\mathbf{M}$ среднее значение составляющей вектора $\mathbf{M}$ в плоскости, перпендикулярной оси вращения (вектору $\mathbf{P}_J$), и, соответственно, средние значения всех составляющих векторов спиновых и орбитальных магнитных моментов в этой плоскости равны нулю. Поэтому магнитный момент атома определяется не величиной вектора $\mathbf{M}$, а величиной его проекции $\mathbf{M}_J$ на ось вращения (направление вектора $\mathbf{P}_J$).

Вектор $\mathbf{M}_J$ представляет собой магнитный момент атома. Его величина

$$|\mathbf{M}_J| = |\mathbf{M}_L| \cos(\mathbf{P}_L\mathbf{P}_J) + |\mathbf{M}_S| \cos(\mathbf{P}_S\mathbf{P}_J), \tag{15.1.12}$$

где $\cos(\mathbf{P}_L\mathbf{P}_J)$ — косинус угла между векторами $\mathbf{P}_L$ и $\mathbf{P}_J$. Используя формулы (15.1.10), (15.1.11), получим

$$\cos(\mathbf{P}_L\mathbf{P}_J) = \frac{L(L+1) + J(J+1) - S(S+1)}{2[L(L+1)]^{1/2}[J(J+1)]^{1/2}}, \tag{15.1.13}$$

$$\cos(\mathbf{P}_S\mathbf{P}_J) = \frac{S(S+1) + J(J+1) - L(L+1)}{2[S(S+1)]^{1/2}[J(J+1)]^{1/2}}. \tag{15.1.14}$$

Отсюда

$$|\mathbf{M}|_J = \mu_\text{B}\left[1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}\right]\sqrt{J(J+1)} = \\ = g_J\mu_\text{B}[J(J+1)]^{1/2}, \tag{15.1.15}$$

где

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \tag{15.1.16}$$

Таким образом, $1 \leqslant g_J \leqslant 2$. В предельных случаях, для чисто орбитального момента ($S = 0$, $J = L$) величина $g_J = 1$, для чисто спинового ($L = 0$, $J = S$) — $g_J = 2$. В магнитном поле $\mathbf{H}$ вектор $\mathbf{M}_J$ прецессирует. Так как в общем случае g_J не целое число, то проекция вектора $\mathbf{M}_J$ на направление магнитного поля $\mathbf{H}$

$$\mathbf{M}_H = -m_J g_J \mu_\text{B}. \tag{15.1.17}$$

(m_J — магнитное квантовое число, принимающее значение $m_J = J$, $J-1, \ldots, 0, \ldots, -J$) измеряется в единицах $m_J\, g_J$ и не является целым кратным μ_{B}.

§ 15.2. Энергия магнитного взаимодействия

Между магнитными моментами существуют два основных типа взаимодействий: магнитное диполь-дипольное и электростатическое обменное взаимодействия. Оценим сначала величину энергии диполь-дипольного взаимодействия.

15.2.1. Магнитное диполь-дипольное взаимодействие. Энергия прямого взаимодействия двух магнитных диполей $\mathbf{m}_1$ и $\mathbf{m}_2$ на расстоянии $\mathbf{r}$ друг от друга записывается в виде

$$U = \frac{1}{3}\left[(\mathbf{m}_1\mathbf{m}_2) - 3(\mathbf{m}_1\mathbf{r})(\mathbf{m}_2\mathbf{r})\right]. \qquad (15.2.1)$$

Орбитальные и спиновые магнитные моменты электронов по порядку величины равны магнетону Бора $\mu_{\text{B}} = e\hbar/(2m_0) = 9{,}274 \times \times 10^{-24}$ Ам^2 (Си); $\mu_{\text{B}} = e\hbar/(2m_0c) = 0{,}9274 \cdot 10^{-20}$ эрг/Гс (СГС). Поэтому значение U, если не учитывать угловую зависимость, оказывается следующим:

$$U \approx \frac{\mu_{\text{B}}^2}{|\mathbf{r}|^3} \approx \frac{2\pi^2 m_0 e^2}{h^2}\left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2\left(\frac{a_0}{|\mathbf{r}|}\right)^3 \approx \mathrm{R}hc\frac{1}{137^2}\left(\frac{a_0}{|\mathbf{r}|}\right)^3, \qquad (15.2.2)$$

где $\dfrac{2\pi^2 m_0 e^4}{h^2}$ (СГС) $= \dfrac{m_0 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}$ (СИ) $= 13{,}6$ эВ — энергия ионизации основного состояния атома водорода (см. гл. 2, § 2.1), $\dfrac{e^2}{\hbar c}$ (СГС) $= \dfrac{e^2\mu_0\, c}{2h}$ (СИ) $= \alpha = 1/137$ — *постоянная тонкой структуры*, $a_0 = \hbar^2/m_0e^2$ (СГС) $= 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/m_0e^2$ (СИ) $= 0{,}053$ нм — боровский радиус (см. (2.1.10)), R — постоянная Ридберга. На расстояниях $r \approx a_0$ энергия диполь-дипольного взаимодействия менее 10^{-3} эВ, что соответствует температуре около 11 К.

Энергию внутриатомного диполь-дипольного, а также спин-орбитального взаимодействий можно оценить, рассматривая энергию магнитного момента во внутриатомном магнитном поле $\mathbf{H}_a$, создаваемом орбитальным движением электронов

$$U \approx -(\mathbf{H}_a\boldsymbol{\mu}_{\text{B}}) \approx -|\mathbf{H}_a|\,|\boldsymbol{\mu}_{\text{B}}|\,. \qquad (15.2.3)$$

Из экспериментальных данных следует, что $|\mathbf{H}_a|$ в атомах не превышают 10^5 [Э] $= 10$ [Тл]. Тогда $U \approx -10^5 \cdot 10^{-20}$–$10^{-15}$ [эрг] $= -10^{-22}$ [Дж].

Таким образом, энергия диполь-дипольного магнитного взаимодействия между орбитальными и между спиновыми магнитными момен-

тами и спиновыми и орбитальными магнитными моментами (энергия спин-орбитального взаимодействия) не превышает 1 мэВ или 11 К. Эта энергия ничтожна по сравнению с энергией электростатического взаимодействия электронов и ядер в атомах.

15.2.2. Обменное взаимодействие. Рассмотрим теперь физическую природу *обменного взаимодействия*. Природу обменного взаимодействия проще всего продемонстрировать на примере молекулы водорода. Молекула водорода состоит из двух положительно заряженных протонов и двух электронов. Ввиду большой массы ядер их можно приблизительно рассматривать как классические объекты и считать неподвижными. Обозначим их буквами a и b, а электроны цифрами *1* и *2*. Схематическое расположение ядер и электронов представлено на рис. 15.2.1. Гамильтониан полной энергии для молекулы водорода имеет вид

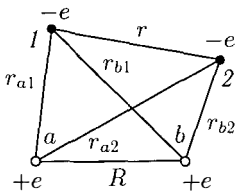


Рис. 15.2.1. Схематическое расположение ядер (a, b) и электронов (*1*, *2*) в атоме водорода

$$\widehat{H} = \frac{(-i\hbar\nabla_1)^2}{2m_e} + \frac{(-i\hbar\nabla_2)^2}{2m_e} - V, \qquad (15.2.4)$$

где $i\hbar\nabla_1$ и $i\hbar\nabla_2$ — операторы импульса электронов 1 и 2, $V = e^2/R + e^2/r - e^2/r_{a1} - e^2/r_{b1} - e^2/r_{a2} - e^2/r_{b2}$ — потенциальная энергия взаимодействия протонов и электронов. Уравнение Шрёдингера

$$\widehat{H}\Psi = E\Psi, \qquad (15.2.5)$$

где E — собственные значения энергии молекулы, можно переписать в виде

$$\left[\Delta_1 + \Delta_2 + \frac{2m_e(E - V)}{\hbar^2}\right]\psi = 0. \qquad (15.2.6)$$

Здесь

$$\Delta_1 = (\nabla_1)^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2},$$

$$\Delta_2 = (\nabla_2)^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}.$$

Волновая функция электронов $\psi = \psi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2) = \psi(q_1, q_2)$, где введены обозначения $q_1 = (x_1, y_1, z_1)$, $q_2 = (x_2, y_2, z_2)$. Уравнение (15.2.6) можно решить методом последовательных приближений.

В качестве нулевого приближения рассмотрим два невзаимодействующих атома водорода, т. е. будем считать $R = \infty$. При удалении протонов возможны два случая: вблизи протона a остаётся электрон 1, а вблизи протона b – 2, или, наоборот, вблизи протона a остаётся

электрон 2, а вблизи протона b – 1. В первом случае уравнение (15.2.6) распадается на два уравнения

$$\left[\Delta_1 + \frac{2m_e}{\hbar^2}\left(E_0 - \frac{e^2}{r_{a1}}\right)\right]\psi_a(q_1) = 0, \tag{15.2.7}$$

$$\left[\Delta_2 + \frac{2m_e}{\hbar^2}\left(E_0 - \frac{e^2}{r_{b2}}\right)\right]\psi_b(q_2) = 0. \tag{15.2.8}$$

E_0 — энергия основного состояния атома водорода.

Если рассматривать два удалённых атома как единую систему двух независимых друг от друга движущихся электронов, то её волновую функцию можно записать в виде $\psi_a(q_1)\psi_b(q_2)$, так как вероятность совпадения двух независимых событий является произведением их вероятностей, а энергию в виде $-2E_0$.

Во втором случае, очевидно, волновая функция будет $\psi_a(q_2)\psi_b(q_1)$, а общий вид волновой функции в виде линейной комбинации этих двух состояний

$$\psi_0(q_1, q_2) = \alpha\psi_a(q_1)\psi_b(q_2) + \beta\psi_a(q_2)\psi_b(q_1), \tag{15.2.9}$$

где α и β — некоторые постоянные коэффициенты. По условию нормировки

$$\int |\psi_a(q)|^2\, dq = \int |\psi_b(q)|^2\, dq = 1. \tag{15.2.10}$$

Будем считать, что функции, относящиеся к разным протонам, ортогональны:

$$\int \psi_a^*(q)\psi_b(q)\, dq = 0. \tag{15.2.11}$$

Вообще говоря, условие ортогональности означает, что волновые функции не перекрываются. Однако нас интересует ситуация, когда волновые функции перекрываются, в противном случае реализуется нулевое приближение. Поэтому, в первом приближении, будем считать, что перекрытие существует, но оно мало. Интеграл (15.2.11) мал, и его величиной можно пренебречь. Возникновение перекрытия волновых функций приводит к изменению энергии основного состояния атома водорода, так что энергия системы становится равной $2E_0 + E'$. Будем считать, что волновая функция (15.2.9) является решением уравнения Шрёдингера (15.2.6) для молекулы водорода. Подставляя (15.2.9) в (15.2.6) и учитывая соотношения (15.2.7), (15.2.8), имеем

$$\alpha\left(E' - \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{a2}}\right)\psi_a(q_1)\psi_b(q_2) +$$
$$+\beta\left(E' - \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{r_{a1}} + \frac{e^2}{r_{b2}}\right)\psi_a(q_2)\psi_b(q_1) = 0. \tag{15.2.12}$$

Умножим это уравнение сначала на $\psi_a^*(q_1)\psi_b^*(q_2)$ и проинтегрируем по координатам обоих электронов, учитывая условие нормиров-

ки (15.2.10). При интегрировании получаются выражения двух видов. Обозначим их C и A:

$$C = \frac{e^2}{R} + \int \left(\frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} \right) |\psi_a(q_1)|^2 |\psi_b(q_2)|^2 \, dq_1 \, dq_2, \qquad (15.2.13)$$

$$A = \int \left(\frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} \right) \psi_a^*(q_1)\psi_b(q_1)\psi_b^*(q_2)\psi_a(q_2) \, dq_1 \, dq_2. \qquad (15.2.14)$$

Обратим внимание, что в интеграл (15.2.13) входят произведения $e|\psi_a(q_1)|^2$ и $e|\psi_b(q_2)|^2$, выражающие плотности заряда электронов *1* и *2* в точках пространства q_1 и q_2, соответственно. Таким образом, интеграл C описывает обычную электростатическую энергию электронов и протонов в молекуле водорода и называется кулоновским интегралом.

Структура интеграла A указывает на то, что это также некоторая электростатическая энергия. В этот интеграл входит произведение волновых функций $\psi_a^*(q_1)\psi_b(q_1)$ и $\psi_b^*(q_2)\psi_a(q_2)$, определяющие вероятности того, что в точке пространства q_1, кроме электрона *1*, может находиться также электрон *2*, а в точке q_2 — кроме электрона *2* может находиться электрон *1*. Это произведение является следствием принципиальной неразличимости частиц в квантовой механике. Электроны в двух атомах при перекрытии их волновых функций могут меняться местами. Поэтому интеграл А получил название *обменного интеграла*, а связанная с ним энергия называется обменной энергией. В такой интерпретации выражения $e\psi_a^*(q_1)\psi_b(q_1)$ и $e\psi_b^*(q_2)\psi_a(q_2)$ определяют «обменную» плотность заряда.

При умножении уравнения (15.2.12) на $\psi_a^*(q_2)\psi_b^*(q_1)$ и интегрировании получаются аналогичные C и A выражения, в которых значки *1* и *2* меняются местами. Так как обозначения электронов цифрами *1* и *2* условны, эти выражения полностью тождественны полученным при умножении на $\psi_a^*(q_1)$, $\psi_b^*(q_2)$.

Интегралы C и A, в зависимости от распределения вероятностей $|\psi|^2$ и расстояния между протонами, могут иметь положительный или отрицательный знаки. Энергия взаимодействия электронов между собой положительна. Энергия взаимодействия электронов и ядер — отрицательна. Поэтому, чтобы обменный интеграл был положителен, в системе должны доминировать силы отталкивания. Для этого необходимо, чтобы амплитуды волновых функций электронов вблизи ядер имели возможно меньшую величину. Этому условию удовлетворяют волновые функции с большими орбитальными числами l. Соответствующая электронная оболочка может содержать несколько электронов, но не должна быть заполнена, чтобы суммарный спиновый магнитный момент не был равен нулю. Заметим, что в большинстве случаев в системе доминируют силы притяжения и величина A отрицательна.

Кулоновский интеграл $C < 0$, если энергия притяжения в молекуле преобладает над энергией отталкивания:

$$\left|\frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{a2}}\right| > \frac{e^2}{r}, \tag{15.2.15}$$

и модуль интеграла

$$\left|\int\left(\frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}}\right)|\psi_a(q_1)|^2|\psi_b(q_2)|^2\right| > \frac{e^2}{R}. \tag{15.2.16}$$

Используя обозначения A и C, в результате интегрирования мы получили

$$\alpha(E' - C) - \beta A = 0, \quad \alpha A - \beta(E' - C) = 0. \tag{15.2.17}$$

Решение этих уравнений возможно, если их определитель равен нулю:

$$\begin{vmatrix} E' - C & -A \\ A & -(E' - C) \end{vmatrix} = 0. \tag{15.2.18}$$

Отсюда получается $E' = C \pm A$, $\alpha = \pm\beta$ и решение уравнения Шрёдингера, в первом приближении, имеет вид

$$\psi_{\mathrm{I}}(q_1 q_2) = \alpha[\psi_a(q_1)\psi_b(q_2) + \psi_a(q_2)\psi_b(q_1)], \quad E_{\mathrm{I}} = 2E_0 + C + A, \tag{15.2.19}$$

$$\psi_{\mathrm{II}}(q_1 q_2) = \alpha[\psi_a(q_1)\psi_b(q_2) - \psi_a(q_2)\psi_b(q_1)], \quad E_{\mathrm{II}} = 2E_0 + C - A. \tag{15.2.20}$$

Таким образом, вырожденное основное состояние нулевого приближения распадается на два состояния с различной энергией.

Волновая функция первого состояния симметрична относительно перестановки координат электронов q_1 и q_2, второго — антисимметрична.

Учтём теперь спины атомов. Обозначим σ_1 и σ_2 спиновые координаты, различающиеся ориентацией в пространстве. Тогда полная волновая функция будет

$$\psi(q, \sigma) = \psi(q_1, q_2)\varphi(\sigma_1, \sigma_2), \tag{15.2.21}$$

так как волновые функции $\psi(q_1, q_2)$ и $\varphi(\sigma_1, \sigma_2)$ — независимы. Из принципа запрета Паули следует, что полная волновая функция системы электронов антисимметрична относительно перестановки координат двух частиц. Поэтому, если координатная часть волновой функции симметрична, спиновая должна быть антисимметричной, т. е. соответствовать состоянию с антипараллельными спинами и наоборот.

Таким образом, состояние, описываемое волновой функцией ψ_{I} с энергией E_{I} соответствует антипараллельной ориентации спинов, а состояние ψ_{II} с энергией E_{II} — параллельной ориентации спинов. Основным состоянием системы является состояние с минимально возможной энергией. Легко видеть, что если обменный интеграл $A > 0$, то реализуется состояние ψ_{II} с энергией $E_{\mathrm{II}} = 2E_0 + C - A$. Этому

состоянию соответствует параллельная ориентация спинов. Если же $A < 0$, то энергетически более выгодным оказывается состояние ψ_I с антипараллельной ориентацией спинов.

Структура обменного интеграла близка к структуре кулоновского. Это указывает на то, что обменная энергия по величине близка к энергии электростатического кулоновского взаимодействия (хотя и быстрее убывает при увеличении расстояния между спиновыми магнитными моментами электронов) и на много порядков превышает энергию магнитного диполь-диполльного взаимодействия.

§ 15.3. Магнитная структура атомов

Магнитные свойств атома определяются электронами внутренних незаполненных оболочек. При этом в состояниях, соответствующих различным значениям магнитного квантового числа m_l, находится по одному электрону, причём спины всех электронов, согласно правилу Хунда, ориентированы параллельно. (Точнее, проекции всех спинов на некоторое заданное направление имеют один и тот же знак.) Заполнение электронами сначала состояний с различными m_l соответствует минимуму энергии кулоновского взаимодействия, так как в этом случае электроны принадлежат разным орбиталям и находятся на максимальном расстоянии друг от друга. Выгодность же параллельной ориентации спинов электронов на разных орбиталях определяется тем, что при такой ориентации энергия системы с учётом обменного взаимодействия электронов уменьшается, так как обменный интеграл электронов на различных орбиталях $A > 0$. При заполнении электронами отдельных орбиталей на каждой орбитали электроны располагаются на максимальном удалении друг от друга, так что доминируют силы притяжении к ядру. В результате обменный интеграл $A < 0$ и спины пар ориентируются антипараллельно.

Заметим, что необходимым условием обменного взаимодействия является перекрытие волновых функций электронов, пусть даже слабое. Это условие для атомных орбиталей с заданным значением квантового числа n всегда выполняется и является, в частности, причиной гибридизации орбиталей.

Таким образом, энергия связи параллельно ориентированных спиновых магнитных моментов сравнима с энергией кулоновского взаимодействия и намного превышает энергию магнитного диполь-дипольного взаимодействия, в частности, спин-орбитального взаимодействия.

Суммарный спиновый магнитный момент атома определяется формулой (15.1.11). В классической интерпретации это соответствует суммированию проекций прецессирующих с разными фазами спиновых магнитных моментов электронов (15.1.4) на ось квантования, например направление магнитного поля. Ориентация в атоме орбитальных магнитных моментов определяется пространственной структурой атомных орбиталей и их взаимной ориентацией. Поэтому орбитальные

магнитные моменты электронов на различных орбиталях ориентированы относительно вектора $\mathbf{M}_S$ под разными углами. Так как энергия спин-орбитального взаимодействия мала по сравнению с кулоновской энергией, определяющей структуру атомных оболочек, и обменной энергией, определяющей упорядочение спиновых магнитных моментов электронов, она не может привести к изменению взаимной ориентации орбитального $\mathbf{M}_L$ и спинового $\mathbf{M}_S$ магнитных моментов (см. (15.1.10), (15.1.11)).

15.3.1. Основное состояние магнитной структуры. В кристалле атомы связаны связями различного типа, например σ, π, δ и другими (см. гл. 1). Направление связей определяет пространственную ориентацию волновых функций незаполненных орбиталей относительно осей кристалла. Магнитное упорядочение связано с обменным взаимодействием, которое определяется величиной перекрытия волновых функций электронов. Волновые функции незаполненных оболочек с разными значениями квантового числа m_l ориентированы у соседних атомов друг относительно друга по разному. Поэтому величина перекрытия волновых функций электронов, расположенных на разных орбиталях, может различаться, и, соответственно, будет различаться энергия обменного взаимодействия их спиновых магнитных моментов. Однако, поскольку, с одной стороны, учесть это различие практически невозможно, а, с другой стороны, спиновые магнитные моменты внутри атома связаны внутриатомным обменным взаимодействием, можно рассматривать некоторое усреднённое обменное взаимодействие между суммарными $\mathbf{M}_S$ спиновыми магнитными моментами атомов. Так как обменное взаимодействие экспоненциально быстро убывает при увеличении расстояния между атомами, определяющим является взаимодействие спиновых магнитных моментов соседних атомов. Поэтому положительному значению обменного интеграла соответствует ферромагнитное упорядочение атомных магнитных моментов, а отрицательному — антиферромагнитное.

Ещё раз подчеркнём, что обменная энергия зависит только от электростатического взаимодействия электронов и не зависит от ориентации спинов в кристаллической решётке. Это значит, что если всю систему повернуть на любой угол относительно осей кристалла, обменная энергия системы не изменится.

Итак, под действием обменных сил упорядочиваются суммарные спиновые магнитные моменты $\mathbf{M}_S$ (см. (15.1.11)). Что касается орбитальных магнитных моментов $\mathbf{M}_L$ (см. (15.1.10)) атомов, то они, как уже указывалось, определяются ориентацией орбитальных моментов неспаренных электронов. Так как спиновый момент может быть произвольно ориентирован относительно орбитального, возможны две различные ситуации.

1) энергия теплового движения атомов $k_\mathrm{B}T$ больше энергии спин-орбитального взаимодействия $U_{\mathrm{c-o}}$ ($k_\mathrm{B}T > U_{\mathrm{c-o}}$). При этом спин-ор-

битальная связь разрывается и орбитальные магнитные моменты атомов произвольно ориентируются относительно $\mathbf{M}_S$. Среднее значение проекций магнитных моментов на ось $\mathbf{M}_S$ равно нулю и орбитальные моменты не вносят вклад в результирующую намагниченность (рис. 15.3.1).

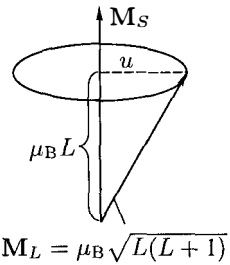


Рис. 15.3.1. Прецессия вектора $\mathbf{M}_L$ вокруг вектора $\mathbf{M}_S$

2) $k_\text{B}T < U_{\text{c-o}}$. В этом случае орбитальные магнитные моменты $\mathbf{M}_L$ и $\mathbf{M}_S$ прецессируют вокруг вектора $\mathbf{M}$ (см. (15.1.6)), так что их проекции на направление $\mathbf{M}$ суммируются. Намагниченность решётки создаётся суммарными магнитными моментами атомов, проекция магнитного момента которых на ось Z составляет $g_L\mu_\text{B}L_m + g_S\mu_\text{B}S_m = \mu_\text{B}L_m + 2\mu_\text{B}S_m$.

Будем считать что моменты $\mathbf{M}_S$ расположены в узлах магнитной решётки, т. е. в точках пространства, где находятся центры магнитных атомов. Такая модель допускает классическую интерпретацию, при которой магнитные моменты $\mathbf{M}_S$ рассматриваются как классические векторы. При этом, однако, возникает трудность, связанная с тем, что собственные значения длины вектора $|\mathbf{M}_S| = 2\mu_\text{B}\sqrt{S(S+1)}$, а максимальная величина его проекции на заданное направление, например, направление магнитного поля, равна $|\mathbf{M}_{S\text{H}}| = 2\mu_\text{B}S$.

Существует два варианта преодоления этой трудности. В первом варианте магнитные моменты считаются классическими векторами с длинами $2\mu_\text{B}S\sqrt{S(S+1)}$, которые всегда, в том числе в основном состоянии при $T = 0$ К, прецессируют вокруг направления магнитного поля (оси z), так что максимальное значение их проекции на ось z равно $2\mu_\text{B}S$. В основном состоянии фазы прецессии случайны, так что в любой момент времени проекция магнитного момента макроскопического объёма образца на плоскость, перпендикулярную направлению оси z, равна нулю.

Во втором варианте (модель Гейзенберга) магнитные моменты M_S заменяются классическими не прецессирующими векторами длиной $M_{SH} = 2N\mu_\text{B}$, где N — число неспаренных электронов в атоме. В основном состоянии все векторы ориентированы вдоль оси z. Величина M_{SH} магнитного момента атома, умноженная на концентрацию магнитных атомов определяет магнитный момент единицы объёма вещества.

§ 15.4. Спиновые волны

При рассмотрении процессов распространения волн намагниченности удобно использовать второй вариант, основанный на следующих соображениях. В реальном масштабе времени собственные магнитные моменты атомов при конечной температуре непрерывно изменяют свою

ориентацию, перескакивая из одного дискретного положения в другое в соответствии с правилами квантования (15.1.3), (15.1.4). Частота перескоков или флуктуаций зависит от температуры. Однако, даже при низких температурах она составляет величину порядка 10^{11} $с^{-1}$. В тоже время, процессы, связанные с изменением ориентации магнитных моментов при намагничивании в магнитном поле 1 Тл, идут с характерной частотой 10^3 $с^{-1}$, т. е. на несколько порядков медленнее. Это обстоятельство позволяет усреднить магнитные моменты атомов по макровремени, т. е. за время, значительно превышающее время магнитной флуктуации, но одновременно значительно меньшее времени намагничивания. Результаты такого усреднения дают величину эффективного магнитного момента атома, которую можно рассматривать как квазиклассический вектор.

При $T = 0$ этот вектор ориентирован точно по направлению внешнего поля B, а при приложении перпендикулярного магнитного поля прецессирует и угол прецессии может принимать любые значения.

Спиновые волны представляют собой колебания относительной ориентации спиновых магнитных моментов атомов в решётке. Эти колебания не могут быть колебаниями магнитных моментов в какой-либо плоскости. Поскольку атомы, кроме магнитных, обладают механическими магнитными моментами, то под действием момента сил, например при приложении перпендикулярного к $\mathbf{M}_S$ магнитного поля, моменты $\mathbf{M}_S$ начинают прецессировать вокруг первоначального направления. Поэтому в спиновой волне векторы магнитного момента атомов прецессируют по поверхности конусов так, что сдвиг фаз между атомами, расположенными на соседних атомных плоскостях, перпендикулярных направлению распространения волны, остаётся постоянным. Характер прецессии в цепочке атомов с ферромагнитным упорядочением ($A > 0$) иллюстрируется рис. 15.4.1.

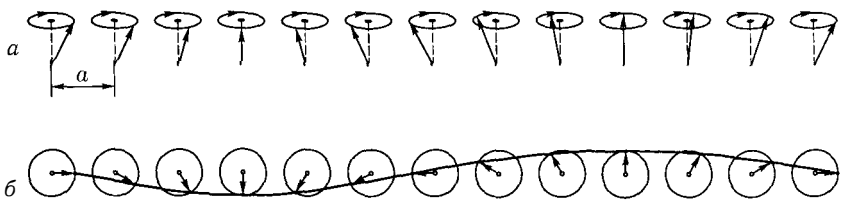


Рис. 15.4.1. Характер прецессии спинов в линейной цепочке атомов. Расстояние между атомами a. Вид сбоку (*а*) и вид сверху (*б*) на длине волны

На рис. 15.4.1, *а* изображён вид сбоку на движение магнитных моментов, на рис. 15.4.1, *б* — вид цепочки спинов сверху. При прецессии проекция вектора $\mathbf{M}_S$ на ось прецессии остаётся постоянной. Переменными являются компоненты проекции вектора $\mathbf{M}_S$ на плоскость, перпендикулярную оси прецессии. Характер прецессии магнитных мо-

ментов в цепочке атомов с антиферромагнитным порядком ($A < 0$) представлен на рис. 15.4.2.

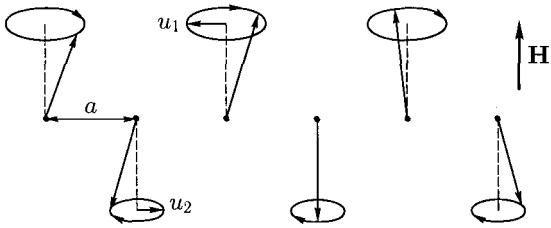


Рис. 15.4.2. Прецессия спиновых моментов в антиферромагнитной цепочке атомов с расстоянием между ними a. Спины, направленные вверх, прецессируют по окружности радиуса u_1, вниз — u_2

Спиновые волны в ферромагнетиках. Рассмотрим простейшую модель ферромагнетика — линейную цепочку упорядоченных магнитных моментов $\mathbf{M}_{SH}$. Разность энергий двух электронов в состояниях с параллельными и антипараллельными спинами равняется 2 A (см. (15.2.19), (15.2.20)). В состоянии, соответствующем минимуму энергии, спины параллельны в ферромагнитном и антипараллельны в антиферромагнитном состоянии. Всякое изменение ориентации спинов вызывает увеличение энергии системы. Поэтому обменную энергию двух электронов можно записать в виде $-2A\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2$, как будто существует прямая связь между направлениями двух спинов $\mathbf{S}_1$ и $\mathbf{S}_2$.

В соответствии с моделью Гейзенберга будем описывать энергию взаимодействия i и j атомов со спинами $\mathbf{S}_i$ и $\mathbf{S}_j$ выражением

$$U = -2A\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j, \tag{15.4.1}$$

где $\mathbf{S}_i$ и $\mathbf{S}_j$ — суммарные спины атомов. Для N спинов общей величины $\mathbf{S}$ энергия взаимодействия $U = -2A \sum\limits_{i,j=1}^{N} \mathbf{S}_i\mathbf{S}_j$. Ограничимся учётом взаимодействия только ближайших соседей. Выберем некоторый атом с номером p. Этот атом связан обменным взаимодействием с атомами $(p-1)$ и $(p+1)$. Суммарная энергия взаимодействия, согласно (15.4.1), равна

$$U = -2A\mathbf{S}_{p-1}\mathbf{S}_p + -2A\mathbf{S}_p\mathbf{S}_{p+1} = -2A\mathbf{S}_p(\mathbf{S}_{p-1} + \mathbf{S}_{p+1}). \tag{15.4.2}$$

Спин атома с номером p определяет его магнитный момент

$$\mathbf{M}_{SHp} = -2\mu_{\text{B}}\mathbf{S}_p. \tag{15.4.3}$$

Напомним, что мы рассматриваем проекции спина на ось прецессии (направление магнитного поля). Соответственно

$$\mathbf{S}_p = -\frac{\mathbf{M}_{SHp}}{2\mu_{\text{B}}}. \tag{15.4.4}$$

Подставляя (15.4.4) в (15.4.2), получаем

$$U = -\mathbf{M}_{SHp}\left(\frac{-A}{\mu_{\text{B}}}\right)(\mathbf{S}_{p-1} + \mathbf{S}_{p+1}). \tag{15.4.5}$$

Полученное выражение по своей структуре аналогично выражению для энергии магнитного момента в магнитном поле $U = -(\mathbf{M}_{SHp}\mathbf{H})$. Поэтому величину $-(A/\mu_{\text{B}})(\mathbf{S}_{p-1} + \mathbf{S}_{p+1}) = \mathbf{H}$ можно рассматривать как некоторое эффективное или обменное поле $\mathbf{H}$, действующее на магнитные моменты $\mathbf{M}_{SHp}$.

Из механики известно, что изменение во времени момента количества движения (момента импульса) равно вращательному моменту

$$\frac{d\mathbf{P}_{Sp}}{dt} = \hbar\frac{d\mathbf{S}_p}{dt} = [\mathbf{M}_{SHp}\mathbf{H}] = -2\mu_{\text{B}}[\mathbf{S}_p\mathbf{H}]. \tag{15.4.6}$$

В модели Гейзенберга $\mathbf{P}_{Sp} \equiv \mathbf{P}_{SHp} = \hbar\mathbf{S}_{Hp} = \hbar\mathbf{S}_p$, а $\mathbf{S}_p \equiv S_{mp}$.

Подставляя выражение для обменного поля

$$\frac{d\mathbf{S}_p}{dt} = \frac{2A}{\hbar}\left([\mathbf{S}_p\mathbf{S}_{p-1}] + [\mathbf{S}_p\mathbf{S}_{p+1}]\right). \tag{15.4.7}$$

Выберем систему координат, в которой ось z совпадает с направлением упорядочения магнитных моментов, ось x — направление вдоль цепочки магнитных атомов, ось y перпендикулярна z и x. В этой системе компоненты векторов $\mathbf{S}_p$, $\mathbf{S}_{p-1}$, $\mathbf{S}_{p+1}$ выражаются формулами

$$\frac{dS_p^x}{dt} = \frac{2A}{\hbar}\left[S_p^y(S_{p-1}^z + S_{p+1}^z) - S_p^z(S_{p-1}^y + S_{p+1}^y)\right], \tag{15.4.8}$$

$$\frac{dS_p^y}{dt} = -\frac{2A}{\hbar}\left[S_p^x(S_{p-1}^z + S_{p+1}^z) - S_p^z(S_{p-1}^x + S_{p+1}^x)\right], \tag{15.4.9}$$

$$\frac{dS_p^z}{dt} = -\frac{2A}{\hbar}\left[S_p^x(S_{p-1}^y + S_{p+1}^y) - S_p^y(S_{p-1}^x + S_{p+1}^x)\right]. \tag{15.4.10}$$

В эти уравнения входят произведения компонент спина и, следовательно, они нелинейны.

Будем считать, что амплитуда возбуждения мала, т. е. $S_p^x, S_p^y \ll |S|$. В этом приближении $S_p^z \approx |S|$. Пренебрегая членами, содержащими произведения S_p^x, S_p^y, получим линейную систему уравнений

$$\begin{aligned}
\frac{dS_p^x}{dt} &= \frac{2A\,|\mathbf{S}|}{\hbar}(2S_p^y - S_{p-1}^y - S_{p+1}^y),\\
\frac{dS_p^y}{dt} &= -\frac{2A\,|\mathbf{S}|}{\hbar}(2S_p^x - S_{p-1}^x - S_{p+1}^x),\\
\frac{dS_p^z}{dt} &= 0.
\end{aligned} \tag{15.4.11}$$

Ищем решение в виде бегущих волн

$$S_p^x = Ue^{-i(\omega t - kpa)}, \quad S_p^y = Ve^{-i(\omega t - kpa)}. \tag{15.4.12}$$

Здесь U и V — амплитуды волны, $\mathbf{k}$ — волновой вектор, p — целое число, a — период решётки. Подставляя (15.4.12) в (15.4.11), находим систему уравнений для U и V:

$$-i\omega U = \frac{2A\,|\mathbf{S}|}{\hbar}\,(2 - e^{-ika} - e^{ika})V = \frac{4A\,|\mathbf{S}|}{\hbar}\,(1 - \cos ka)V, \qquad (15.4.13)$$

$$-i\omega V = -\frac{2A\,|\mathbf{S}|}{\hbar}\,(2 - e^{-ika} - e^{ika})U = -\frac{4A\,|\mathbf{S}|}{\hbar}\,(1 - \cos ka)U. \qquad (15.4.14)$$

Эта система уравнений имеет решение при условии, что детерминант при неизвестных равен нулю,

$$\begin{vmatrix} i\omega & \dfrac{4A\,|\mathbf{S}|}{\hbar}\,(1 - \cos ka) \\ -\dfrac{4A\,|\mathbf{S}|}{\hbar}\,(1 - \cos ka) & i\omega \end{vmatrix} = 0. \qquad (15.4.15)$$

Этот детерминант определяет закон дисперсии спиновых волн (зависимость $\omega_S(k)$) и, соответственно, ферромагнонов в ферромагнитной цепочке атомов

$$\omega_S = \frac{4A\,|\mathbf{S}|\,(1 - \cos ka)}{\hbar}. \qquad (15.4.16)$$

Посмотрим, как изменится соотношение (15.4.16), если система магнитных моментов находится в постоянном магнитном поле H. При включении поля энергия взаимодействия магнитных моментов и закон дисперсии не изменятся, так как они определяются обменными силами, которые от поля не зависят. Во внешнем магнитном поле увеличивается жёсткость системы магнитных моментов и, соответственно, частота волн на величину $(\mathbf{M}_z\mathbf{H})$ энергии магнитного момента в поле $\mathbf{H}$. Чтобы теперь возбудить спиновую волну той же амплитуды, нужно затратить энергии больше на эту величину. При малых амплитудах прецессии $(\mathbf{M}_z\mathbf{H}) = 2\mu_{\text{B}}|\mathbf{S}|H$, и закон дисперсии приобретает вид

$$\hbar\omega_S = 2\mu_{\text{B}}\,|\mathbf{S}|\,H + 4A\,|\mathbf{S}|\,(1 - \cos ka). \qquad (15.4.17)$$

Выше рассматривалась идеальная модель: однородная цепочка связанных магнитных моментов. В реальном кристалле существует собственное анизотропное внутреннее магнитное поле, определяющее энергию магнитной анизотропии. Существование этого поля приводит, с одной стороны, к увеличению энергии спиновых волн, а, с другой стороны, к зависимости их энергии от поляризации волны. Поэтому, в более общем случае, закон дисперсии (15.4.17) можно записать в виде

$$\hbar\omega_S = E_0 + 4A\,|\mathbf{S}|\,(1 - \cos ka), \qquad (15.4.18)$$

где E_0 — граничная энергия спиновой волны, определяемая энергией магнитной анизотропии, поляризацией спиновых волн и величиной внешнего магнитного поля. График зависимости $\hbar\omega_S$ от k представлен на рис. 15.4.3. Разность энергий $\hbar\omega_S^{\max} - \hbar\omega_S^{\min} = 8A|S|$ определяет ширину магнонной зоны.

Из (15.4.13), (15.4.14) и (15.4.16) следует, что $V = -iU$. Взяв вещественную часть (15.4.12) и подставив $V = -iU$, получаем для S_p^x и S_p^y

$$S_p^x = U\cos(pka - \omega t), \qquad (15.4.19)$$

$$S_p^y = U\sin(pka - \omega t). \qquad (15.4.20)$$

Найденное решение описывает круговую прецессию каждого спина относительно оси z.

Для длинных волн ($ka \ll 1$) закон дисперсии квадратичен:

$$\hbar\omega_S = 4A\,|\mathbf{S}|\,(1 - \cos ka) \approx 2A\,|\mathbf{S}|\,a^2k^2. \qquad (15.4.21)$$

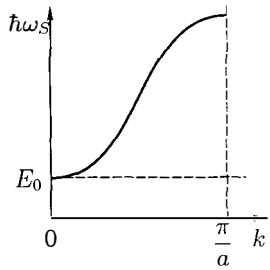


Рис. 15.4.3. Закон дисперсии спиновых волн в одномерной цепочке

Для ферромагнитных кубических решёток (простой кубической, объёмноцентрированной и гранецентрированной) закон дисперсии при учёте взаимодействия только ближайших соседей имеет вид

$$\hbar\omega_S = 2A\,|\mathbf{S}|\left[Z - \sum_{i=1}^{Z}\cos(\mathbf{k}\mathbf{r}_i)\right], \qquad (15.4.22)$$

где суммирование ведётся по Z векторам, которые обозначены $\mathbf{r}_i$, соединяющим центральный атом с его ближайшими соседями ($Z = 6$, 8 и 12 для ПК, ОЦК и ГЦК-решёток, соответственно — см. § 3.6). Полагая $|r_i| = a$, при $ka \ll 1$, $\cos(\mathbf{k}\mathbf{r}_i) \approx 1 - k^2a^2/2$, находим закон дисперсии

$$\omega_S = \frac{ZA\,|\mathbf{S}|\,a^2k^2}{\hbar} \qquad (15.4.23)$$

для всех трёх видов кубических решёток. Коэффициент при k^2 можно определить экспериментально методом электронного парамагнитного резонанса.

§ 15.5. Ферромагноны

Спиновые волны можно рассматривать как классические волны намагниченности в упорядоченных магнитных системах. Энергия каждой волны с заданным волновым вектором $\mathbf{k}$ и частотой ω_k квантуется как энергия квантового осциллятора $E_k = n_k\hbar\omega_k$, так как в рассматриваемой модели энергия нулевого движения спинов не учитывается (n_k — целое число). Кванту энергии спиновой волны с частотой ω_k сопоставляется квазичастица — магнон с энергией $\hbar\omega_k$ и квазиимпульсом $p_k = \hbar k$. Поскольку всегда можно генерировать волны, энергия которых намного превышает энергию одного кванта $\hbar\omega_k$ (например с малыми $|\mathbf{k}|$), то такая волна представляет собой многоквантовое состояние, т. е. состояние, в котором находится много одинаковых квазичастиц-магнонов с одной и той же энергией $\hbar\omega_k$ и импульсом $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. Но это

возможно только в том случае, когда квазичастицы описываются статистикой Бозе–Эйнштейна, т. е. являются бозонами. Таким образом, магноны — это бозоны, имеющие целочисленный спин. Здесь важно обратить внимание на следующее: квантуется энергия спиновых волн, т. е. энергия коллективного движения всей системы спинов.

В основном состоянии спины $\mathbf{S}_{SH}$ у всех атомов ориентированы параллельно, так что полный спин системы, содержащей N атомов, равен $N\mathbf{S}_{SH}$. Возбуждение спиновой волны уменьшает величину полного спина $N|\mathbf{S}_{SH}|$, так как в волне спины отклоняются от первоначальной ориентации вдоль оси z. По правилам квантования проекция полного спина $\mathbf{NS}_{SH}$ на ось z ($N|\mathbf{S}_{SH_z}|$) может принимать значения $N|\mathbf{S}_{SH}|-1$, $N|\mathbf{S}_{SH}|-2$ и т. д. Это означает, что разность $N|\mathbf{S}_{SH}|-N|\mathbf{S}_{SH_z}|$ допускает только целочисленные значения, которым соответствует дискретный набор амплитуд u_k спиновых волн. Изменение проекции полного спина $N|\mathbf{S}_{SH_z}|$ на единицу означает рождение одного магнона. Поэтому, если в волне с волновым вектором $\mathbf{k}$ возбуждено m_k магнонов, то изменение z-компоненты полного спина будет

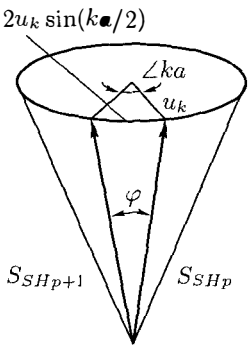


Рис. 15.5.1. Положение векторов спина S_{SHp+1} и S_{SHp} у двух соседних атомов с номерами p и p+1 в спиновой волне различается на угол φ

$$N\,|\mathbf{S}_{SH}|-N\,|\mathbf{S}_{SH_z}|=N(|\mathbf{S}_{SH}|-|\mathbf{S}_{SH_z}|)=m_k. \tag{15.5.1}$$

Выразим разность $N\,|\mathbf{S}_{SH}|-N\,|\mathbf{S}_{SH_z}|$ через амплитуду спиновой волны u_k. Положение векторов $\mathbf{S}_{SH}$ у двух соседних атомов с номерами p и $p+1$ в спиновой волне показано на рис. 15.5.1. Компонента спина, перпендикулярная оси z, равна u_k. Компонента спина вдоль оси z равна $S_{SH_z}=\sqrt{S_{SH}^2-u_k^2}$. При малых амплитудах волны (т. е. $u_k \ll |\mathbf{S}_{SH}|$)

$$S_{SH_z}\approx|\mathbf{S}_{SH}|-\frac{u_k^2}{2\,|\mathbf{S}_{SH}|}, \tag{15.5.2}$$

так что (см. (15.5.1))

$$m_k\approx N\frac{u_k^2}{2\,|\mathbf{S}_{SH}|} \tag{15.5.3}$$

и

$$u_k^2\approx\frac{2\,|\mathbf{S}_{SH}|\,m_k}{N}. \tag{15.5.4}$$

Амплитуда волны квантуется. Разрешённые значения амплитуды спиновой волны определяются формулой

$$u_k\approx\sqrt{\frac{2|\mathbf{S}_{SH}|m_k}{N}}. \tag{15.5.5}$$

Квантование энергии спиновой волны. Обменная энергия цепочки спинов

$$U = -2A \sum_{p=1}^{N} \mathbf{S}_{SHp} \mathbf{S}_{SHp+1} \tag{15.5.6}$$

зависит от косинуса угла между соседними спинами. Разность фаз между ними равна, в один и тот же момент времени, ka радиан. Концы векторов $\mathbf{S}_{SHp+1}$ и $\mathbf{S}_{SHp}$ (см. рис. 15.5.1) находятся на расстоянии $2u_k \sin(ka/2)$, так что угол φ между векторами определяется выражением (так как $|\mathbf{S}_{SHp}| = |\mathbf{S}_{SHp+1}|$, не будем далее указывать индекс p)

$$\sin\frac{\varphi}{2} = \frac{u_k}{|S_{SH}|} \sin\frac{ka}{2}. \tag{15.5.7}$$

При $u_k/|S_H| \ll 1$ получим $\cos\varphi \approx 1 - \varphi^2/2$, $\sin(\varphi/2) \approx \varphi/2$, так что

$$\cos\varphi \approx 1 - \frac{2u_k^2 \sin^2(ka/2)}{|S_{SH}|^2} \tag{15.5.8}$$

Обменная энергия (15.5.6)

$$U = -2AN|S_{SH}|^2 \cos\varphi = -2AN|S_{SH}|^2 - 4ANu_k^2 \sin^2\frac{ka}{2} =$$

$$= -2AN|S_{SH}|^2 + 2ANu_k^2(1 - \cos ka). \tag{15.5.9}$$

Отсюда следует, что при возбуждении спиновой волны с волновым вектором $\mathbf{k}$ и амплитудой u_k энергия системы спинов изменяется на

$$E_k = 2ANu_k^2(1 - \cos ka). \tag{15.5.10}$$

С учётом (15.5.4) получим

$$E_k = 4A|S_{SH}|m_k(1 - \cos ka). \tag{15.5.11}$$

Используя (15.4.21), окончательно получим выражение, описывающее квантование энергии в спиновой волне в виде

$$E_k = m_k \hbar\omega_k. \tag{15.5.12}$$

§ 15.6. Спектральная плотность ферромагнонов

Квазиимпульс магнонов является квазинепрерывным. Разрешённые значения волнового вектора (или импульса) определяются из условия, что на длине образца укладывается целое число длин волн $L_x = n_x\lambda_x$. Отсюда компонента квазиимпульса магнона может принимать набор дискретных значений (также как у фононов)

$$p_x = 2\pi\hbar\frac{n_x}{L_x}. \tag{15.6.1}$$

Минимально возможное значение длины волны $\lambda_{\min} = 2a_x$ определяет максимально возможное значение квазиимпульса $p_{x,\max} =$

$= \pm\pi\hbar/a_x$. При этих значениях, соответствующих границам зоны Бриллюэна, бегущая спиновая волна превращается в стоячую, в которой сдвиг фазы прецессирующих спиновых моментов у соседних атомов равен $\pi/2$. Нормальная составляющая групповой скорости волны (скорости магнона), равная при малых k

$$v_g = \frac{\partial\omega}{\partial k} \approx 4A|S|a^2\frac{k}{\hbar},$$

на границах зоны Бриллюэна обращается в нуль.

На одно разрешённое значение волнового вектора приходится объём $(2\pi)^3/(L_xL_yL_z)$ или для образца единичного объёма — $(2\pi)^3$. Число разрешённых значений волнового вектора (точно также как для фононов) равно числу элементарных ячеек кристалла в единице объёма. Для простой кубической решётки это число равно числу атомов N_a. Функция спектральной плотности магнонов $\nu(\omega) = dn/d\omega$, где dn — число состояний с энергией $\hbar\omega$ в интервале частот $d\omega$.

Чтобы получить представление о виде функции $\nu(\omega)$ рассмотрим сначала простейший случай: закон дисперсии в виде (15.4.21) (для кубических решёток закон дисперсии практически такой же, см. (15.4.23)). Пусть в кристалле поверхность постоянной частоты является сферой с радиусом $k = k_{\max}$. Число состояний в сферическом слое толщиной dk вблизи значения волнового вектора k

$$dn = \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3}. \tag{15.6.2}$$

Из соотношения (15.4.21) следует, что

$$dk = \frac{\hbar d\omega}{4A\,|\mathbf{S}|\,a^2k}. \tag{15.6.3}$$

Подставив (15.6.3) в (15.6.2) и выразив k через ω (15.4.21) получаем

$$dn = \frac{4\pi k^2}{(2\pi)^3}\,\frac{\hbar\,d\omega}{4A\,|\mathbf{S}|\,a^2k} = \frac{\hbar}{2\pi^2A\,|\mathbf{S}|\,a^3}\sqrt{\frac{\hbar\omega}{4A\,|\mathbf{S}|}}\,d\omega. \tag{15.6.4}$$

Отсюда спектральная плотность магнонов

$$\nu(\omega) = \frac{dn}{d\omega} = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{\hbar}{4\,|\mathbf{S}|\,Aa^2}\right)^{3/2}\sqrt{\omega}\,. \tag{15.6.5}$$

Получившаяся плотность состояний изображена на рис. 15.6.1 сплошной линией.

Учтём теперь, что предельные значения волнового вектора, соответствующие границам зоны Бриллюэна, меняются в пределах от минимального значения k_1 (расстояния от центра зоны до середины ближайших граней, соответствующего частоте $\omega = \omega_1$) до максимального k_2 (соответствующего частоте $\omega = \omega_2$), определяющего расстояние до наиболее удалённых углов зоны Бриллюэна. В этом случае

полную плотность состояний можно получить, если разбить всю зону на множество пирамидок одинакового объёма с вершинами в центре зоны и упирающихся основаниями в грани зоны, и просуммировать плотности состояний в каждой пирамиде (рис. 15.6.1, штрих-пунктир). Максимум зависимости сместится влево, величина предельной частоты увеличится.

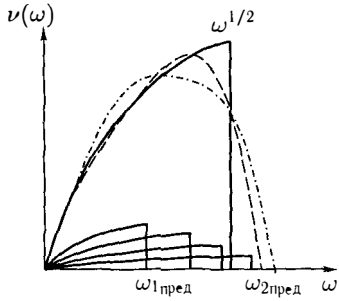


Рис. 15.6.1. Плотность состояний ферромагнонов: для сферической зоны Бриллюэна без дисперсии — сплошная линия, для реальной зоны Бриллюэна без дисперсии — штрих-пунктир, для реальной зоны Бриллюэна с дисперсией — пунктир

Учёт дисперсии, т. е. уменьшение групповой скорости $d\omega/dk$ при приближении к границам зоны, приводит к возрастанию плотности состояний при больших значениях ω, смещению максимума спектральной плотности вправо и уменьшению величины $\omega_{2\text{пред}}$ (пунктирная линия на рис. 15.6.1).

Для двумерной решётки магнитных моментов спектральная плотность ферромагнонов при $ka \ll 1$ постоянна и не зависит от частоты:

$$dn = \frac{4\pi k\, dk}{(2\pi)^2}, \tag{15.6.6}$$

$$kdk = \frac{\hbar d\omega}{4A\,|\mathbf{S}|\,a^2}. \tag{15.6.7}$$

Таким образом, спектральная плотность равна

$$\nu(\omega) = \frac{dn}{d\omega} = \frac{\hbar}{4\pi A\,|\mathbf{S}|\,a^2} = \frac{h}{2A\,|\mathbf{S}|\,a^2}. \tag{15.6.8}$$

§ 15.7. Эффективная масса ферромагнонов

Эффективная масса определяется выражением

$$m_M^* = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial p^2}\right)^{-1} = \left(\frac{\hbar\partial^2\omega}{\partial p^2}\right)^{-1} = \left(\frac{1}{\hbar}\frac{\partial^2\omega}{\partial k^2}\right)^{-1}. \tag{15.7.1}$$

Для простейшего случая цепочки магнитных атомов, используем выражение (15.4.16). Дифференцируя, получим

$$\frac{1}{m_M^*} = \frac{4A|\mathbf{S}|}{\hbar^2}\,a^2\cos ka. \tag{15.7.2}$$

При $ka \ll 1$

$$\frac{1}{m_M^*} = \frac{4A|\mathbf{S}|}{\hbar^2}\,a^2\left(1 - \frac{k^2a^2}{2}\right) = [2mm]\frac{4A|\mathbf{S}|}{\hbar^2}\,a^2\left(1 - \frac{p^2a^2}{2\hbar^2}\right), \tag{15.7.3}$$

где p — импульс ферромагнона.

Величина *эффективной массы ферромагнонов* обратно пропорциональна энергии обменного взаимодействия: чем сильнее связаны

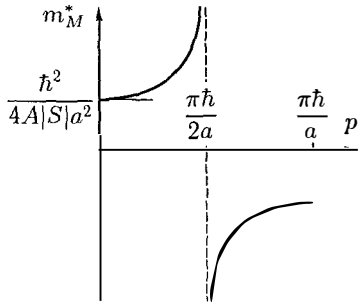


Рис. 15.7.1. Зависимость эффективной массы ферромагнонов от их квазиимпульса

магнитные моменты (т. е. чем больше A), тем меньше эффективная масса ферромагнонов. При увеличении p величина m^* увеличивается и стремится к бесконечности при $|p| \to \pi\hbar/2a$ (рис. 15.7.1).

§ 15.8. Тепловое возбуждение магнонов

Энергия магнонов связана с их квазиимпульсом соотношением (см. (15.4.21))

$$E = \hbar\omega_S = 4A|\mathbf{S}|\left(1 - \cos\frac{pa}{\hbar}\right). \qquad (15.8.1)$$

Дискретным значениям квазиимпульса (15.6.1) в пределах от $2\pi\hbar/L$ (L — длина кристалла) до $|\mathbf{p}| = \pi\hbar/a$ соответствуют дискретные значения энергии магнонов, заключённые в интервале от

$$E_{\min} = \hbar\omega_{\min} = \frac{2A|\mathbf{S}|a^2}{\hbar^2}\,\frac{(2\pi\hbar)^2}{L^2}$$

до $E_{\max} = \hbar\omega_{\max} = 4A|\mathbf{S}|$.

При $T = 0$, в основном состоянии, спиновые волны отсутствуют. При повышении температуры сначала возбуждаются наиболее низкочастотные моды спиновых волн, затем моды более высокой частоты (каждая мода с частотой ω_k возбуждается при температуре $T \approx \hbar\omega_k/k_B$). Одновременно увеличивается число возбуждённых квантов энергии (магнонов) в каждой моде. При низких температурах магнонов мало, взаимодействие магнонов мало, так что их можно рассматривать как почти идеальный газ. При высоких температурах, когда число возбуждённых магнонов велико, взаимодействие становится столь большим, что неопределённость в энергии магнонов становится порядка энергии самих магнонов. При этом представление об отдельных спиновых волнах теряет смысл.

Из экспериментальных данных следует, что магноны можно рассматривать как почти идеальный газ квазичастиц в области температур ниже $\approx 1/4$ температуры Кюри (температуры перехода в ферромагнитное состояние). Согласно распределению Планка среднее число квантов $n_k^{\text{ср}}$ с энергией $\hbar\omega_k$ для гармонического осциллятора при температуре T равно

$$n_k^{\text{ср}} = \frac{1}{\exp\left(\dfrac{\hbar\omega_k}{k_{\text{B}}T}\right) - 1}. \tag{15.8.2}$$

Эта же формула описывает число возбуждённых магнонов с энергией $\hbar\omega_k$ в каждой моде ω_k спиновых волн. Очевидно, что полное число возбуждённых магнонов при температуре T равно сумме $\sum\limits_k n_k^{\text{ср}}$ магнонов, возбуждённых в каждой волне ω_k. Так как каждой волне соответствует определённый вектор $\mathbf{k}$ в зоне Бриллюэна, суммирование ведётся по всем разрешённым значениям $\mathbf{k}$ в зоне. От суммирования можно перейти к интегрированию. Число мод в интервале ω, $\omega + d\omega$ равно $\nu(\omega)\,d\omega$; общее число возбуждённых магнонов при температуре T

$$\sum_k n_k^{\text{ср}} = \int\limits_0^{\omega_{\text{пред}}} n^{\text{ср}}(\omega)\nu(\omega)\,d\omega, \tag{15.8.3}$$

где $\omega_{\text{пред}}$ — предельная частота магнонов в зоне Бриллюэна. При температурах, когда справедливо квазичастичное приближение, т. е. $T < \bullet_{\text{Кюри}}/k_{\text{B}}$, предел интегрирования можно распространить от 0 до ∞, так как функция $n_k^{\text{ср}}(\omega)$ экспоненциально быстро стремится к нулю при $\omega \to \infty$. Подставляя (15.8.2) и (15.6.5) в (15.8.3), имеем

$$\sum_k n_k^{\text{ср}} = \frac{1}{4\pi^2}\left(\frac{\hbar}{2A\,|\mathbf{S}|\,a^2}\right)^{3/2}\int\limits_0^{\infty}\frac{\omega^{1/2}}{\exp(\hbar\omega/k_{\text{B}}T) - 1}\,d\omega =$$

$$= \frac{1}{4\pi^2}\left(\frac{k_{\text{B}}T}{2A\,|\mathbf{S}|\,a^2}\right)^{3/2}\int\limits_0^{\infty}\frac{x^{1/2}}{\exp(x) - 1}\,dx, \tag{15.8.4}$$

где $x = \hbar\omega/(k_{\text{B}}T)$. Последний интеграл равен $0{,}24\pi^2$, так что

$$\sum_k n_k^{\text{ср}} = 0{,}06\left(\frac{k_{\text{B}}T}{2A\,|\mathbf{S}|\,a^2}\right)^{3/2}. \tag{15.8.5}$$

Ранее указывалось, что проекция суммарного спина и, соответственно, магнитного момента на ось z может изменяться только на целочисленные значения. При возбуждении одного магнона в спиновой волне квадрат её амплитуды u_k^2 (см. (15.5.4)) изменяется на $2|\mathbf{S}|/N$, проекция атомного спина (15.5.1) становится равной $S - 1/N$, а проекция общего спина волны — $N(S - 1/N) = NS - 1$, т. е. изменяется

на единицу. Это изменение эквивалентно изменению ориентации одного атомного магнитного момента в спиновой решётке на противоположное.

Таким образом, сумма $\sum\limits_k \frac{n_k^{\text{ср}}}{N|S|}$ определяет относительное изменение намагниченности кристалла при повышении температуры:

$$\frac{\Delta M(T)}{M(0)} = \frac{0{,}06}{|S|a^3 N}\left(\frac{k_{\text{B}}T}{2A|S|}\right)^{3/2}. \tag{15.8.6}$$

Соотношение (15.8.6) принято называть законом 3/2 Блоха.

§ 15.9. Магнонная теплоёмкость

Как известно, теплоёмкость $C = dU/dT$, где U — энергия системы. Средняя энергия магнонов в спиновой волне

$$u_k^{\text{ср}} = n_k^{\text{ср}}\hbar\omega_k = \frac{\hbar\omega_k}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_k}{k_{\text{B}}T}\right) - 1}. \tag{15.9.1}$$

Общая энергия магнонов при температуре $T < \Theta_{\text{кюри}}/k_{\text{B}}$

$$U = \sum_k u_k^{\text{ср}} = \int\limits_0^\infty \frac{\hbar\omega_k}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_k}{k_{\text{B}}T}\right) - 1}\,\nu(\omega)\,d\omega. \tag{15.9.2}$$

При низких температурах (см. (15.6.5)) можно считать, что

$$\nu(\omega) = \frac{\sqrt{\omega}}{4\pi^2}\left(\frac{\hbar}{2A\,|\mathbf{S}|\,a^2}\right)^{3/2}. \tag{15.9.3}$$

Подставляя $\nu(\omega)$ в (15.9.2), находим

$$U = \frac{\hbar}{4\pi^2}\left(\frac{\hbar}{2A\,|\mathbf{S}|\,a^2}\right)^{3/2}\int\limits_0^\infty \frac{\omega^{3/2}}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{\text{B}}T}\right) - 1}\,d\omega. \tag{15.9.4}$$

Заменив $\hbar\omega/k_{\text{B}}T$ на x, получаем

$$U = \frac{\hbar}{4\pi^2}\left(\frac{\hbar}{2A\,|\mathbf{S}|\,a^2}\right)^{3/2}\left(\frac{k_{\text{B}}T}{\hbar}\right)^{5/2}\int\limits_0^\infty \frac{x^{3/2}}{\exp x - 1}\,d\omega. \tag{15.9.5}$$

Дифференцируя (15.9.5) по температуре, можно получить выражение для теплоёмкости. Легко видеть, что *магнонная* часть *теплоёмкости* $C^{\text{маг}}$ ферромагнитных кубических решёток пропорциональна $T^{3/2}$.

§ 15.10. Магноны в антиферромагнетиках

Рассмотрим цепочку магнитных моментов с антиферромагнитным упорядочением (рис. 15.10.1). Пусть атомы с чётными номерами имеют спины ($S_z = S$), направленные вверх, и образуют подрешётку D, а атомы с нечётными номерами — подрешётку B, в которой спины направлены вниз ($S_z = -S$).

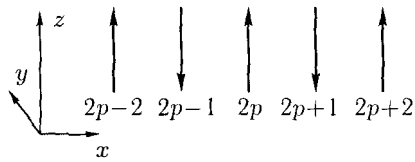


Рис. 15.10.1. Одномерная цепочка атомов с антиферромагнитным упорядочением, расстояние между атомами a

Как и при рассмотрении ферромагнитно-упорядоченных магнитных моментов, будем учитывать только взаимодействие ближайших соседей с обменным интегралом $A < 0$. Воспользуемся уравнениями (15.4.8)–(15.4.10), в которых, как и раньше, будем считать, что $S_x S_y \ll S_z$. Тогда все z-е компоненты спина $S_p^z \approx |S_z|$, а произведения $S_p^x S_p^y$ малы и ими можно пренебречь. Заменяя в уравнениях (15.4.8), (15.4.9) обозначения спинов p на $2p$ и изменяя знак компонент S_{2p-1}^z и S_{2p+1}^z на обратный, получаем для подрешётки D систему уравнений

$$\frac{dS_{2p}^x}{dt} = \frac{2A|S_z|}{\hbar}\left(2S_{2p}^y + S_{2p-1}^y + S_{2p+1}^y\right), \tag{15.10.1}$$

$$\frac{dS_{2p}^y}{dt} = -\frac{2A|S_z|}{\hbar}\left(2S_{2p}^x + S_{2p-1}^x + S_{2p+1}^x\right). \tag{15.10.2}$$

Аналогично для спинов подрешётки B

$$\frac{dS_{2p+1}^x}{dt} = -\frac{2A|S_z|}{\hbar}\left(2S_{2p+1}^y + S_{2p}^y + S_{2p+2}^y\right), \tag{15.10.3}$$

$$\frac{dS_{2p+1}^y}{dt} = \frac{2A|S_z|}{\hbar}\left(2S_{2p+1}^x + S_{2p}^x + S_{2p+2}^x\right). \tag{15.10.4}$$

Введём вектор спина в плоскости xy $S_i^{xy} = S_i^x + iS_i^y$. Тогда, складывая уравнения (15.10.1) и (15.10.2) и независимо уравнения (15.10.3) и (15.10.4), получаем

$$\frac{dS_{2p}^{xy}}{dt} = \frac{2iA|S_z|}{\hbar}\left(2S_{2p}^{xy} + S_{2p-1}^{xy} + S_{2p+1}^{xy}\right), \tag{15.10.5}$$

$$\frac{dS_{2p+1}^{xy}}{dt} = -\frac{2iA|S_z|}{\hbar}\left(2S_{2p+1}^{xy} + S_{2p}^{xy} + S_{2p+2}^{xy}\right). \tag{15.10.6}$$

Ищем решение в виде

$$S_{2p}^{xy} = ue^{-i(\omega t - 2pka)}, \tag{15.10.7}$$

$$S_{2p+1}^{xy} = ve^{-i[\omega t-(2p+1)ka]}. \tag{15.10.8}$$

Подставляя (15.10.7) и (15.10.8) в (15.10.5) и (15.10.6), получаем

$$\omega u = -\frac{2A|S_z|}{\hbar}(2u + ve^{-ika} + ve^{ika}), \tag{15.10.9}$$

$$\omega v = \frac{2A|S_z|}{\hbar}(2v + ue^{-ika} + ue^{ika}). \tag{15.10.10}$$

Обозначим выражение $-4A|S_z|/\hbar = -4A|\mathbf{S}|/\hbar$, имеющее размерность частоты, как ω^* и перепишем уравнения (15.10.9) и (15.10.10) в виде

$$u(\omega^* - \omega) + v\omega^* \cos ka = 0, \tag{15.10.11}$$

$$u\omega^* \cos ka + v(\omega^* + \omega) = 0. \tag{15.10.12}$$

Уравнения (15.10.11) и (15.10.12) имеют решения при условии что детерминант

$$\begin{vmatrix} \omega^* - \omega & \omega^* \cos ka \\ \omega^* \cos ka & \omega^* + \omega \end{vmatrix} = 0. \tag{15.10.13}$$

Раскрывая детерминант, получаем закон дисперсии антиферромагнонов:

$$\omega^2 = (\omega^*)^2(1 - \cos^2 ka) \quad \text{или} \quad \omega = \omega^* |\sin ka|. \tag{15.10.14}$$

Максимальному значению волнового вектора $k_{max} = \pi/2a$ соответствует минимальное значение длины спиновых волн, равное $4a$. В такой волне соседние спины, принадлежащие разным подрешёткам, прецессируют со сдвигом фазы на $\pi/2$, а ближайшие спины в каждой подрешётке с периодом $2a$ — со сдвигом фазы на π, как в спиновых волнах в ферромагнетиках.

При малых $ka \ll 1$ закон дисперсии магнонов линеен, как и у акустических фононов

$$\omega \approx \omega^* a|k|. \tag{15.10.15}$$

§ 15.11. Спектральная плотность антиферромагнонов

В области линейности закона дисперсии магнонов поверхности постоянной частоты (энергии) являются сферами. Число состояний в сферическом слое радиуса $|k|$ толщиной Δk равно (см. (15.6.2))

$$dn = \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} = \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi)^3 \hbar^3} = \frac{p^2 dp}{2\pi^2 \hbar^3}, \tag{15.11.1}$$

где p — импульс антиферромагнона. Энергия антиферромагнона $E = \hbar\omega = \omega^* a|\mathbf{p}|$, так что $p^2 dp = (E^2 dE)/(\omega^* a)^3$. Тогда

$$dn = \frac{E^2 dE}{2\pi^2 \hbar^3 (\omega^* a)^3}. \tag{15.11.2}$$

Плотность состояний антиферромагнонов в трёхмерном случае

$$\nu^{\mathrm{III}}(E) = \frac{dn}{dE} = \frac{E^2}{2\pi^2\hbar^3(\omega^* a)^3} \tag{15.11.3}$$

Вид функции $\nu^{\mathrm{III}}(E)$ изображён на рис. 15.11.1 сплошной линией. С учётом дисперсии и геометрии зоны Бриллюэна плотность состояний для ветви антиферромагнонов с законом дисперсии (15.10.14) аналогична плотности состояний для одной из ветвей акустических фононов (см. § 5.3.2).

Аналогичные расчёты можно провести для системы двумерных антиферромагнонов. Тогда имеем

$$dn = \frac{2\pi p dp}{(2\pi\hbar)^2}, \tag{15.11.4}$$

$$p\,dp = \frac{E\,dE}{(\omega^* a)^2}, \tag{15.11.5}$$

$$\nu^{\mathrm{II}}(E) = \frac{dn}{dE} = \frac{E}{2\pi\hbar^2(\omega^* a)^2}. \tag{15.11.6}$$

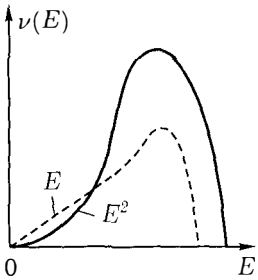


Рис. 15.11.1. Плотность состояний в трёхмерном ($\nu^{III}(E)$ — сплошная линия) и двумерном ($\nu^{II}(E)$ — пунктирная линия) случаях

Вид функции $\nu^{\mathrm{II}}(E)$ изображён на рис. 15.11.1 штриховой линией.

§ 15.12. Теплоёмкость антиферромагнонов

Ограничимся рассмотрением вклада в *теплоёмкость* длинноволновых *антиферромагнонов* с квадратичным законом дисперсии. Энергия антиферромагнонов в зависимости от температуры T описывается формулой планка (15.9.2), которую перепишем в виде

$$U = \frac{1}{\hbar}\int_0^\infty \frac{E}{\exp\dfrac{E}{k_{\mathrm{B}}T} - 1}\,\nu(E)\,dE. \tag{15.12.1}$$

Подставляя (15.11.3) получаем

$$U = \frac{1}{\hbar}\int_0^\infty \frac{E^3}{\exp\dfrac{E}{k_{\mathrm{B}}T} - 1}\,\frac{1}{2\pi^2(\hbar\omega^* a)^3}\,dE. \tag{15.12.2}$$

Обозначим $E/(k_{\mathrm{B}}T) = x$, тогда

$$U = \frac{(k_{\mathrm{B}}T)^4}{2\pi^2\hbar(\hbar\omega^* a)^3}\int_0^\infty \frac{x^3}{\exp x - 1}\,dx. \tag{15.12.3}$$

Интеграл $\int\limits_0^\infty \frac{x^3}{\exp x - 1}\,dx = \frac{\pi^4}{15}$. Таким образом, вклад антиферромагнонов в низкотемпературную теплоёмкость кристалла $C_{\text{афм}} = dU/dT$ пропорционален кубу температуры

$$C_{\text{афм}} = \frac{2\pi^2 k_{\text{B}}^4 T^3}{15\hbar^4(\omega^* a)^3}, \tag{15.12.4}$$

т. е. имеет такую же температурную зависимость как фононная (решёточная) теплоёмкость.

Магноны и физические свойства магнитных материалов. Введение магнонов позволяет, **во-первых**, описать термодинамические и кинетические свойства магнетиков: вклад системы магнитных моментов в теплоёмкость и теплопроводность. При этом магноны, с одной стороны, являются носителями тепловой энергии и при движении рассеиваются друг на друге, на фононах, примесях, дислокациях и границах кристалла. С другой стороны они являются центрами рассеяния для других квазичастиц, участвующих в этих процессах в кристаллах. Например, рассеяние фононов на магнонах является одним из механизмов затухания звука; рассеяние электронов на магнонах — один из механизмов электросопротивления. **Во-вторых**, магноны позволяют наглядно описывать резонансные свойства магнитных материалов. Ферро- и антиферромагнитные резонансы можно рассматривать как превращение фотона в магнон; ферроакустический резонанс — как превращение фонона в магнон.

Глава 16

ФЛУКТУОНЫ

§ 16.1. Флуктуоны

Флуктуон — квазичастица, образованная электроном, локализованным в возникающей в результате флуктуации области повышенной концентрации одной из компонент, в неупорядоченных или не полностью упорядоченных системах. Флуктуоны в чём-то напоминают автолокализованные состояния поляронного типа, но во многом отличаются от них. Напомним, что полярон (см. гл. 11) образуется в результате поляризации ионной решётки кристалла находящимся в ней электроном, причём в поляронах большого радиуса ионы решётки испытывают лишь небольшие гармонические (упругие) смещения из положений равновесия.

Во флуктуонах происходит полная перестройка пространственной конфигурации ионов или изменение состава системы в некоторой области. Поэтому флуктуоны принципиально не могут образоваться в идеальной кристаллической решётке. Необходимым условием их существования является мобильность (высокая подвижность) структурных единиц среды, например, ионов. Благоприятные условия для возникновения флуктуонов осуществляются, например, в суперионных проводниках, представляющих собой жёсткую ионную решётку одного элемента, в которой расположены ионы другого сорта, обладающие при температуре выше некоторой критической большой подвижностью, что обеспечивает высокую ионную проводимость. При повышении температуры в такой системе происходит частичное или полное разупорядочение одной из подрешёток кристалла. Подрешётка как бы плавится, и её ионы приобретают высокую подвижность, в то время как ионы другого сорта в основной подрешётке остаются локализованными, обеспечивая жёсткость кристалла как целого.

Допустим, что в суперионном проводнике в некоторой области пространства возникает флуктуационное увеличение плотности (концентрации) положительно заряженных подвижных ионов. При отсутствии электронов такая флуктуация приведёт к возрастанию свободной энергии системы, т. е. является энергетически невыгодным, в результате чего через какое-то время она рассосётся. Однако, при наличии электрона, появляется возможность его локализации в потенциальная яме,

образованной избыточным положительным флуктуационным зарядом. Если потенциальная яма, описываемая потенциалом $V(r)$, оказывается достаточно глубокой и широкой, то электрон локализуется в ней и энергия электрона E_e понижается (рис. 16.1.1).

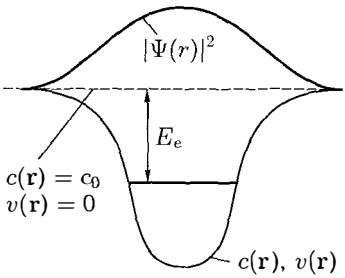


Рис. 16.1.1. Иллюстрация образования локализованных электронных состояний с волновой функцией $\psi(\mathbf{r})$ и энергией E_e в области изменённой концентрации ионов $c(\mathbf{r})$, создавших потенциальную яму $V(\mathbf{r})$

Если понижение энергии электрона превышает увеличение энергии подвижных ионов, связанное с возникновением флуктуации, то возникновение флуктуации с локализованным в ней электроном становится термодинамически выгодным. При этом изменение ионной конфигурации становится стационарным. Такого типа образование большого радиуса, в котором электрон локализуется вблизи флуктуации концентрации ионов (или, в общем случае, какого-либо параметра среды), и своим полем поддерживает стационарность этой флуктуации, и называется *флуктуоном*. Таким образом, флуктуоны можно рассматривать как связанные автолокализованные состояния электрона и флуктуации состава.

Во внешнем электрическом поле флуктуон может перемещаться в жёсткой подрешётке как целое, образуя узкую флуктуационную энергетическую зону, и участвовать в переносе заряда. Поскольку во флуктуонах электроны находятся в связанном состоянии, флуктуонная зона расположена ниже дна электронной зоны проводимости подобно тому, как примесная зона в обычных полупроводниках расположена в запрещённой зоне. Далее будет показано, что флуктуационные состояния отделены от зонных состояний электронов потенциальным барьером, так что в системе могут одновременно находиться и флуктуоны и зонные электроны.

В жидких или твёрдых полупроводниковых растворах флуктуон образуется вблизи области повышенной концентрации одной из компонент, с ионами которой электрон взаимодействует наиболее сильно. Поэтому образующийся кластер состоит преимущественно из атомов одного сорта. Образование флуктуонов термодинамически выгодно лишь в ограниченной области температур. Обычно переход электронов во флуктуационные состояния происходит в узком интервале температур и проявляется как размытый фазовый переход в электронной системе.

16.1.1. Бифлуктуоны. При малой концентрации флуктуоны образуют почти идеальный ферми-газ. При повышении концентрации в результате взаимодействия могут образоваться комплексы, содержащие два электрона — *бифлуктуоны*. В отличие от одноэлектронных

флуктуонов со спином 1/2, подчиняющихся статистике Ферми–Дирака, бифлуктуоны в S-состоянии имеют спин, равный нулю, и являются бозонами.

Необычным примером флуктуонов являются заряженные частицы в жидком гелии. Вокруг положительного заряда образуется область твёрдого гелия, а вокруг отрицательного — сферическая полость, внутри которой располагается электрон. Радиус положительного флуктуона в жидком гелии составляет приблизительно 0,7 нм, а отрицательного (сферической полости) — около 2 нм. Структура гелия вокруг заряженных частиц установлена экспериментально.

Возникновение флуктуонов приводит к резкому изменению всех электронных свойств системы: электропроводности, гальваномагнитных и термомагнитных характеристик, спектров оптического поглощения, теплоёмкости и теплопроводности.

16.1.2. Флуктуоны в бинарных растворах. В качестве простейшего примера рассмотрим бинарные растворы $X - Y$ (твёрдые или жидкие) с одинаковыми атомными объёмами v компонентов X и Y. Состояние раствора описывается заданием концентрации $c(\mathbf{r})$, которая в области флуктуона значительно отличается от среднего значения $c_0 = N_X/N$, где $N = N_X + N_Y$, N_X и N_Y — числа атомов сортов X и Y в растворе.

Создание неоднородного распределения концентрации $c(\mathbf{r}) - c_0$ приведёт к увеличению термодинамического потенциала Φ. Увеличение термодинамического потенциала Φ раствора в области флуктуона можно рассчитать как минимальную работу R, необходимую для создания,обратимым путём соответствующего распределения концентрации. Будем считать, что флуктуон создаётся перераспределением компоненты X в растворе. При плавном изменении $c(\mathbf{r})$

$$R = \int \left[\varphi[c(\mathbf{r})] - \varphi[c_0] - \frac{\partial\varphi}{\partial c_0}[c(\mathbf{r}) - c_0] + \frac{\beta(\nabla c)^2}{2}\right] d\mathbf{r}, \qquad (16.1.1)$$

где $\varphi[c]$ — плотность термодинамического потенциала раствора. Предпоследний член в формуле (16.1.1) учитывает изменение потенциала в результате перераспределения атомов сорта X, при котором их общее число остаётся неизменным (эти атомы переносятся к флуктуону из удалённой области с концентрацией c_0), а последний член учитывает изменение потенциала за счёт неоднородности концентрации, β — некоторый коэффициент.

Будем отсчитывать энергию от дна зоны проводимости идеального кристалла, пренебрегая размытием границ зоны, возникающем в результате неоднородностей. Для простоты примем, что положение дна зоны линейно зависит от концентрации компоненты X. Тогда потенциальная энергия $V(\mathbf{r})$ электрона в области флуктуона

$$V(\mathbf{r}) = G[c(\mathbf{r}) - c_0], \qquad (16.1.2)$$

где G — некоторая постоянная.

Если $V(\mathbf{r}) < 0$ и возникающая потенциальная яма достаточно широка, то электрон локализуется в ней и его энергия $E_e < 0$ (см. рис. 16.1.1). Изменение термодинамического потенциала системы при переходе электрона со дна зоны проводимости во флуктуационное состояние в первом приближении равно $I = R + E_e$.

Изменение *термодинамического потенциала* $\Delta\Phi$ *раствора*, волновая функция ψ $(\mathbf{r})$ локализованного электрона $(|\psi(\mathbf{r})|^2$ определяет электронную плотность в точке $\mathbf{r})$ и изменение концентрации $c(\mathbf{r}) - c_0$ при образовании локализованного флуктуона определяются из условия минимума функционала $I[\psi(\mathbf{r}), c(\mathbf{r})]$ по $\psi(\mathbf{r})$ и $c(\mathbf{r})$:

$$\Delta\Phi = \min_{\psi,\mathbf{c}} I[\psi, c]. \tag{16.1.3}$$

Для квадратичного закона дисперсии электрона с эффективной массой m^* можно записать

$$I[\psi, c] = E_e + R = \frac{\hbar^2}{2m^*}\int |\nabla\psi|^2\, d\mathbf{r} + G\int [c(\mathbf{r}) - c_0]\, |\nabla\psi|^2\, d\mathbf{r} + R[c(\mathbf{r})] \tag{16.1.4}$$

Энергия электрона E_e является суммой кинетической и потенциальной энергий (первые два слагаемых в формуле (16.1.4)). Найдём минимум $I[\psi, c]$ по $c(\mathbf{r})$ при фиксированном $\psi(\mathbf{r})$. Подставляя (16.1.1) в (16.1.4) и дифференцируя, получим

$$\frac{\partial I}{\partial c(\mathbf{r})} = \frac{\partial\varphi[c(\mathbf{r})]}{\partial c(\mathbf{r})} - \frac{\partial\varphi[c_0]}{\partial c_0} - \beta\Delta c(\mathbf{r}) + G\,|\psi(\mathbf{r})|^2 = 0. \tag{16.1.5}$$

Уравнение (16.1.5) описывает распределение концентрации $c(\mathbf{r})$ как функцию $\psi(\mathbf{r})$ в эффективном поле $G|\psi(\mathbf{r})|^2$, создаваемом автолокализованным электроном. Решая уравнение (16.1.5) для конкретной зависимости $\varphi[c(\mathbf{r})]$, можно найти функцию $c[\varphi(\mathbf{r})]$ в явном виде (при малых градиентах концентрации членом $-\beta\Delta c(\mathbf{r})$ можно пренебречь).

Основному состоянию флуктуона соответствует сферически симметричная волновая функция $\psi(\mathbf{r})$. Поэтому $I[\psi]$ можно рассматривать как функционал от функции только одной переменной. Минимум такого функционала можно найти численно или прямыми вариационными методами.

Одной из особенностей флуктуонов является то, что зонные и флуктуонные электронные состояния разделены потенциальным барьером и могут существовать независимо (одновременно). Чтобы это показать, рассмотрим качественно упрощённую модель флуктуонов, образующихся в идеальных растворах, в которых можно пренебречь прямым взаимодействием атомов или спинов в отсутствие электрона. Будем считать, что флуктуону соответствует прямоугольная потенциальная яма глубиной U_0 размером $2r_\text{ф}$, где $r_\text{ф}$ — эффективный радиус флуктуона (см. далее (16.1.15)). Энергетические уровни электрона в потенциальной яме можно найти из условия квазиклассического квантова-

ния — кратности длины волны де Бройля электрона λ и $2r_\phi$: $2r_\phi = n^*\lambda$, что приводит к выражению

$$(E_e)_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = \frac{2\hbar^2\pi^2}{m^*\lambda^2} = \frac{\pi^2\hbar^2(n^*)^2}{2m^* r_\phi^2}, \quad n^* = 1, 2, 3, \ldots \tag{16.1.6}$$

Флуктуонные состояния могут существовать только при $E_e < 0$. Изменение термодинамического потенциала $I[\psi]$ можно оценить по формуле (16.1.5). Для идеального твёрдого раствора (приближённо и для жидкого,) плотность термодинамического потенциала равна (при $\beta = 0$)

$$\varphi(c) = \frac{k_\text{B}T}{v}\left[c\ln c + (1-c)\ln(1-c)\right]. \tag{16.1.7}$$

Здесь v — объём, приходящийся на один ион или атом раствора. Подставляя (16.1.7) в (16.1.5) найдём стационарное распределение концентрации компоненты X в поле локализованного электрона внутри флуктуона:

$$c(\mathbf{r}) = \frac{c_0}{c_0 + (1+c_0)\exp\left(\dfrac{Gv\,|\psi(\mathbf{r})|^2}{k_\text{B}T}\right)}. \tag{16.1.8}$$

Функционал (16.1.4), минимум которого определяет равновесные характеристики флуктуона, как следует из (16.1.1), (16.1.7), (16.1.8), имеет вид

$$I[\psi] = \frac{\hbar^2}{2m^*}\int |\nabla\psi(\mathbf{r})|^2\, d\mathbf{r} - Gc_0 - \\ - \frac{k_\text{B}T}{v}\int \ln\left[1 - c_0 + c_0\exp\left(-\frac{Gv}{k_\text{B}T}\,|\psi(\mathbf{r})|^2\right)\right] d\mathbf{r}. \tag{16.1.9}$$

Минимум функционала (16.1.9) можно найти вариационным методом, использовав какую-либо аппроксимацию для волновой функции $\psi(\mathbf{r})$. Простейшей аппроксимацией является волновая функция осциллятора

$$\psi(r) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4}\exp(-\alpha r^2). \tag{16.1.10}$$

Такая волновая функция является точной для основного состояния ($n = 1$) осциллятора, но даёт завышенное значение для $\Delta\Phi$ (см. (16.1.3)) для электрона во флуктуационной яме. Однако, как показывает численный анализ, ошибка в вычисленных с помощью функции (16.1.10) физических величинах не превышает нескольких процентов. Выражение для термодинамического потенциала $I[\psi]$ после подстановки (16.1.10) в (16.1.9) сводится к функции одной переменной a, обратно пропорциональной эффективному объёму флуктуона:

$$I[\psi] = I(a) = -Gc_0 + \frac{4G}{3\sqrt{\pi}}\left[B\left(\frac{k_\text{B}T}{G}\right)^{2/3} a^{2/3} + \frac{bf_1(a)}{a}\right], \tag{16.1.11}$$

$$a = \frac{Gv}{k_{\text{B}}T}\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/2}, \quad b = \frac{c_0}{1-c_0}, \quad B = \frac{9\pi^{3/2}\hbar^2}{16m^* v^{2/3}G}, \tag{16.1.12}$$

$$f_1(a) = \int\limits_0^a \frac{e^{-x}}{1+be^{-x}}\left(\ln\frac{a}{x}\right)^{3/2} dx. \tag{16.1.13}$$

Энергия электрона $E_e = E_e(a)$, и, очевидно, что о флуктуонных состояниях электрона можно говорить только при $E_e < 0$. Для того, чтобы вклад стационарного изменения концентрации (16.1.8) превышал вклад флуктуационных изменений, и для возможности пренебрежения вкладом возбуждённых состояний электрона во флуктуационной яме, должно выполняться условие

$$-E_e \gg k_{\text{B}}T. \tag{16.1.14}$$

Стационарное состояние электрона определяется минимумом функции $I(a)$ (см. (16.1.11)). Анализ формулы (16.1.11) показывает, что при малых a величина $I(a) \sim a^{2/3}$. Таким образом, $I(a)$ в области малых a всегда растёт независимо от температуры. При достаточно высоких температурах такой рост происходит при любых a, как показано на рис. 16.1.2. Если $E_e(a) > 0$, то флуктуонные состояния отсутствуют и электроны находятся в зонных состояниях. При понижении температуры от T_1 до T_2 на зависимости $I(a)$ появляется минимум, который лежит выше оси абсцисс. Теперь наряду с зонными электронами, которым соответствует значение $a = 0$ и бесконечно большой радиус волновой функции, появляются флуктуоны, но в метастабильном состоянии. При некоторой температуре T_3 минимум $I(a)$ касается оси абсцисс, $\Delta\Phi = 0$ и электроны переходят во флуктуонные состояния. При дальнейшем понижении температуры в идеальном растворе $\Delta\Phi$ продолжает понижаться.

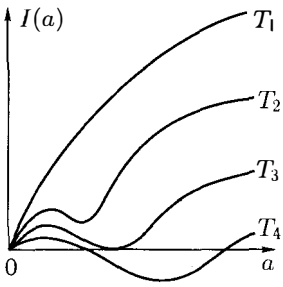


Рис. 16.1.2. Зависимости функционала $I(a)$ в идеальном растворе при разных температурах $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$

Из условия $\partial I(a)/\partial a = 0$ определяется значение параметра a, при котором функционал (16.1.11) имеет минимум и средняя интегральная ширина (эффективный радиус флуктуона r_Φ) распределения электронной плотности $\left(\frac{4}{3}\pi r_\Phi^3|\psi|^2 = 1\right)$

$$r_\Phi = \left(\frac{3Gv}{4\pi k_{\text{B}}Ta}\right)^{1/3}. \tag{16.1.15}$$

Отсюда безразмерный параметр a (см. (16.1.12)) выражается следующим образом:

$$a = \frac{3Gv}{4\pi kTr_\Phi^3}. \tag{16.1.16}$$

Особенностью флуктуонов в идеальных растворах является резкое изменение концентрации одной из компонент в области локализации электрона. Так как потенциальная энергия электрона во флуктуоне (см. (16.1.2), (16.1.4))

$$V(\mathbf{r}) = G\int [c(\mathbf{r}) - c_0]\,|\psi(\mathbf{r})|^2\, d\mathbf{r} \qquad (16.1.17)$$

отрицательна, то при $G > 0$ $c(0) \ll c_0$ и $V_{\min}(0) \sim -Gc_0$, а при $G < 0$, наоборот, $c(0) \gg c_0$ и $V_{\min}(0) \sim Gc_0$. Таким образом, глубина потенциальной ямы флуктуона ограничена значением изменения концентрации компоненты X, равным c_0.

Поскольку флуктуонные состояния отделены потенциальным барьером от зонных, образование флуктуонов в твёрдых растворах происходит достаточно медленно. Значительно легче флуктуоны образуются в жидких растворах, в которых подвижность атомов больше.

16.1.3. Термодинамический потенциал системы движущихся флуктуонов. Выражения (16.1.3)–(16.1.5) приведены для фиксированного распределения плотности $c(\mathbf{r})$, соответствующего минимуму термодинамического потенциала. Однако $\Delta\Phi$ может иметь почти такие же значения, лежащие в интервале $\sim k_{\mathrm{B}}T$, при различных близких *функциях* $c(\mathbf{r})$, *соответствующих вариациям* формы флуктуона. Эти вариации должны дать вклад в сумму состояний и в термодинамический потенциал, который учитывается добавлением слагаемого $-k_{\mathrm{B}}T\ln\eta$ к $\Delta\Phi$. Величина η пока не определена, но можно ожидать, что η слабо зависит от температуры и, видимо, $\eta \approx 1$.

Расчёт термодинамического потенциала был проведён выше для неподвижного флуктуона, находящегося в определённой области пространства. Необходимо ещё учесть возможность трансляционного движения флуктуона. Для обычной системы частиц учёт их трансляционного движения сводится к учёту вклада в сумму состояний кинетической энергии частиц. Так как флуктуоны не имеют длины свободного пробега (эффективная длина пробега меньше их радиуса), вклад в термодинамический потенциал, обусловленный их движением, можно определить, рассматривая все возможные перестановки центров флуктуонов по N ячейкам. Если число флуктуонов равно n_f, то вклад в термодинамический потенциал Φ системы n_f флуктуонов, обусловленный трансляционным движением и вариациями формы, будет

$$\Phi = n_f\Delta\Phi - n_f k_{\mathrm{B}}T\ln\frac{\eta N}{n_f}. \qquad (16.1.18)$$

Как уже упоминалось, флуктуонные состояния электронов отделены от зонных потенциальным барьером. Наличие барьера приводит к тому, что эти состояния могут существовать одновременно (одни из них в метастабильном состоянии). Можно найти отношение n_f/N_e

(N_e — число зонных электронов). Термодинамический потенциал зонных электронов равен

$$\Phi_e = N_e k_{\mathrm{B}} T \ln \left[\frac{N_e}{2eNv} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_{\mathrm{bs}} k_{\mathrm{B}} T} \right)^{3/2} \right]. \tag{16.1.19}$$

Здесь m_{bs} — зонная масса электрона, Nv — объём кристалла. В состоянии равновесия при переходе электрона из зонного состояния во флуктуонное суммарный термодинамический потенциал должен оставаться неизменным $\Phi + \Phi_e = \mathrm{const}$. Отсюда следует, что $\partial\Phi/\partial n_f = -\partial\Phi_e/\partial N_e$. Из последнего условия находим

$$n_f = N_e \frac{\eta\zeta}{2} \exp \frac{\Delta\Phi}{k_{\mathrm{B}} T}, \tag{16.1.20}$$

где безразмерный параметр

$$\zeta = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_{\mathrm{bs}} k_{\mathrm{B}} T v^{2/3}} \right)^{3/2} \sim \left(\frac{\Delta E}{k_{\mathrm{B}} T} \right)^{3/2} \tag{16.1.21}$$

и

$$\Delta E \sim \frac{5\hbar^2}{m_{\mathrm{bs}} v^{2/3}}. \tag{16.1.22}$$

В кристаллах ΔE является шириной зоны проводимости.

§ 16.2. Подвижность флуктуонов

Поляроны большого радиуса (см. гл. 12) имеют значительную длину свободного пробега и на длине свободного пробега между последовательными актами рассеяния на дефектах или фононах движутся прямолинейно. В отличие от поляронов у флуктуонов длина свободного пробега оказывается меньше их размеров. Это означает, что флуктуоны не обладают обычным механизмом подвижности. Вместе с тем для флуктуонов не справедлив и обычный прыжковый механизм проводимости, как у поляронов малого радиуса. Движение флуктуонов обусловлено специфическим механизмом подвижности, при котором в результате диффузии ионов (атомов) или вязкого течения в среде происходит согласованное перемещение локализованного электрона и окружающей его области изменённой концентрации.

Для расчёта подвижности флуктуонов можно использовать гидродинамический подход, в котором вычисляется энергия, диссипируемая в среде при поступательном движении флуктуона. Рассмотрим флуктуон в идеальном растворе, движущийся поступательно со скоростью $\mathbf{V}$. Движению флуктуона соответствует перемещение области изменённой концентрации $c(\mathbf{r} - \mathbf{V}t)$, связанное с диффузионными потоками в среде. Форма этой области несколько отличается от формы неподвижного флуктуона $c_0(\mathbf{r})$. В системе координат, движущейся вместе с флук-

туоном, распределение концентрации $c(\mathbf{r})$ стационарно и описывается уравнением

$$\mathbf{V}'\nabla c(\mathbf{r}) = -v\,\mathrm{div}\,I_X, \quad c(r=\infty) = c_0, \tag{16.2.1}$$

где $\mathbf{V}'$ — скорость среды в движущейся системе координат, I_X — диффузионный поток ионов (атомов) сорта X. Вообще говоря, $\mathbf{V}'$ зависит от $\mathbf{r}$, но если ограничиться твёрдыми растворами внедрения или жидкими растворами, в которых плотность и вязкость не зависят от состава, то можно пренебречь вязкими потоками в среде. Тогда $\mathbf{V}' = -\mathbf{V} = \mathrm{const}$, а диффузионный поток пропорционален градиенту разности химических потенциалов $\mu_X - \mu_Y$ атомов X и Y:

$$I_X = -L\nabla(\mu_X - \mu_Y). \tag{16.2.2}$$

Если пренебречь для простоты зависимостью коэффициента L от концентрации c и электронной плотности $|\psi|^2$, то его можно выразить через коэффициент взаимной диффузии D вдали от флуктуона:

$$L = \frac{Dc_0(1-c_0)}{vk_\mathrm{B}T}. \tag{16.2.3}$$

Тогда уравнение (16.2.1) можно переписать в виде

$$\mathbf{V}\nabla c_0(\mathbf{r}) = -\frac{Dc_0(1-c_0)}{k_\mathrm{B}T}\,\Delta(\mu_X - \mu_Y). \tag{16.2.4}$$

Линеаризация по $\mathbf{V}(\mathbf{r})$ последнего уравнения привела к замене $c(\mathbf{r})$ на $c_0(\mathbf{r})$. Диффузия при движении флуктуона является необратимой и сопровождается диссипацией энергии. Количество энергии, которое передаётся в единицу времени от движущегося флуктуона среде, равно

$$Q = \int I_X \nabla(\mu_X - \mu_Y)\,d\mathbf{r} =$$

$$= \int L\,|\nabla(\mu_X - \mu_Y)|^2\,d\mathbf{r} = \frac{Dc_0(1-c_0)}{vk_\mathrm{B}T}\int |\nabla(\mu_X - \mu_Y)|^2\,d\mathbf{r}. \tag{16.2.5}$$

Таким образом, $Q \sim V^2$. Чтобы флуктуон двигался, он должен получать энергию Q извне, от внешнего электрического поля $\mathbf{E}$. Записывая Q в виде $Q = e\mathbf{E}\mathbf{V} = eV^2/u$, где u — *подвижность флуктуона* ($\mathbf{V} = u\mathbf{E}$), можно выразить подвижность флуктуона через энергию Q: $u = eV^2/Q$. Интеграл в (16.2.5) можно рассчитать с использованием (16.2.4) и (16.1.8), (16.1.15). Тогда для u находим

$$u = \frac{eD}{f_2(a)k_\mathrm{B}Tn} \sim \frac{eD}{k_\mathrm{B}Tn}, \tag{16.2.6}$$

где

$$f_2(a) = \frac{2c_0(1-c_0)}{3\sqrt{\pi}} = \int\limits_0^a \frac{dx}{x}\sqrt{\ln\left(\frac{a}{x}\right)}\left(\frac{1-e^{-x}}{1-c_0+c_0e^{-x}}\right)^2. \tag{16.2.7}$$

Величина a определяется формулой (16.1.12). Число ионов (атомов) n во флуктуоне определяется соотношением

$$n = \frac{4}{3}\pi r_{\text{ф}}^3 \frac{1}{v} = \frac{1}{|\psi(0)|^2 v}. \tag{16.2.8}$$

Напомним, что v — объём, приходящийся на один ион или атом раствора. Подвижность ионов в электролитах имеет порядок $eD/k_{\text{B}}T$. Подвижность флуктуонов оказывается в n раз меньше. Например, при $c_0 = 1/2$, $T \approx 300\,\text{K}$, $n \approx 1000$, $D \approx 10^{-4}$ см^2/с величина $u \approx$ $\approx 10^{-3}$ см^2/Вс. Столь малое значение подвижности связано с диффузионным механизмом движения флуктуонов.

§ 16.3. Эффективная масса флуктуона

Как уже указывалось, флуктуоны не имеют длины свободного пробега. Поэтому эффективная масса флуктуона в постоянных внешних полях не может входить в его кинетические характеристики. Однако, при движении флуктуона в переменных полях высокой частоты инерционная сила, определяемая эффективной массой m^*, может оказаться порядка диссипативной. *Эффективная масса флуктуона* m_f^* определяется динамикой изменения концентрации внутри флуктуона, т. е. зависимостью $c(\mathbf{r})$ от скорости его движения $\mathbf{V}$ (см. (16.2.4)). Для идеальных растворов при $c_0 = 1/2$ из расчёта следует, что

$$m_f^* \sim \frac{v^{2/3} k_{\text{B}} T n^{5/3}}{D^2}, \tag{16.3.1}$$

где n — число атомов (ионов) во флуктуоне, D — коэффициент диффузии. В уравнении движения флуктуона в переменном электрическом поле

$$m_f^* \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + \frac{e}{u}\mathbf{V} = e\mathbf{E} \tag{16.3.2}$$

первый член определяет инерционную силу, второй — силу трения, связанную с рассмотренными ранее процессами диссипации энергии. Сила инерции становится сравнимой с силой трения при частотах

$$\omega \sim \frac{e}{m_f^* u}. \tag{16.3.3}$$

Подставляя сюда выражения для m_f^* (16.3.1) и для u (16.2.6), находим

$$\omega \sim \frac{D}{(vn)^{2/3}}. \tag{16.3.4}$$

При $D \sim 10^{-4}$ см^2/с, $v \sim 10^{-23}$ см$^{-3}$ частота оказывается равной 10^9 Гц.

§ 16.4. Влияние флуктуонов на свойства полупроводников

16.4.1. Электропроводность. Рассмотрим вначале собственный полупроводник. Энергию будем отсчитывать от дна зоны проводимости. Положение флуктуонного уровня зависит от температуры. При температуре $T < T_3$ (см. рис. 16.1.2) уровень с энергией E_e находится ниже дна зоны проводимости, как показано на рис. 16.4.1. Чтобы рассмотреть все возможные ситуации, будем считать, что при достаточно низких температурах (например $T = T_4$, см. рис. 16.1.2) $|E_e| > E_g$. В то же время температура T_4 должна быть достаточной для образования флуктуона. При $T = T_4$ образование флуктуонов происходит за счёт электронов, находящихся около потолка валентной зоны. Поэтому при увеличении числа флуктуонов число дырок в валентной зоне растёт.

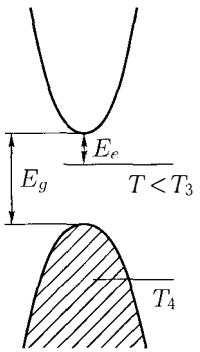


Рис. 16.4.1. Возможное положение флуктуонных уровней в полупроводнике при двух разных температурах: $T < T_3$ (см. рис. 16.1.2) и T_4

Поскольку подвижность флуктуонов очень низкая, то изменение электропроводности будет определяться изменением числа носителей тока. Если увеличение числа носителей тока скомпенсирует уменьшение подвижности части из них в связи с переходом во флуктуонное состояние, то электропроводность увеличится. При повышении температуры флуктуонный уровень приближается ко дну зоны проводимости, что должно привести к необычному для полупроводников уменьшению проводимости при росте температуры.

Когда флуктуонный уровень движется вверх в запрещённой зоне (см. рис. 16.4.1), генерация электронов на этот уровень из валентной зоны уменьшается, что приводит к уменьшению концентрации свободных дырок. Одновременно увеличивается число переходов электронов из зоны проводимости в связанные флуктуонные состояния, что приводит к уменьшению концентрации зонных электронов. В результате уменьшения концентрации носителей тока, так как подвижность флуктуонов мала, электропроводность уменьшится. Соответственно, должны качественно измениться все гальваномагнитные и термомагнитные характеристики полупроводника.

В компенсированных полупроводниках образование флуктуонов при $T < T_3$ не влияет на концентрацию зонных электронов и не изменяет температурных зависимостей сопротивления.

Рассмотрим теперь примесный полупроводник с мелким донорным уровнем $E_Д$ (рис. 16.4.2). Это полупроводник n-типа, и, если не учитывать тепловую генерацию электронов из валентной зоны, его свойства определяются соотношением концентраций флуктуонов n_f

и донорных центров $N_Д$. При $N_Д < n_f$ образование флуктуонов должно понижать электропроводность, так как зонные электроны перейдут во флуктуонные состояния. При $N_Д > n_f$ влияние флуктуонных состояний на электропроводность будет очень небольшим.

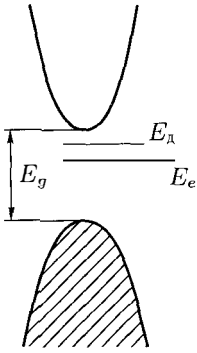


Рис. 16.4.2. Примесный полупроводник с донорным $E_Д$ и флуктуонным E_e уровнями

Образование флуктуонов должно также влиять на прыжковую проводимость в примесной зоне. Если в системе примесных центров возможен переход во флуктуонное состояние, то он должен сопровождаться усилением степени локализации электронов, сжатием их волновых функций и понижением энергии связанных состояний. В результате вероятность прыжков понижается, а энергия активации повышается, что может привести к практически полному подавлению прыжковой проводимости.

16.4.2. Взаимодействие флуктуонов с электромагнитным излучением. Во флуктуонной потенциальной яме может находиться не только основное $1s$ состояние, но и возбуждённое, например $2p$. Под действием инфракрасного облучения возможны переходы между этими состояниями, приводящие к появлению новых полос в оптическом спектре поглощения. Экспериментально оказывается, что наиболее интенсивная полоса соответствует переходу $1s$–$2p$. Её максимум находится в области энергий $\hbar\omega_{1s\to 2p} \approx (0{,}1\text{–}0{,}3)G$ (см. (16.1.2)).

Из-за того, что одному и тому же состоянию флуктуона соответствуют различные распределения ионов (атомов), полоса поглощения будет широкой. В идеальных растворах ширина линии $\delta \approx \omega_{1s\to 2p}/\sqrt{n}$ при $T \approx T_3$.

Должна также появиться широкая полоса, связанная с переходом электронов из флуктуонных состояний в зону проводимости. Если время обратного перехода электрона из зонного во флуктуонное состояние велико, то должно наблюдаться возрастание фотопроводимости во времени.

Глава 17

АВТОЛОКАЛИЗОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

§ 17.1. Спин-поляроны

Сильное взаимодействие носителей тока с магнитной подсистемой в магнитных полупроводниках приводит к тому, что спин зонного электрона ($S = \pm 1/2$) и спины S внутренних (d, f) незаполненных оболочек атома образуют единый спин, равный $S + 1/2$ при $A > 0$ и $S - 1/2$ при $A < 0$, где A — обменный интеграл между зонными (s, p) электронами и электронами внутренних незаполненных (d, f) оболочек атома (см. формулу (15.2.14)) Так как электрон может переходить с атома на атом, то величина спина каждого атома не является фиксированной и зависит от того, находится ли на нём зонный электрон или нет.

Рассмотрим вначале самый простой случай — ферромагнитный полупроводник. Обозначим обменный интеграл (d, f)–(d, f) соседних атомов через J. В ферромагнитной решётке ($J > 0$) при $T = 0$ все спины (и, соответственно, магнитные моменты) ориентированы параллельно и образуют спиновую решётку с величиной спина у атома S. Когда электрон находится на одном из атомов, спин последнего становится равным $S + 1/2$ (при $A > 0$) или $S - 1/2$ (при $A < 0$). Поэтому движение электрона в кристалле сопровождается движением изменённой величины спина атомов. Заметим, что при движении электрона в решётке суммарная проекция спинов на направление намагниченности должна сохраняться, а взаимная ориентация спина отдельного атома и связанного с ним зонного электрона должна соответствовать знаку обменного интеграла A.

При идеальном ферромагнитном упорядочении спины всех атомов, независимо от того, есть ли на них электроны проводимости или нет, направлены одинаково, и переходы зонных электронов с атома на атом изменяют лишь длину векторов магнитных моментов атомов, не изменяя их направления. Такое движение электронов эквивалентно движению по кристаллу изменённых значений спинов $S \pm 1/2$. Связанное электрон-спиновое состояние можно рассматривать как некоторую квазичастицу, для которой Э. Л. Нагаевым было предложено название *спин-полярон*.

Рассмотрим теперь спиновую решётку с антиферромагнитным упорядочением. Пусть $A > 0$. Это значит, что энергетически выгодна параллельная ориентация спинов электронов и атомов. Поэтому при переходе электрона между атомами с противоположной ориентацией спина должны выполняться два условия: **во-первых**, должен сохраняться суммарный спин в направлении антиферромагнитного упорядочения, т. е. сохраняться величина проекций спинов двух соседних атомов и электрона на это направление. На рис. 17.1.1, *а* изображены атомы I и II со спинами S и $-S$ и спин электрона на атоме I, равный $1/2$. Проекция этих спинов на направление намагниченности равна $1/2$. После перехода электрона с атома I на атом II эта проекция должна сохраняться, т. е. проекция суммарного спина на атоме II должна быть $-S + 1/2$. **Во-вторых**, из условия минимума энергии абсолютное значение спина атома II должно быть $S + 1/2$ (так как $A > 0$).

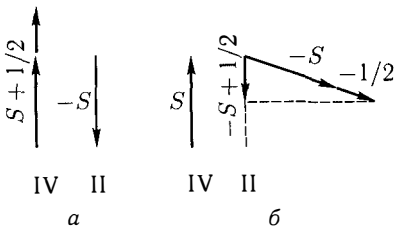


Рис. 17.1.1. Изменение спинового состояния двух атомов I и II (*а*) при переходе с одного атома на второй электрона со спином 1/2 (*б*)

Выполнение этих двух условий возможно лишь, если полный спин атома II повернётся на некоторый угол относительно первоначального положения (рис. 17.1.1, *б*). Но такой поворот спина атома II после перехода на него электрона приводит к увеличению обменной энергии межатомного взаимодействия, минимуму которой соответствует антипараллельная ориентация спинов соседних атомов. Поэтому перескоки электрона между атомами антиферромагнитной решётки возможны лишь при условии, что обменная энергия A достаточно велика по сравнению с энергией межатомного взаимодействия. Эффективная масса спин-поляронов превышает массу электрона и их образование должно приводить к сужению зоны проводимости и образованию узкой спин-поляронной зоны.

§ 17.2. Квазиосцилляторные состояния носителей тока в магнитных полупроводниках

17.2.1. Энергия и эффективные массы зонных электронов в магнитных полупроводниках. При рассмотрении этих состояний удобно пользоваться некоторыми понятиями зонной теории твёрдых тел. В модели сильной связи N-кратно вырожденный (N — число атомов в решётке) энергетический уровень электрона в атоме в кристаллической решётке расщепляется на N квазинепрерывных уровней, образующих энергетическую зону (рис. 17.2.1).

Обозначим ширину зоны через W. Если отсчитывать энергию от энергии электрона в изолированном атоме, то энергия электрона на

дне зоны будет равна $-W/2$. При делокализации электрона его кинетическая энергия понижается в соответствии с соотношением неопределённости $\Delta x \Delta p \sim \hbar$: чем больше Δx, тем меньше энергия электрона $(\Delta p)/2m^*$. Зависимость энергии электрона в зоне от квазиимпульса в простейшем случае для цепочки атомов с периодом a приведена на рис. 17.2.2 (см. рис. 6.7.1).

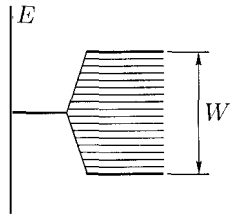


Рис. 17.2.1. Образование зоны шириной W в кристалле из атомных уровней

В модели слабой связи ширина зоны W определяется из соотношения

$$W = \left(\frac{\pi\hbar}{a}\right)^2 \frac{1}{2\sqrt{2}\,m^*}. \qquad (17.2.1)$$

Множитель $\sqrt{2}$ в знаменателе учитывает уменьшение ширины зоны в результате дисперсии. Из формулы (17.2.1) следует, что

$$\frac{1}{m^*} = \frac{2\sqrt{2}\,a^2 W}{(\pi\hbar)^2} \approx \frac{a^2 W}{3\hbar^2}. \qquad (17.2.2)$$

Эффективная масса электрона вблизи дна зоны проводимости обратно пропорциональна ширине зоны.

В трёхмерном координатном пространстве для реальных кристаллических решёток удобно ввести параметр B. Когда импульс изменяется в пределах первой зоны Бриллюэна, энергия изменяется от $-Z|B|$ до $Z|B|$, где Z — координационное число, определяющее число ближайших соседей у каждого атома в решётке (см. гл. 3). Для простой кубической решётки $Z = 6$. Параметр B связан с шириной зоны соотношением

$$W = 2Z|B|. \qquad (17.2.3)$$

Для простой кубической решётки

$$\frac{1}{m^*} \approx \frac{a^2 2Z|B|}{3\hbar^2} = \frac{4a^2|B|}{\hbar^2}. \qquad (17.2.4)$$

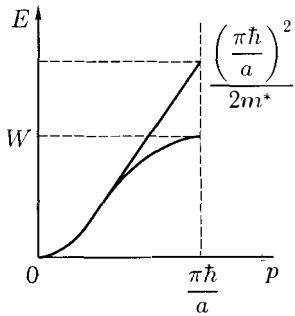


Рис. 17.2.2. Зависимость энергии E электрона от квазиимпульса p для цепочки атомов с периодом a

Взаимодействие между носителями тока и локализованными магнитными моментами атомов в решётке полупроводника приводит к тому, что, **во-первых**, энергия носителей тока становится зависящей от магнитного порядка, и, **во-вторых**, изменяется сам магнитный порядок при движении носителей тока в кристалле. Поскольку такое взаимодействие во многих случаях сильно понижает энергию системы решётка — носитель тока, то оно может приводить к образованию устойчивых связанных состояний, в которых электрон (или дырка) локализуются в ограниченной области пространства.

Рассмотрим взаимодействие электрона с жёсткой, недеформируемой системой упорядоченных магнитных моментов. Энергия обменного взаимодействия электрона в зоне проводимости (s-, p-электроны) с магнитными моментами атомов, обусловленными незаполненными d-, f-оболочками, определяется величиной AS, где A — интеграл обменного sd-взаимодействия, S — суммарный спин внутренних d- и f-оболочек. При $A > 0$ энергетически выгодна параллельная ориентация спина s-электрона и спина d- и f-оболочек, т. е. при такой ориентации спина электрона энергия системы понижается. Антипараллельная ориентация спинов энергетически невыгодна, так как приводит к увеличению энергии системы.

В ферромагнетике все магнитные моменты атомов ориентированы параллельно. Минимальной энергии соответствует параллельная ориентация магнитного момента s-электрона по отношению к магнитным моментам атомов. При этом энергия системы понижается в результате sd-обменного взаимодействия на величину порядка AS. При $A < 0$ устанавливается антипараллельная ориентация, которая также соответствует минимальной энергии системы.

В антиферромагнетике магнитные моменты решётки ориентированы антипараллельно. Поэтому электрон проводимости, двигаясь в решётке, в любой момент времени взаимодействует одновременно с атомами, у которых магнитные моменты направлены параллельно и антипараллельно спину электрона.

В результате этого, при взаимодействии с одними атомами энергия понижается, а с другими — повышается. Если электрон движется настолько быстро, что не успевает переориентироваться, то при таком движении энергия системы остаётся неизменной. В результате малых вариаций ориентации спина электрона при движении средняя энергия понижается на величину второго порядка малости A^2S^2/W, где W — ширина зоны проводимости. Эта энергия существенно меньше, чем энергия обменного взаимодействия электрон–решётка в ферромагнетиках. В результате энергия электрона в антиферромагнетике существенно выше, чем в ферромагнетике. Расчёт даёт следующее выражение для минимальной энергии электрона проводимости в антиферромагнетике в предположении, что электрон не влияет на магнитный порядок в кристалле:

$$E_{\min} = -\frac{1}{2}\sqrt{W^2 + A^2S^2}\,. \tag{17.2.5}$$

При $W \gg AB$

$$E_{\min} \approx -\frac{W}{2}\left(1 + \frac{A^2S^2}{2W^2}\right) = -\frac{W}{2} - \frac{A^2S^2}{4W}.$$

При $A^2S^2 = 0$ энергия $E_{\min} = -W/2$, что соответствует энергии электрона на дне зоны проводимости (см. рис. 17.2.1). Из формулы (17.2.5) следует, что в антиферромагнетике энергия электрона за счёт sd-обмена при $W \gg AS$ понижается дополнительно относительно величины

$-W/2$ на $A^2S^2/4W$, что согласуется с приведённой выше качественной оценкой. В то же время энергия электрона в ферромагнетике при $AS \gg W$ составляет $\sim AS/2$. При $W \gg AS$ выполняется неравенство $A^2S^2/4W \ll AS/2$, т. е. $AS/2W \ll 1$.

На самом деле электрон при своём движении по кристаллу изменяет магнитный порядок и это может сильно понизить энергию системы. Зависимость энергии электрона от магнитного порядка приводит к тому, что при движении электрона магнитный порядок в примыкающей к нему области может изменяться. Такое изменение может приводить к образованию двух типов связанного состояния электрона: *квазиосцилляторному* и *ферронному*.

17.2.2. Квазиосцилляторное состояние электрона в антиферромагнитном ($A < 0$) полупроводнике. Качественную картину *квазиосцилляторного состояния* в антиферромагнетике можно представить следующим образом. При $A < 0$ минимуму энергии соответствует антипараллельная ориентация спинов sd-электрона и атома. Пусть вначале электрон находится на атоме с координатами $(0,0)$, как это изображено на рис. 17.2.3, *а*, и антиферромагнитное состояние не нарушено.

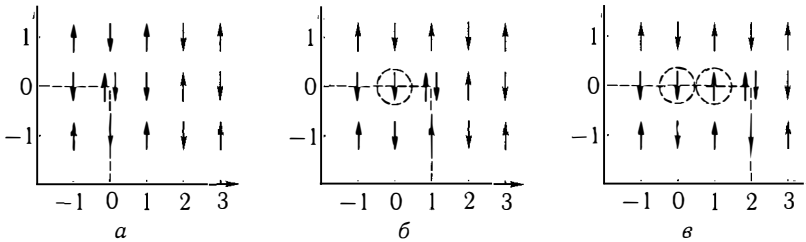


Рис. 17.2.3. Квазиосцилляторное состояние электрона. При переходе лишнего электрона с координатами (0,0) (*а*), на атом с координатами (0,1) (*б*) и (0,2) *в*, энергия системы последовательно увеличивается

Переход электрона из положения (0,0) на соседний атом $(1,0)$, у которого ориентация спина параллельна спину электрона, возможен при $A < 0$ только при условии, что спин электрона перевернётся на 180° и станет антипараллелен спину атома $(1,0)$. Поскольку при этом общий спин системы должен сохраниться, такой переход сопровождается переворотом спина d-электрона у атома $(0,0)$, так что спин на оставленном атоме становится направлен параллельно моменту вертикальной цепочки, которой этот атом принадлежит (обведён пунктиром на рис. 17.2.3, *б*). Точно так же при переходе электрона далее на атом с координатами $(2,0)$ оказывается перевёрнутым спин атома $(1,0)$ (рис. 17.2.3,*с*).

Каждый переворот спина S атомов повышает энергию системы на величину порядка $|J|S$, где J — решёточный обменный интеграл. Число перевёрнутых спинов растёт с увеличением числа шагов

траектории. Возрастает при этом и магнитная энергия системы. При обратном движении перевёрнутые спины исчезают. Это эквивалентно существованию квазиупругой силы, стремящейся вернуть электрон на атом с координатами (0,0). Следовательно, электрон будет совершать осцилляции вокруг первого атома. Такое состояние электрона называется *квазиосцилляторным*. Это — новый тип состояния носителя тока, рассмотренного Э. Л. Нагаевым, который отличается от поляронного тем, что степень деформации периодической структуры осциллирует вместе с осцилляциями электрона у положения равновесия.

Энергию квазиосцилляторного состояния можно оценить следующим образом. Когда электрон попадает на атом, расположенный на расстоянии R от положения равновесия, минимальное значение прироста энергии системы (для прямолинейной траектории) составляет

$$U_{\min} = \frac{|J|SR}{a}, \tag{17.2.6}$$

где $|J|S$ — обменная энергия, приходящаяся на один атом, a — период решётки, R/a — число шагов, которые совершает электрон, удаляясь на расстояние R. Однако, реальная траектория электрона должна отличаться от прямолинейной, так как в соответствии с принципом неопределённости, ограничение пространства, в котором движется электрон, атомами на прямой линии (как и всякая локализация электрона) должно приводить к увеличению его энергии.

Другим предельно альтернативным вариантом движения электрона является модель случайных блужданий (диффузия электрона в решётке). В результате случайных блужданий электрон сделал бы в среднем $(R/a)^2$ шагов и энергия разупорядочения была бы

$$U_{\max} = |J|S\left(\frac{R}{a}\right)^2, \tag{17.2.7}$$

что в R/a раз больше $U_{\min}$. Поэтому средняя энергия разупорядочения $\widetilde{U}$ должна находиться в интервале $U_{\min} < \widetilde{U} < U_{\max}$. Величину R можно рассматривать как радиус спин-полярона. Если R велико по сравнению с постоянной решётки, то можно воспользоваться приближением эффективной массы. В этом случае нахождение энергии основного состояния эквивалентно нахождению наименьших собственных значений энергии соответствующего уравнения Шрёдингера. Можно показать, что при потенциальной энергии $U(r) \sim 1/R$ наименьшее собственное значение энергии равно

$$E_1 \approx -6\,|B^*| + \left(\frac{9\pi}{8}\right)^{2/3}\left[|B^*|\,(|J|S)^2\right]^{1/3}, \tag{17.2.8}$$

где величина B^* определяет ширину спинполяронной зоны и связана с шириной B «затравочной» зоны свободных электронов (см. (17.2.3)) соотношением

$$B^* = \frac{\sqrt{2S}\,B}{2S+1}. \tag{17.2.9}$$

Если рассматриваемые эффекты не связаны с конкретной кристаллической структурой, то решётку можно считать простой кубической с $Z = 6$. При изменении квазиимпульса в пределах первой зоны Бриллюэна энергия электрона изменяется в пределах от $-Z|B|$ до $Z|B|$, т. е. $W = 2Z|B|$.

При $U(r) \sim 1/R^2$ минимальное собственное значение энергии соответствует энергии трёхмерного осциллятора

$$E_2 \approx -6|B^*| + 3\sqrt{|B^*||J|S}\,. \tag{17.2.10}$$

Условием применимости метода эффективной массы является требование, чтобы характерная длина, которой определяется убывание волновой функции с расстоянием, была намного больше постоянной решётки, т. е. $\left(\dfrac{|B^*|}{|J|S}\right)^x \gg 1$, где $x = 1/3$ для $U(r) = U_{\min}$ и $x = 1/4$ для $U(r) = U_{\max}$. Для квазиосцилляторных состояний меньшего радиуса, когда приближение эффективной массы не применимо, оценить значение энергии можно с использованием аппарата функций Грина.

Для траекторий электрона с числом шагов, не превышающим 3, можно показать, что

$$E \leqslant -3{,}7|B^*| + 11|J|S. \tag{17.2.11}$$

Таким образом, во всех случаях минимальная энергия электрона с учётом движения спина атома (d- или f-оболочки) оказывается сравнимой с минимальной энергией зонного состояния $W/2$, в то время как для неподвижных спинов атомов (d- или f-оболочки) минимальная энергия зонного электрона значительно выше и составляет $\sim W^2/(AS)$.

Наличие нулевых колебаний спинов магнитных атомов и замкнутых траекторий приводит к возможности движения квазиосциллятора в кристалле. Однако ширина энергетической зоны квазиосциллятора очень мала из-за большой эффективной массы. По порядку величины она сравнима с шириной зоны магнонов.

17.2.3. Движение электрона в полупроводниках с ферромагнитным ($A > 0$) упорядочением. В этом случае переход электрона с атома I на атом II (см. рис. 17.1.1) сопровождается поворотом вектора полного спина атома II на угол, при котором его проекция на ось ферромагнитного упорядочения равнялась бы $-S + 1/2$. При отклонении полного спина атома II на этот угол энергия системы увеличится на величину энергии магнона (см. гл. 15). При обратном переходе, а также при переходе электрона на соседний атом справа со спином, параллельным спину атому I, спин атома II восстанавливает свою прежнюю ориентацию и величину.

Таким образом, спин электрона на атомах подрешётки атомов I параллелен спину атомов этой подрешётки. Переход электрона на атом подрешётки II сопровождается рождением магнона, а возвраще-

ние электрона на атом подрешётки I сопровождается исчезновением магнона.

Следует, однако, иметь в виду, что, кроме рассмотренных переходов электрона с атомов подрешётки II на атомы подрешётки I с восстановлением спина, возможны также переходы, сохраняющие отклонение спина атомов II и индуцирующие отклонение спина атомов подрешётки I. Поскольку энергия системы с каждым переходом возрастает, такие переходы приводят к возникновению осцилляций такого же типа, как и при $A < 0$, которые накладываются на движение спин-полярона в кристалле. Однако их роль здесь значительно меньше — они увеличивают массу спин-поляронов не более чем на 25%.

Энергией, затрачиваемой на генерацию магнона при условии $|J|S \ll \ll |B|$ можно пренебречь. Поэтому закон дисперсии квазиосциллятора аналогичен закону дисперсии свободного зонного электрона, но с увеличенной в $\sqrt{2S+1}$ раз эффективной массой.

Таким образом, переход электрона при $A > 0$ с атома I на атом II сопровождается изменением ориентации спина атома II. Следующий переход электрона возможен двумя способами: либо с уничтожением отклонения спина атома II, либо с его сохранением и появлением уже отклонения спина на следующем соседнем атоме. В первом случае электрон (или точнее спин-полярон, см. следующий параграф) может беспрепятственно продолжить своё трансляционное движение в кристалле. Переходы же второго типа вызывают движение типа квазиосцилляторного.

Расчёт даёт следующее выражение для *эффективной массы* m_Q *квазиосциллятора*

$$m_Q = \frac{Z\sqrt{2S+1}}{a^2 W}\hbar^2, \tag{17.2.12}$$

a — расстояние между атомами. Сравнение с эффективной массой зонного электрона (формула (17.2.2)) показывает, что при $A > 0$ минимальная эффективная масса квазиосциллятора и его энергия оказываются того же порядка, что и у зонного электрона.

§ 17.3. Ферроны

Электрону в антиферромагнитном кристалле ($J < 0$) энергетически выгодно образовать вокруг себя ферромагнитный домен, который является для него потенциальной ямой, и в нём локализоваться. При этом затраты энергии на переориентацию магнитных моментов атомов компенсируются понижением энергии электрона в ферромагнитной области, представляющей для электрона в антиферромагнитном полупроводнике потенциальную яму. Такое устойчивое образование носителя тока и окружающей его ферромагнитной области в антиферромагнитном полупроводнике называется *ферроном*. Ферроны, в принципе,

могут образовываться на базе электрона зоны проводимости или дырки валентной зоны и иметь заряд $-e$ или $+e$, соответственно.

Ферроны могут перемещаться по полупроводнику, однако подвижность ферронов очень мала, так как магнитный момент ферромагнитной области настолько велик, что её можно считать квазиклассическим объектом.

Комплексы электрон + ферромагнитная область, предсказанные в 1967 г. Э. Л. Нагаевым, представляют собой квазичастицы совершенно иного типа, чем магнитные поляроны. Ферроны при достаточно высоких температурах разрушаются, но если глубина потенциальной ямы достаточно велика, они могу существовать даже в парамагнитной области.

17.3.1. Ферроны в полупроводниках с широкой зоной проводимости. Сдвиг энергии электрона в результате sd-обмена в широкозонных антиферромагнитных полупроводниках ($W \gg AS$) является величиной второго порядка малости по AS/W (см. (17.2.5)), в то время как в ферромагнитных — первого порядка (энергия в ферромагнетиках в результате sd-обмена понижается на величину $\sim AS$). Поэтому электрон в антиферромагнитном полупроводнике можно рассматривать, в первом приближении, как зонный электрон в обычном полупроводнике. Внутри ферромагнитной области энергия электрона сдвинута вниз по сравнению с антиферромагнитными областями на величину $|A|S/2$. Ферромагнитная область представляет собой для электрона потенциальную яму глубиной $|A|S/2$.

Чем больше объём феррона, тем ниже электронная энергия E_e. Однако, при увеличении объёма феррона увеличивается энергия обмена между локализованными магнитными моментами атомов. Поэтому на создание ферромагнитной области в антиферромагнетике затрачивается энергия

$$E_M = \frac{4\pi}{3}\left(\frac{R}{a}\right)^3 |J|S, \tag{17.3.1}$$

где R — радиус феррона, J — решёточный обменный интеграл, определяющий энергию ферро- или антиферромагнитного упорядочения, S — спин d- и f-оболочек атома, a — межатомное расстояние, $|J|S$ — обменная энергия, приходящаяся на один атом, множитель перед $|J|S$ — число атомов в объёме феррона радиуса R. Энергия E_M пропорциональна объёму феррона и энергии обменного взаимодействия между соседними атомами.

Основное состояние электрона (при $T = 0$) находится из условия минимума полной энергии системы $E_e + E_M$, где

$$E_e = -\frac{|A|S}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \tag{17.3.2}$$

есть сумма потенциальной и кинетической энергий электронов (m^* — эффективная масса электрона, k — его волновой вектор).

Из соображений симметрии, при заданном объёме феррона, наименьшее значение энергии феррона соответствует сферической форме феррона. Полная энергия феррона E_f, отсчитанная от минимальной энергии кристалла с невозмущённым антиферромагнитным упорядочением, при радиусе феррона $R \gg a$ имеет вид

$$E_f = -\frac{|A|S}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + 4\frac{\pi}{3}\left(\frac{R}{a}\right)^3 |J|S. \qquad (17.3.3)$$

Здесь первое и второе слагаемые — потенциальная и кинетическая энергии локализованного электрона, последнее — обменная энергия ферронной области в решётке.

Равновесное значение радиуса феррона определяется условием минимума полной энергии системы $\partial E_f/\partial R = 0$. В явном виде решение этого уравнения можно получить лишь при определённых предположениях. При типичных значениях параметров $AS/2W \approx 0{,}1$ и $W \approx 3$ эВ (такие значения характерны для магнитного полупроводника EuTe) радиус феррона R составляет 2–3 постоянных решётки, так что магнитный момент феррона может достигать нескольких десятков атомных. При этом энергия феррона, определяющая температурную область его существования, составляет приблизительно 10 К.

В общем случае из формулы (17.3.3) следует, что чем меньше энергия $|J|S$, затраченная на переворот магнитного момента атома при образовании ферромагнитной области, тем при больших значениях R сохраняется условие выгодности образования феррона ($E_f < 0$), т. е. чем меньше $|J|S$, тем больше равновесный радиус феррона. И наоборот, для больших $|J|S$ радиус феррона мал.

При фиксированном радиусе феррона R его минимальная энергия увеличивается по модулю при уменьшении $|J|S$ и уменьшается при его увеличении.

В сильных магнитных полях ферроны разрушаются, причём разрушение происходит в полях, меньших поля схлопывания подрешёток антиферромагнетика $H_c \approx 2|J|$.

При повышении температуры ферроны диссоциируют, причём температура диссоциации может превышать температуру Нееля T_N, ниже которой в кристалле устанавливается антиферромагнитный порядок.

Заметим, что ферронные состояния возможны не только в антиферромагнитных полупроводниках, но и в ферромагнитных полупроводниках при высоких температурах, когда ферромагнитное упорядочение в значительной степени нарушено, т. е. в области температур, где существуют сильные ферромагнитные флуктуации намагниченности, способные захватывать электроны и образовывать состояния с меньшей энергией, чем энергия флуктуаций без электрона.

17.3.2. Ферроны в полупроводниках с узкими зонами. В полупроводниках с узкими зонами выполняется соотношение $AS \gg W$. Особенность этого случая состоит в том, что электрон может быть

захвачен не только ферромагнитной областью, но и отдельным атомом, спин которого параллелен магнитным моментам его соседей. В этом случае приближение эффективной массы не подходит.

Условие существования ферронов лучше выполняется при больших S. Например, при $W \approx 0{,}5$ эВ ферроны могут реализоваться при температуре $T < T_N \approx 40$ К при $S = 7/2$, но лишь при $T < 8$ К при $S = 1$.

При $A < 0$ эффективная масса феррона малого радиуса ($R \approx \approx 0{,}1$–$0{,}3$ нм) настолько велика, что электрон можно считать автолокализованным. При $A > 0$ эффективная масса феррона будет порядка электронной. Такой феррон может перемещаться в кристалле, образуя ферронную зону со своим законом дисперсии.

17.3.3. Феррон-поляронные состояния. Стабильность ферронов существенно повышается в результате поляризации ими решётки кристалла. Константа λ (см. формулу (11.1.3)) связи электронов с оптическими фононами в таких кристаллах невелика, а именно 2–3. Поэтому свободный зонный электрон слабо поляризует решётку. Однако электрон, захваченный ферромагнитной областью, поляризует решётку значительно сильнее. В этом случае поляронный вклад в энергию составляет, приблизительно, $e^2/\varepsilon^* R$, где $1/\varepsilon^* = 1/\varepsilon_\infty + 1/\varepsilon_0$, ε_∞ и ε_0 — высокочастотная и статическая диэлектрические проницаемости кристалла (см. (11.2.8)), R — радиус ферромагнитной области. Для типичных магнитных полупроводников поляронный вклад в энергию феррона составляет 0,2–0,3 эВ, что сравнимо с выигрышем в энергии при образовании ферромагнитной области в антиферромагнитном полупроводнике. Поэтому возникающее связанное состояние зонного электрона является смешанным *феррон-поляронным*.

Например, для халькогенидов европия верхняя граница температурной области существования ферронов, без учёта электрон-фононного взаимодействия, составляет около 9 К. С учётом электрон-фононного взаимодействия она увеличивается до $\approx$21 К, т. е. более чем вдвое.

17.3.4. Локализованные ферроны. Подобно тому, как свободный электрон проводимости создаёт микрообласть и локализуется в ней, в магнитных полупроводниках возможно образование ферромагнитной области электроном, локализованным на донорном примесном атоме с незаполненными f- и d-оболочками. Такой феррон представляет собой ферромагнитную сферическую область, в центре которой находится донорный атом. Ферроны такого типа являются жёстко локализованными в кристалле. Если примесный атом замещает один из атомов решётки, то магнитный момент феррона малого радиуса ориентируется коллинеарно направлению магнитного момента подрешётки, которой принадлежит примесный атом.

Аналогичная ситуация имеет место, по-видимому, и для локализованных ферронов большого радиуса. Поэтому магнитные моменты образующихся в решётке локализованных ферронов, при равной вероятности замещения магнитных атомов в подрешётке антиферромаг-

нетика, имеют суммарный магнитный момент равный нулю. Чтобы разорвать связь магнитного момента феррона с моментом подрешётки, которой он принадлежит, нужно достаточно сильное поле. Поэтому должно существовать некоторое критическое поле, при котором магнитные моменты локализованных ферронов, принадлежащих различным подрешёткам, ориентируются одинаково.

Для случая широких зон $W \gg AS$ расчёт даёт следующее значение радиуса локализованного феррона, справедливое для $R > a_0$:

$$R \approx \frac{a_0}{2} \ln \left(\frac{AS}{2\pi F} \left(\frac{a}{a_0} \right)^3 \right), \tag{17.3.4}$$

где a — межатомное расстояние, a_0 — радиус Бора (см. формулу (2.1.10)), F — энергия на создание ферромагнитного упорядочения. Для гейзенберговского антиферромагнитного полупроводника $F = |J|S$. Для оценки величины R возьмём эффективную массу равной массе свободного электрона $m^* = m_0$, $AS/2 = 0{,}3$ эВ, $\varepsilon = 20$, $a_0 = 0{,}053$ нм. При $F = 10^{-3}$ эВ величина $R \approx 1{,}2$ нм.

В метамагнетиках (магнетиках с аномально малым обменным интегралом J между соседними атомами), где магнитная энергия, затрачиваемая на создание ферромагнитной области, очень мала, возможны ферронные состояния гораздо большего радиуса. Для метамагнетика с $F = 10^{-5}$ эВ, $R \approx 3{,}5$ нм. В первом случае момент феррона равен примерно 60, а во втором — 1500 атомных моментов S.

17.3.5. Термодинамический метод описания ферронов. Если рассматривать ферроны как магнитные флуктуоны, то для их описания можно использовать термодинамический подход, развитый для анализа свойств немагнитных флуктуонов (см. гл. 16). В магнитных полупроводниках, содержащих атомы переходных или редкоземельных элементов с нескомпенсированными спинами, могут также существовать *магнитные флуктуоны* (*ферроны*) — область изменённой намагниченности, стабилизированная локализованным в ней электроном.

Образование области изменённой намагниченности связано с обменным sd- или sf-взаимодействием нескомпенсированных спинов и спина электрона проводимости. В зависимости от знака обменного интеграла A спин автолокализованного электрона проводимости ориентирован параллельно ($A > 0$) или антипараллельно ($A < 0$) направлению преимущественной ориентации окружающих электрон спинов атомов. Ориентированные магнитные моменты атомов создают эффективное магнитное поле, образующее потенциальную яму, в которой электрон локализуется, образуя феррон.

Для направления спина электрона, соответствующего его низшей энергии, потенциальная энергия $V(\mathbf{r})$ обменного взаимодействия электрона с неоднородным изменением намагниченности $M_z(\mathbf{r})$ ($M_x =$

$= M_y = 0$) в области феррона будет отрицательна:

$$V(\mathbf{r}) = -A\frac{M_z(r) - M_0}{M^0}. \qquad (17.3.5)$$

Энергия отсчитывается от дна зоны проводимости идеального кристалла со средними магнитными моментами атомов, соответствующими равновесному значению намагниченности $\mathbf{M}_0 = \mathbf{M}_0(T)$ ($\mathbf{M}^0 = \mathbf{M}_0(0)$).

Определяя энергию электрона в этом поле намагниченности и изменение термодинамического потенциала $\Delta\Phi$ при создании неоднородности намагниченности, как и при выводе формулы (16.1.4), можно найти функционал $I[\psi(\mathbf{r}), \mathbf{M}(\mathbf{r})]$:

$$I[\psi(\mathbf{r}), \mathbf{M}(\mathbf{r})] = \frac{\hbar^2}{2m^*}\int |\nabla\psi(\mathbf{r})|^2\, d\mathbf{r} - \frac{A}{M^0}\int [M_z(\mathbf{r}) - M_0]\, |\psi(\mathbf{r})|^2\, d\mathbf{r} +$$
$$+ \int \left\{\varphi[\mathbf{M}(\mathbf{r})] - \varphi(\mathbf{M}_0) + \frac{\beta(\nabla\mathbf{M})^2}{2}\right\} d\mathbf{r}, \qquad (17.3.6)$$

минимум которого определяет изменение термодинамического потенциала системы $\Delta\Phi$, стационарное распределение намагниченности $M_z(\mathbf{r})$ в ферроне и волновую функцию электрона $\psi(\mathbf{r})$. Определение минимума функционала (17.3.6) *по* $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ *при заданной* $\psi(\mathbf{r})$ эквивалентно определению намагниченности в эффективном поле $\mathbf{H}_e[\psi(\mathbf{r})]$, обусловленном обменным взаимодействием с электроном и равном

$$H_{ez}[\psi(\mathbf{r})] = \frac{A\,|\psi(\mathbf{r})|^2}{M^0}, \quad H_{ey} = H_{ex} = 0. \qquad (17.3.7)$$

Распределение намагниченности $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ и разность

$$\varphi[\mathbf{M}(\mathbf{r})] - A|\psi^2|\frac{M_z}{M_0} = \varphi[\mathbf{M}(\mathbf{r})] - \mathbf{H}_e\mathbf{M} \equiv \varphi_H\{\mathbf{H}_e[\psi]\} \qquad (17.3.8)$$

однозначно определяются полем $\mathbf{H}_e(\mathbf{r})$. Если пренебречь последним членом в выражении (17.3.6), то $\varphi_H\{\mathbf{H}_e[\psi]\}$ имеет смысл плотности термодинамического потенциала магнетика в однородном внешнем поле $\mathbf{H}_e$. Подставляя это значение намагниченности в (17.3.6), получаем функционал $I[\psi(\mathbf{r})]$, аналогичный функционалу (16.1.4):

$$I[\psi(\mathbf{r})] = \frac{\hbar^2}{2m^*}\int |\nabla\psi|^2\, d\mathbf{r} +$$
$$+ \int \left\{\varphi_H[H_e[\psi(\mathbf{r})]] - \varphi_H(0) + \mathbf{H}_e\mathbf{M}_0 + \frac{1}{2}\beta(\nabla\mathbf{M}[\psi])^2\right\} d\mathbf{r}, \qquad (17.3.9)$$

где β — некоторый коэффициент (см. формулу (16.1.1)).

17.3.6. Ферроны в парамагнетиках. Рассмотрим ферроны в идеальных парамагнетиках. Состояние феррона определяется *условием* минимума функционала (17.3.9). В идеальных парамагнетиках прямое взаимодействие между спинами магнитных атомов отсутствует, коэф-

фициент $\beta = 0$, а плотность термодинамического потенциала $\varphi_H(\mathbf{H}_e)$ в эффективном поле $\mathbf{H}_e$, определяемом формулами (17.3.7), для кристаллов с одним магнитным атомом в ячейке определяется формулой

$$\varphi_H = -\frac{k_\text{B}T}{v}\sum_{m=-S}^{S}\exp\left(-\frac{\mu m H_e}{k_\text{B}ST}\right) = -A|\psi|^2 - \\ -\frac{k_\text{B}T}{v}\ln\left\{1-\exp\left[-\frac{Av}{Sk_\text{B}T}|\psi|^2(2S+1)\right]\right\} + \\ +\frac{k_\text{B}T}{v}\ln\left[1-\exp\left(-\frac{Av}{Sk_\text{B}T}|\psi|^2\right)\right]. \quad (17.3.10)$$

Здесь S — спин атома, $\boldsymbol{\mu} = v\mathbf{M}^0$ — его магнитный момент, v — объём, приходящийся на один атом.

Используя выражение для φ_H и волновую функцию (16.1.10), можно свести задачу минимизации функционала (16.5.5) к задаче нахождения функции $I(a)$ (см. (16.1.11), (16.1.12)), если заменить $c_0 \to S$, $b \to 1$, $F \to A/S$, $f(a) \to f_p(a)$, где

$$f_p(a) = \int_0^a \left(\ln\frac{a}{x}\right)^{3/2}\left[\frac{1}{e^x-1} - \frac{2S+1}{e^{(2S+1)x}-1}\right]dx. \quad (17.3.11)$$

Функция

$$f_p(a) \approx \frac{3aS\sqrt{\pi}}{4}\left[1 - \frac{a(S+1)}{12\sqrt{2}}\right] \quad (17.3.12)$$

при $a(S+1) \ll 1$, $f_p(a) \approx 1$ при $a(S+1) \approx 1$ и $f_p(a) \approx (\ln a)^{3/2} \times \ln(S+1)$ при $a \gg 1$. Можно провести численные оценки. При $S = 1/2$, ширине зоны проводимости $\Delta E = 5$ эВ и $\Phi = 0{,}5$ эВ (см. § 16.1) температура $T_3 \approx 50$ К (см. рис. 16.1.2), $n(T_3) \approx 30$, $n(T = 5\text{ К}) \approx 100$.

В отличие от растворов ферроны легко возникают даже при наличии потенциального барьера из-за малого времени релаксации спинов. В ферронах намагниченность в центре феррона близка к намагниченности насыщения при $T = 0$ К, т.е. $M_z(0) \approx M^0$, так что феррон представляет собой как бы ферромагнитную область в парамагнитном кристалле.

Намагниченность $M_z(\mathbf{r})$ создаёт магнитный момент $\mathbf{M}_f$, параллельный спину электрона. Момент $\mathbf{M}_f$ можно рассматривать как перенормированный момент электрона, который при образовании феррона оказывается значительно большим. В идеальном парамагентике

$$M_f = \int \mathbf{M}_z(r)\,d\mathbf{r} = \frac{2\mu}{\sqrt{\pi}\,S^2}\,f_{1p}(a_0)\frac{A}{k_\text{B}Ta_0}, \quad (17.3.13)$$

$$f_{1p} = \int_0^a \frac{dx}{x}\sqrt{\ln\frac{a}{x}}\left[S - \frac{1}{e^x-1} + \frac{2S+1}{e^{(2S+1)x}-1}\right]. \quad (17.3.14)$$

При $S \approx 1$, $T \approx T_3$, получается $M_f \approx n\mu$ (μ — магнитный момент атома, n — число атомов в ферроне).

В ферромагнетиках зависимость $I(a)$, по сравнению с аналогичной зависимостью для твёрдых растворов (см. рис. 16.1.2), не имеет максимума, как показано на рис. 17.3.1, а убывает с ростом a от точки $a = 0$ ($I(0) = 0$), достигая минимума при некотором значении $a = a_0$.

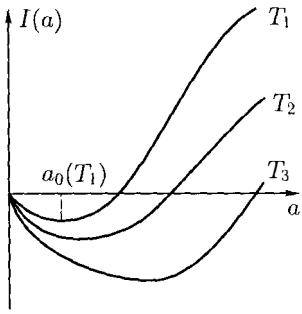


Рис. 17.3.1. Примерные зависимости $I(a)$ при трёх температурах $T_1 < T_2 < T_3$

Барьер между зонными и ферронными состояниями электронов отсутствует. При не очень низких температурах, пока $a_0 \geqslant 1$, как и в идеальном парамагнетике, эффективное поле изменяет намагниченность в центре флуктуона практически до максимального значения M^0. Однако радиус магнитных ферронов уменьшается не при понижении температуры, а при её повышении. Как видно из рис. 17.3.1, при понижении температуры минимум на кривой $I(a)$ поднимается вверх и смещается влево.

С понижением температуры энергия электрона E_e быстро уменьшается и при некоторой температуре становится порядка $k_B T$. Тогда уже нельзя использовать применённый способ описания флуктуона, в частности адиабатическое приближение. При более низких температурах говорить о флуктуонных состояниях нельзя. Электроны находятся в состояниях зонного типа с перенормированной энергией и магнитным моментом в результате взаимодействия со спиновыми волнами. Физически это связано с тем, что при низких температурах магнитные моменты атомов образуют упорядоченную решётку и параллельны или антипараллельны спину электрона. Любой поворот спинов приводит к повышению энергии электрона. Поэтому ферроны образуются только при конечной температуре, когда существует значительный спиновый беспорядок. Образование области почти параллельных спинов может привести к возникновению ферронных состояний с достаточно низкой энергией. При дальнейшем повышении температуры увеличивается спиновый беспорядок, что приводит к увеличению возможного выигрыша в потенциальной энергии электрона при переходе в ферронное состояние.

В парамагнитной области наоборот, повышение температуры смещает кривую $I(a)$ вверх, глубина минимума уменьшается, и образование ферронов становится энергетически невыгодным. Верхняя граница существования ферронов в ферромагнетиках соответствует температуре Кюри.

Ферроны большого радиуса образуются в кристаллах с шириной зоны проводимости $\Delta E \gg A$. Однако, во многих соединениях переходных металлов выполняется противоположное условие $A \gg \Delta E$. В этом

случае сильное взаимодействие приводит к возникновению связанного состояния электрона проводимости, находящегося на одном из атомов, и спина этого атома с суммарным спином $S \pm 1/2$. Такие спин-электронные комплексы движутся в кристалле как некоторые квазичастицы с изменённой эффективной массой. При низких температурах эти квазичастицы находятся в состояниях зонного типа. При более высоких температурах взаимодействие квазичастиц со спиновыми флуктуациями может сделать энергетически выгодным образование магнитных ферронов. Антиферромагнитное взаимодействие между спинами атомов, очевидно, затрудняет образование магнитных ферронов.

17.3.7. Подвижность магнитных флуктуонов. Движение ферронов в парамагнетиках связано с процессами спиновой диффузии. Для оценки величины подвижности u воспользуемся формулой (16.2.6), где вместо коэффициента диффузии D будем использовать коэффициент спиновой диффузии D_S. Отметим, что в реальных системах всегда имеется прямое взаимодействие между спинами. Им можно пренебречь при температурах, которые существенно больше по сравнению с температурой магнитного упорядочения — температурой Кюри (Нееля) магнетика T_c. При выполнении условия $T_3 \gg T_c$ (объяснение величины T_3 см. в § 16.1) косвенное взаимодействие между спинами, обусловленное электроном, оказывается намного больше прямого и именно оно определяет величину D_S. Учитывая это обстоятельство, можно получить оценку для величины подвижности u феррона в парамагнетиках

$$u \sim \frac{eAv^{2/3}}{\hbar k_B T n^{11/6}(T)} \sim \frac{ev^{2/3}}{\hbar n^{5/6}(T_3)} \left(\frac{T}{T_3}\right)^{1/10} \quad \text{при} \quad T_c \ll T < T_3. \qquad (17.3.15)$$

Как и следовало ожидать, величина подвижности ферронов в парамагнетиках (17.3.15) существенно выше, чем в растворах. Например, при $v = 10^{-23}$ см$^{-3}$ и $n = 10^3$ $u \approx 1$ см^2/Вс и слабо зависит от температуры, в отличие от подвижности поляронов малого радиуса.

17.3.8. Эффективная масса магнитного флуктуона. К ферронам, так же как флуктуонам в растворах (см. § 16.3), не применимо понятие длины свободного пробега. Поэтому их эффективная масса m_f^* не должна входить в кинетические характеристики в постоянных внешних полях. Однако при движении в быстропеременных полях определяемая эффективной массой инерционная сила может оказаться сравнимой с диссипативной. Изменение термодинамического потенциала при образовании движущегося со скоростью $\mathbf{V}$ феррона записывается в виде

$$\Delta\Phi(\mathbf{V}) = \Delta\Phi(0) + \frac{1}{2} m_f^* \mathbf{V}^2. \qquad (17.3.16)$$

Минимизировав $\Delta\Phi(\mathbf{V})$ при малых $\mathbf{V}$, можно найти эффективную массу феррона m_f^*. Как и в случае поляронов сильной связи, эффективная масса магнитных флуктуонов получается больше массы свободного

электрона. Для идеальных парамагнетиков при температуре $T \sim T_3$ можно получить выражение

$$m_f^* \sim \frac{\hbar^2 n^{4/3}}{v^{2/3} k_B T_3}, \tag{17.3.17}$$

где n — число атомов в ферроне. Из (17.3.17) при $T_3 \approx 300$ К, $v \approx \approx 10^{-23}$ см$^{-3}$ получаем оценку $m_f^* \sim 10^{-25} n^{4/3}$ г, т. е. много масса феррона больше массы свободного электрона. Эффективная масса феррона m_f^* в парамагнетике сравнима с массой атома и слабо зависит от температуры.

17.3.9. Влияние ферронов на свойства антиферромагнитных полупроводников. Рассмотрим сначала случай локализованных ферронов. Если спины электронов соседних доноров параллельны друг другу и их ферромагнитные области не перекрываются, то электрон получает выигрыш в энергии s-, p-, d-, f-обмена не только в микрообласти вокруг своего атома, но и в микрообласти соседнего атома, куда при $R \geqslant a_B$ он проникает с вероятностью $\sim Q^2$, где Q — интеграл перекрытия орбиталей соседних атомов. При этом энергия электрона дополнительно понижается на величину ASQ^2. Однако, одновременно возрастает обменная энергия между электронами на величину $\sim Q^2 e^2/a_0\varepsilon$. Поэтому при $AS \gg e^2/(a_0\varepsilon)$ становится энергетически более выгодным состояние с параллельной ориентацией магнитных моментов соседних ферронов. В результате, при увеличении концентрации доноров, в антиферромагнитном полупроводнике может установиться ферромагнитное упорядочение локализованных ферронов, так что кристалл перейдёт в ферромагнитное состояние. Такая ситуация возможна в метамагнетиках, у которых радиус ферронов R достаточно велик.

Интересная ситуация возникает при адсорбции донорных атомов на поверхности антиферромагнитного полупроводника. Валентный электрон каждого адсорбированного атома затягивается в кристалл и создаёт вблизи себя ферромагнитную область. Так как перекрытие ферромагнитных областей соседних атомов с одинаково направленными магнитными моментами уменьшает затраты энергии на их создание, реализуется своеобразный механизм притяжения между адсорбированными атомами, вызванный энергетической выгодностью слияния их ферромагнитных областей. Это некоторый новый механизм связи. Такая связь, так же как электронная связь ионов в металлах, не имеет насыщения: она может объединять сколь угодно большое число адсорбированных атомов. При этом спины их валентных электронов ориентированы параллельно друг другу и, поскольку электроны локализованы, такая система не обладает электронной проводимостью. Возможен переход всего кристалла в ферромагнитное состояние без появления у него проводимости.

Образование локализованных ферронов изменяет также магнитную восприимчивость антиферромагнитного полупроводника. При магнит-

ном поле $H = 0$ магнитные моменты ферронов направлены параллельно направлению намагниченности подрешёток. В перпендикулярном к этому направлению магнитном поле восприимчивость $\chi_{\perp F}$ определяется поворотом магнитных моментов подрешёток и ферронов в направлении магнитного поля $\mathbf{H}$. Специфика магнитной восприимчивости ферронных антиферромагнитных полупроводников определяется, с одной стороны, большой величиной магнитных моментов ферронов, а с другой стороны, лёгкостью, по сравнению с обычными ферромагнетиками, их поворота. Поэтому поворот магнитных моментов ферронов опережает поворот магнитных моментов подрешёток. Это приводит к тому, что отношение поперечной магнитной восприимчивости $\chi_{\perp F}$ к магнитной восприимчивости $\chi_{\perp}$ идеального антиферромагнетика выражается соотношением

$$\frac{\chi_{\perp F}}{\chi_{\perp}} \approx R^5 n_f a^{-2}, \tag{17.3.18}$$

где n_f — концентрация ферронов. Величина $\chi_{\perp F}$ может составлять десятки процентов от $\chi_{\perp}$.

Линейный рост суммарного магнитного момента ферронов при увеличении магнитного поля H продолжается до значения H_{cF}, при котором моменты всех ферронов оказываются ориентированными по полю. Величина магнитного поля H_{cF} оценивается по формуле

$$H_{cF} \approx \left(\frac{a}{R}\right)^2 H_c, \tag{17.3.19}$$

где H_c — поле схлопывания магнитных подрешёток.

Возникновение ферронов любого типа при понижении температуры приводит к аномалиям электрических и акустических свойств антиферромагнетных полупроводников. Например, в антиферромагнитных полупроводниках EuSe и EuTe наблюдаются аномальные зависимости фотопроводимости и люминесценции от магнитного поля. Изменяется также характер зависимости фарадеевского вращения плоскости поляризации света от магнитного поля, температурная зависимость электропроводности.

§ 17.4. Ферронные капли

Автолокализация электронов в легированном антиферромагнитном полупроводнике приводит к тому, что его основное состояние перестаёт быть однородным: в кристалле возникают ферромагнитные области — ферроны, окружённые антиферромагнитной матрицей. При относительно небольших концентрациях носителей тока энергетически выгодно образование одноэлектронных ферронов — микрообластей с ферромагнитным упорядочением спинов и локализацией в каждой из них по одному электрону.

При увеличении концентрации электронов число ферронов растёт, расстояние между ними уменьшается, и появляется вероятность слия-

ния одноэлектронных ферронов в капли. При слиянии ферронов в капли за счёт кулоновского отталкивания увеличивается потенциальная энергия и за счёт увеличения энергии связи — кинетическая энергия электронов. Но одновременно уменьшаются затраты магнитной энергии на создание областей ферромагнитной фазы. Если уменьшение энергии превосходит увеличение энергии электронов, то процесс слияния ферронов и образования ферронных капель становится энергетически выгодным. При этом все зонные электроны концентрируются в ферронных каплях, а антиферромагнитная матрица остаётся изолятором. В идеальном изотропном кристалле ферромагнитные области, в которых локализованы зонные электроны, должны иметь *сферическую* форму и образовывать правильную решётку в изолирующей антиферромагнитной матрице.

Под действием внешнего электрического поля капли могут перемещаться, создавая электрический *ток*. В реальных кристаллах в результате флуктуаций потенциала *легирующих* атомов ферромагнитные капли закрепляются в наиболее энергетически выгодных положениях. Поэтому для возникновения «капельной» проводимости необходимо достаточно сильное электрическое поле, способное вырвать заряженные капли *из* потенциальных ям, т. е. должно существовать критическое значение электрического поля, выше которого возникнет электропроводность.

При отсутствии флуктуаций потенциала, при увеличении концентрации легирующей примеси число и размер капель увеличиваются и, соответственно, увеличивается число электронов в каждой из них. Начиная с некоторого критического значения n_c концентрации донорной примеси, капли начинают соприкасаться друг с другом. С этого момента становится энергетически более выгодным двухфазное проводящее состояние, когда изолирующие антиферромагнитные области сферической формы образуют периодическую структуру внутри проводящей ферромагнитной матрицы (рис. 17.4.1).

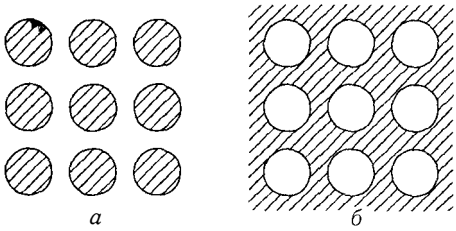


Рис. 17.4.1. Двухфазное состояние вырожденного антиферромагнитного полупроводника: *а*) изолирующее при концентрации электронов $n < n_c$, *б*) проводящее ($n > n_c$). Заштрихована ферромагнитная область, незаштрихована — антиферромагнитная

Поэтому при критической концентрации основное состояние кристалла из изолирующего должно превратиться в проводящее, независимо от наличия в кристалле флуктуаций потенциала.

Глава 18

ФАЗОНЫ, ВАКАНСИОНЫ

§ 18.1. Фазоны

Ранее, в гл. 16, указывалось, что основным условием возникновения флуктуонов является мобильность системы, обеспечивающая возможность её быстрой перестройки и образования флуктуаций при небольшом изменении термодинамического потенциала. Такая ситуация реализуется вблизи точек фазовых переходов первого рода, когда плотности термодинамических потенциалов обеих фаз становятся близки друг другу. При небольшой межфазной поверхностной энергии флуктуационное образование области новой фазы не приводит к значительному изменению термодинамического потенциала. При наличии притяжения электрона к образовавшейся области новой фазы, электрон может в ней локализоваться. Если происходящее при этом понижение энергии электрона превосходит изменение энергии термодинамического потенциала при образовании области новой фазы, то флуктуация стабилизируется.

Возникающее термодинамически устойчивое образование области новой фазы с локализованным в ней электроном (неравновесное в отсутствие электрона) называется *фазоном*. Так как фазоны являются областями новой фазы, то параметр порядка системы на их границе изменяется скачком.

Таким образом, фазон является частным случаем флуктуона, в котором электрон локализуется у гетерофазной флуктуации с резким скачком изменения концентрации атомов определённого сорта. В этом смысле фазоны, в некоторой степени, аналогичны образованиям второй фазы вблизи примесных атомов, хотя в случае фазонов определяющую роль играют квантовые эффекты, связанные с малостью массы электрона.

В простейшем случае фазон можно рассматривать как сферическую частицу второй фазы радиуса R, которой соответствует потенциальная яма глубиной $-V$ относительно средней потенциальной энергии основной фазы. Изменение термодинамического потенциала $\Delta\Phi$ выражается формулой

$$\Delta\Phi(R) = \frac{4\pi}{3} R^3\varphi' + 4\pi R^2\sigma + E_e(R), \qquad (18.1.1)$$

где $E_e(R)$ — энергия электрона в потенциальной яме глубиной $-V$. Здесь φ' — разность плотностей термодинамических потенциалов фаз, σ — межфазная поверхностная энергия, m^* — эффективная масса электрона. Первое слагаемое в (18.1.1) учитывает возрастание потенциала Φ основной фазы при образовании фазона. Второе — увеличение Φ за счёт образования границы раздела фаз с дополнительной поверхностной энергией σ. Третье — описывает отрицательный вклад в $\Delta\Phi$ энергии локализованного электрона. Минимальному значению $\Delta\Phi$ соответствует равновесное значение R_0, определяющее радиус стабильно существующего фазона.

Определим значение R_0. Учтём, что стабильно существующему фазону соответствует связанное состояние электрона. Кинетическую энергию основного состояния электрона в потенциальной яме радиуса R можно оценить из условия $2R = \lambda = 2\pi/k$, где λ — длина волны электрона. Подставляя k в выражение для кинетической энергии электрона, находим

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* R^2}. \tag{18.1.2}$$

Тогда формула (18.1.1) приобретает вид

$$\Delta\Phi(R) = \frac{4\pi}{3} R^3 \varphi' + 4\pi R^2 \sigma - V + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* R^2}. \tag{18.1.3}$$

Приравнивая $\partial\Delta\Phi/\partial R$ нулю, находим $R_0^4(4\pi\varphi' m^* R_0 + 8\pi\sigma m^*) = \hbar^2\pi^2$. При $4\pi\varphi' m^* R_0 \ll 8\pi\sigma m^*$ или $\varphi' R_0 \ll 2\sigma^*$

$$R_0 \approx \left(\frac{\pi\hbar^2}{8\sigma m^*}\right)^{1/4}. \tag{18.1.4}$$

При выполнении обратного неравенства $\varphi' R_0 \gg 2\sigma$, получаем

$$R_0 = \left(\frac{\pi\hbar^2}{4\varphi' m^*}\right)^{1/5}. \tag{18.1.5}$$

В первом случае радиус фазона определяется величиной межфазной поверхностной энергией σ, во-втором — разностью плотностей термодинамических потенциалов фаз. В обоих случаях возрастание этих величин приводит к уменьшению радиуса фазона.

Для значений $\sigma = 20$ эрг/см^2 и $\varphi' = 0$, а также при $\sigma \ll 100$ эрг/см^2 и $\varphi' \approx 10^9$ эрг/см^3 равновесный радиус фазона составляет $R_0 \approx 0{,}5$ нм.

Рассмотрим теперь условия образования фазона. Фазон образуется при таких значениях параметров системы, при которых величина $\Delta\Phi(R)$ становится отрицательной, т.е. при $\Delta\Phi(R_0) = 0$. При выполнении условия $\varphi' R_0 \ll 2\sigma^*$ из (18.1.3), пренебрегая первым слагаемым в правой части, получаем

$$4\pi R^2 \sigma - V_0 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* R^2} = 0. \tag{18.1.6}$$

Соотношение (18.1.6) определяет критическое значение V_0 глубины потенциальной ямы, при которой образуется фазон. Используя (18.1.4), получаем

$$V_0 = \hbar\pi^{3/2}\sqrt{\frac{2\sigma}{m^*}}\,. \tag{18.1.7}$$

Во втором предельном случае $\varphi' R_0 \gg 2\sigma$, пренебрегая в (18.1.3) вторым слагаемым, с учётом (18.1.5) находим

$$V_0 \approx \hbar^{6/5}\pi^{8/5}\frac{\varphi^{2/5}}{(m^*)^{3/5}}. \tag{18.1.8}$$

При приведённых выше значениях σ и φ' величина V_0 составляет в обоих предельных случаях приблизительно 1 эВ.

Равновесная концентрация фазонов n_f выражается формулой

$$n_f = N_e\frac{\eta\zeta}{2}\exp\frac{\Delta\Phi}{k_{\text{B}}T}, \tag{18.1.9}$$

совпадающей с (16.1.20). Величина ζ определяется по-прежнему формулой (16.1.21). Напомним, что η определяет флуктуационную добавку $-k_{\text{B}}T\ln\eta$ к термодинамическому потенциалу (см. (16.1.18)).

В системах с небольшой плотностью межфазной энергии σ, большинство электронов переходит в фазонные состояния вблизи некоторой температуры T_0, если $V \approx V_0$. При удалении от точки перехода, когда $\varphi' = q|T - T_0|/v$ растёт (q — теплота превращения, приходящаяся на один атом, v — атомный объём), $\Delta\Phi$ увеличивается и при некоторой температуре T_3 обращается в нуль (см. рис. 16.1.2). При $0{,}1V^2/\Delta E \gg \sigma v^{2/3}$

$$|T_3 - T_0| \approx \frac{1}{7}T_0\sqrt{\frac{V^5}{(\Delta E)^3(qT_0)^2}}\,. \tag{18.1.10}$$

Здесь величина ΔE определяется формулой (16.1.22) (в кристаллах это ширина зоны проводимости). При $\Delta\Phi > 0$ электроны переходят в зонные делокализованные состояния, причём, так же как в случае флуктуонов, этот переход должен иметь характер размытого перехода первого рода.

Для фазонов в жидкостях их эффективная масса определяется по формуле гидродинамики для эффективной массы m^* сферы радиуса R_0, движущейся в жидкости

$$m^* = \frac{4\pi}{3}R_0^3\left(\rho_0 + \frac{\rho}{2}\right), \tag{18.1.11}$$

где ρ и ρ_0 — плотности двух фаз. *Подвижность фазонов* в жидкости определяется формулой Стокса и составляет

$$u \approx \frac{e}{6\pi\eta R_0} \sim \frac{eD}{k_{\text{B}}Tn^{1/3}},$$

где η — вязкость жидкости, D — коэффициент диффузии.

§ 18.2. Вакансионы

Вакансионы — квазичастицы, описывающие движение в кристаллической решётке образовавшихся в ней вакансий, т. е. не занятых атомами (или ионами) узлов решётки. Рассмотрим кристалл с вакансией (рис. 18.2.1). Один из соседних с вакансией атомов может перепрыгнуть на вакантное место, затем другой атом перепрыгнет на освободившееся место, а сам освободит место для следующего прыжка соседнего с ним атома, и так далее.

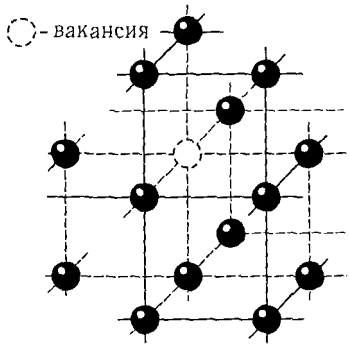


Рис. 18.2.1. Кристаллическая решётка с вакансией — незанятым узлом. Соседний атом может занять вакантный узел, и вакансия переместится на постоянную решётки

При каждом прыжке вакансия перемещается на одну постоянную решётки. Процесс последовательного перескока атомов на свободный узел можно рассматривать как перемещение вакансии в решётке, т. е. фактически рассматривать вакансию как некоторую квазичастицу с определённой энергией и импульсом. Такая квазичастица и получила название *вакансиона*.

18.2.1. Вакансии в кристаллах при $T = 0$. Равновесное состояние системы частиц при заданных температуре T и объёме v определяется условием минимального значения свободной энергии $F = U - TS$, где U — внутренняя энергия, S — энтропия. Внутренняя энергия является суммой кинетической энергии движения частиц и потенциальной энергии их взаимодействия.

При температуре $T = 0$ свободная энергия равна внутренней энергии, так как при $T = 0$, согласно теореме Нернста, энтропия всех тел равна нулю. Поэтому при $T = 0$ равновесному состоянию соответствует минимум внутренней энергии системы и, соответственно, минимальное значение потенциальной энергии взаимодействия частиц, так как кинетическая энергия теплового движения частиц при $T = 0$ равна нулю. Условию минимума потенциальной энергии отвечает однородное распределение частиц в пространстве, т. е. правильная кристаллическая решётка. Всякое нарушение упорядоченности увеличивает потенциальную энергию и является энергетически невыгодным. Возникает вопрос, почему образуются вакансии, существуют ли вакансии только в неравновесном состоянии или кристалл с вакансиями может быть термодинамически устойчивым?

Рассмотрим ситуацию при $T = 0$. Энергия теплового движения атомов, как уже отмечалось, равна нулю. Поэтому классические переходы атомов через разделяющие их потенциальные барьеры в результате

флуктуаций их теплового движения становятся невозможными. Однако, если амплитуда нулевых колебаний атомов

$$\Delta x_0 \approx \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_{\mathrm{D}}}}$$

(см. § 5.1, раздел (5.1.1)) велика и сравнима с межатомным расстоянием, атомы могут преодолевать потенциальные барьеры путём подбарьерного квантовомеханического туннелирования, вероятность которого не зависит от температуры. Но атом может туннелировать только в том случае, если состояние, в которое он туннелирует, свободно, т. е. уже существуют вакансии.

Возникает самосогласованная задача: чтобы атомы могли туннелировать, должны быть свободные узлы, но образование вакантных узлов требует определённых затрат энергии и энергетически не выгодно. Поэтому вакансии могут возникнуть при $T = 0$ и стационарно существовать только в том случае, если при их образовании общая энергия кристалла с вакансиями становится меньше энергии кристалла без вакансий. При классическом рассмотрении это невозможно. Но допустим, что в кристалле уже есть вакансии и они могут перемещаться путём квантовомеханического туннелирования. Тогда их можно рассматривать как газ квазичастиц, движущихся в периодическом поле кристаллического потенциала решётки. Такое движение аналогично движению заряженных квазичастиц, например электронов, и приводит к образованию энергетической зоны, содержащей уровни разрешённых значений энергии вакансионов. В модели сильной связи взаимодействие приводит к расщеплению дискретных энергетических уровней частиц в зоны.

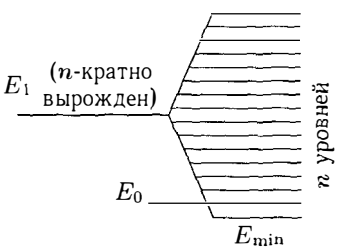


Рис. 18.2.2. Образование зоны из n-кратно вырожденного уровня энергии E_l при наличии взаимодействия n вакансионов

Пусть E_l — энергия кристалла с одной вакансией. Рисунок 18.2.2 иллюстрирует расщепление n-кратно вырожденного уровня E_l невзаимодействующих n вакансионов в зону разрешённых значений энергии, содержащую n дискретных энергетических уровней, при наличии взаимодействия между вакансионами.

Обозначим через E_0 энергию кристалла без вакансий. Тогда разность энергий $E_l - E_0$ равна энергии образования одной вакансии. Заметим, что при образовании зоны её нижняя граница практически всегда располагается ниже энергии E_0. Понижение энергии частицы при образовании зоны физически понятно, так как энергия связанного состояния всегда больше энергии свободно (или квазисвободно) движущейся делокализованной частицы.

Таким образом, возможен следующий сценарий: образуются вакансии, и энергия системы кристалла увеличивается на величину $(E_1 - E_0)n$, где E_0 — энергия кристалла без вакансий, E_1 — энергия кристалла с одной вакансией, n — число вакансий. В результате взаимодействия вакансий возникает энергетическая зона, нижняя граница которой $E_{\min}$ расположена ниже энергии E_0. Естественно, что вакансии занимают в зоне энергетические уровни с минимально возможной энергией. Поэтому, если $E_{\min} < E_0$, то образование вакансий при $T = 0$ К становится энергетически выгодным, так как в результате приводит к более низкому значению энергии кристалла, чем его энергия в отсутствие вакансий. Следует иметь ввиду, что рассмотренный механизм образования вакансионов должен преимущественно реализовываться в том случае, если вакансионы являются бозонами, так как бозоны конденсируются на нижнем энергетическом уровне в зоне.

Очевидно, что такая ситуация может реализоваться *только* в результате квантовомеханического туннелирования частиц. Как это не парадоксально, квазисвободное движение вакансионов с энергиями, соответствующими дну вакансионной зоны, значительно более вероятно, чем одиночный акт туннелирования.

18.2.2. Вакансии в кристаллах при $T \neq 0$. Рассмотрим теперь ситуацию при температурах, отличных от нуля. Пусть имеется кристалл с идеальной кристаллической решёткой. Его свободная энергия F при температуре T и фиксированном объёме будет $F = U - TS$. Допустим, что в кристалле возникла вакансия. Образование вакансии связано с перемещением атома изнутри кристалла на его поверхность, и это требует затраты энергии $E_1 - E_0$. Энергия системы при таком процессе увеличивается за счёт увеличения потенциальной энергии. Но одновременно увеличивается энтропия кристалла, что приводит к уменьшению его свободной энергии. Если энтропийное уменьшение свободной энергии превосходит её увеличение за счёт возрастания U, то процесс образования вакансий является энергетически выгодным и будет происходить до тех пор, пока свободная энергия F не достигнет минимального значения, и в рассматриваемой системе не установится равновесное состояние. Найдём соответствующую этому равновесию концентрацию вакансий.

Рассмотрим кристалл, образованный $N + n$ атомами, из которого удалены n атомов, что привело к образованию n вакансий. Каждому конкретному набору n узлов, из которых удалены атомы, соответствует свободная энергия $F_0(n) = U - TS_0$, где S_0 — энтропия фиксированной конфигурации вакансий. При $n \ll N$, т. е. при отсутствии или слабом взаимодействии вакансий друг с другом, вакансии можно считать независимыми, так что U, S_0 и F_0 будут зависеть только от числа вакансий, а не от их пространственной конфигурации.

Общая энтропия S кристалла с n вакансиями является суммой энтропий фиксированной конфигурации S_0 и конфигурационной со-

ставляющей энтропии $S_{\text{con}}(n)$, отражающей беспорядок, возникший из-за того, что имеется $(N+n)!/N!n!$ способов расположения n вакансий среди $n+N$ узлов решётки. Таким образом, $(N+n)!/N!n!$ есть число возможных состояний системы, и по определению

$$S_{\text{con}}(n) = k_{\text{B}} \ln \frac{(N+n)!}{N!n!}. \tag{18.2.1}$$

Выражение для свободной энергии принимает вид

$$F(n) = U - TS_0(n) - TS_{\text{con}}(n). \tag{18.2.2}$$

Используем формулу Стирлинга, справедливую для больших значений аргумента логарифмической функции: $\ln(x!) \approx x(\ln x - 1)$. Тогда

$$\frac{S_{\text{con}}(n)}{k_{\text{B}}} = \ln(N+n)! - \ln N! - \ln n! = \\ = (N+n)\ln(N+n) - N\ln(N) - n\ln(n). \tag{18.2.3}$$

Значение n, при котором свободная энергия имеет минимальное значение, определяется условием $\partial F(n)/\partial n = 0$. Дифференцируя выражение для свободной энергии (18.2.2) по n, получим уравнение

$$\frac{\partial U}{\partial n} - T\frac{\partial S_0(n)}{\partial n} - T\frac{\partial S_{\text{con}}(n)}{\partial n} = 0. \tag{18.2.4}$$

Первый член в (18.2.4) представляет собой независимую от температуры потенциальную энергию $E_1 - E_0$, которую надо затратить, чтобы удалить один атом из решётки и образовать одну вакансию (удалить или сместить на поверхность). Второе слагаемое описывает изменение тепловой энергии решётки при изменении числа вакансий на единицу при заданной конфигурации. Это слагаемое много меньше первого, так как E_0 по порядку величины равно когезионной энергии в расчёте на один атом и составляет несколько электрон-вольт. Поэтому вторым слагаемым можно пренебречь. Третье слагаемое с учётом (18.2.3) равно

$$T\frac{\partial S_{\text{con}}(n)}{\partial n} = k_{\text{B}}T\ln\frac{N+n}{n} \approx k_{\text{B}}T\ln\frac{N}{n}, \tag{18.2.5}$$

так как $n \ll N$. Таким образом, уравнение (18.2.4) приобретает вид

$$E_1 - E_0 - k_{\text{B}}T\ln\frac{N}{n} = 0. \tag{18.2.6}$$

Отсюда равновесное значение концентрации вакансий при температуре $T \neq 0$, при котором свободная энергия кристалла минимальна,

$$n = N\exp\left(-\frac{E_1 - E_0}{k_{\text{B}}T}\right). \tag{18.2.7}$$

Как и следовало ожидать, это значение при $T \to 0$ обращается в нуль. При $T = 0$ минимуму свободной энергии соответствует идеальная бездефектная кристаллическая решётка. Но при $T \neq 0$ идеальная структура становится термодинамически неустойчивой по отношению к образованию вакансий, равновесная концентрация которых увеличивается при повышении температуры в соответствии с формулой (18.2.7).

§ 18.3. Вакансионы в квантовых кристаллах

Квантовые кристаллы — это кристаллы, у которых параметр де Бура $\Lambda = A_0^2/a^2$ порядка единицы ($A_0 \approx \sqrt{\hbar/(M\omega)}$ — амплитуда нулевых колебаний атомов (см. § 5.1) с частотой ω и массой M, a — межатомное расстояние). Λ определяет вероятность W подбарьерного туннелирования вакансионов в решётке $W \sim \exp(-1/\Lambda)$. Параметр Λ и, соответственно, степень перекрытия волновых функций соседних атомов возрастают при уменьшении массы атомов. Для кристаллов гелия $\Lambda \approx 1$, для водорода $\Lambda \approx 0{,}6$, для неона $\Lambda \approx 0{,}15$. Для других элементов $\Lambda \ll 1$ (например, для ксенона $\Lambda \approx 0{,}01$) и их можно рассматривать как обычные кристаллы с атомами, локализованными в узлах кристаллической решётки.

Таким образом, квантовые кристаллы — это особое состояние вещества, занимающее промежуточное положение между квантовой жидкостью и классическим кристаллом. У обычных кристаллов волновые свойства атомов приводят к существованию нулевых колебаний. У квантовых жидкостей — они полностью разрушают кристаллическую структуру. У квантовых кристаллов сохраняется выделенность узлов кристаллической структуры, но одновременно возникает возможность перемещения атомов с узла на узел. У квантовых кристаллов возможны типы движений, характерные как для жидкого, так и для твёрдого состояний. Указанные особенности квантовых кристаллов приводят к тому, что в них реализуется рассмотренный выше сценарий образования вакансий при $T = 0$ К. Таким образом, в квантовых кристаллах вакансии существуют стационарно во всей области существования кристаллов.

Заметим, что квантовое движение атомов с узла на узел может осуществляться не только в кристаллах с вакансиями, но и в кристаллах, состоящих из атомов разных сортов, в частности, в сплавах типа замещения, в которых элементарным актом перемещения может быть туннельный обмен местами соседних атомов разного сорта.

Как уже указывалось, в квантовых кристаллах образование подвижных вакансий энергетически выгодно даже при $T = 0$. Поэтому вакансионы в квантовых кристаллах не локализуются, а движутся в периодическом поле кристаллической решётки как некоторые ква-

зичастицы с определёнными значениями энергии и импульса, образуя вакансионную энергетическую зону. Ширина вакансионный зоны составляет $\sim 10^{-4}$ эВ, что соответствует температуре $\sim 1K$.

Подвижность вакансионов описывается коэффициентом их диффузии D. Диффузию в квантовых кристаллах можно рассматривать как диффузию газа вакансионов и использовать представления кинетической теории газов, т.е. ввести длину свободного пробега, сечение рассеяния и т.п. При температурах, близких к абсолютному нулю, основным механизмом, определяющим длину свободного пробега вакансионов, является их рассеяние друг на друге. В этой модели коэффициент квантовой диффузии D определяется скоростью туннелирования v_T и длиной свободного пробега l вакансионов: $D \sim v_T l$.

Скорость туннелирования, в свою очередь, связана с вероятностью туннелирования W соотношением $v_T \sim W\hbar/(m_v a)$, где m_v — эффективная масса вакансиона, а — межатомное расстояние. Поскольку скорость туннелирования v_T в первом приближении не зависит от температуры, температурная зависимость коэффициента диффузии определяется температурной зависимостью l. Длина свободного пробега l при заданном эффективном сечении рассеяния обратно пропорциональна концентрации рассеивающих центров.

Взаимодействие вакансионов связано с тем, что каждый вакансион создаёт вокруг себя поле упругой деформации решётки, с которым взаимодействуют другие вакансионы. На больших расстояниях r деформационное поле убывает как $1/r^3$, так что взаимодействие является дальнодействующим. Таким образом, вблизи $T = 0$ К длина свободного пробега l определяется концентрацией вакансионов n, соответствующей минимуму свободной энергии кристалла и слабо зависящей от температуры.

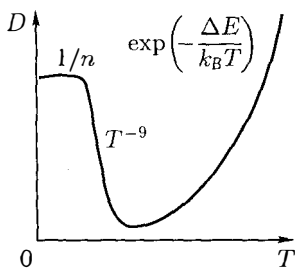


Рис. 18.3.1. Качественная зависимость коэффициента диффузии D вакансионов от температуры

При повышении температуры основную роль начинает играть рассеяние вакансионов на тепловых фононах. Величина D начинает резко уменьшаться, изменяясь пропорционально T^{-9}. При дальнейшем повышении температуры, когда начинают доминировать термически активированные надбарьерные переходы, диффузия вакансионов становится чисто классической. Вероятность надбарьерных переходов, а, следовательно, и коэффициент диффузии, увеличиваются при повышении температуры по экспоненциальному закону $\exp[-\Delta E/(k_B T)]$, ΔE — высота потенциальных барьров между атомами. Характер зависимости коэффициента диффузии вакансионов от температуры иллюстрируется рис. 18.3.1.

Закон дисперсии вакансионов можно получить при малых значениях квазиимпульса $\mathbf{p}$, разлагая энергию вакансиона $E(\mathbf{p})$ в ряд вблизи минимального значения E_0, соответствующего $\mathbf{p} = 0$:

$$E(\mathbf{p}) = E_0 + \frac{p^2}{2m_v}, \tag{18.3.1}$$

где m_v — эффективная масса вакансиона.

Оценка показывает, что время связанного состояния вакансиона (время, которое он находится в узле решётки) близко ко времени перехода вакансиона с одного узла на соседний. Поэтому возникает интересная ситуация: если бы можно было наблюдать за каким-либо узлом решётки, то можно было бы видеть, что в течение времени этот узел то содержал бы атом, то оказывался бы свободным. Часть времени атомы находятся между положениями равновесия. Поэтому появление вакансиона с импульсом $|\mathbf{p}| = 2\pi\hbar/\lambda = 0$ $(\lambda = \infty)$ не нарушает идеальной периодичности кристалла. В квантовом кристалле число узлов решётки всегда превышает число атомов.

Существование так называемых нулевых вакансий при $T = 0$, имеющих квазиимпульс равный нулю, приводит к возможности существования сверхтекучего состояния квантового кристалла. Вакансионы подчиняются статистике Бозе, так как статистика вакансионов совпадает со статистикой атомов кристалла. Они образуют неидеальный бозе-газ с доминирующими силами отталкивания. Н. Н. Боголюбов показал, что спектр возбуждения такого газа представляет собой при малых импульсах звуковые волны с линейным законом дисперсии, т. е. для газа вакансионов выполняется критерий Ландау сверхтекучести (см. (5.12.31)).

Другим представителем семейства квантовых кристаллов является твёрдый водород. Масса атома водорода меньше массы атома гелия, однако силы взаимодействия между атомами водорода больше, чем между инертными атомами гелия. Поэтому квантовые эффекты в твёрдом водороде проявляются в меньшей степени, чем в кристаллах гелия. Однако они играют заметную роль в кристаллах инертных элементов, содержащих небольшие количества атомов водорода.

§ 18.4. Влияние вакансионов на свойства кристаллов

Возникновение полей упругой деформации вокруг вакансионов приводит к тому, что при определённых условиях становится возможным образование связанных состояний двух или трёх вакансионов. В этом случае связанные вакансионы оказываются делокализованными только вдоль определённых осей кристалла или вдоль кристаллических плоскостей и являются своеобразными одномерными или двумерными квазичастицами в трёхмерных кристаллах.

Возникновение системы подвижных вакансионов приводит к особенностям на температурных зависимостях коэффициента трения, к до-

полнительной диссипации энергии при однородных деформациях кристаллов, изменению температурной зависимости времени релаксации упругих напряжений, к резонансным эффектам. Вакансионы могут вносить также определённый вклад в теплопроводность и теплоёмкость кристаллов.

§ 18.5. Краудионы

Краудион (от англ. crowd — тесниться) — одномерное сгущение атомов (или ионов) в определённом кристаллографическом направлении в кристаллах, вызванное дополнительным межузельным атомом. Краудион представляет собой линейный сгусток атомов, протяжённостью в несколько межатомных расстояний, содержащий один лишний собственный атом или ион. Образуется в результате смещения какого-либо атома решётки, например, после удара налетевшей частицы при облучении кристалла потоком частиц.

Краудионы могут перемещаться в решётке как квазичастицы, обладающие определённым квазиимпульсом и энергией. Поскольку линейная плотность ионов в краудионе больше средней линейной плотности ионов в том же направлении, краудионы в ионных решётках обладают избыточным положительным зарядом, равным в первом приближении заряду одного иона кристаллической решётки. В атомных решётках краудионы также могут переносить электрический заряд, если при образовании краудионов зарядовое состояние атомов изменяется в результате их смещения из узлов решётки. В этом случае краудионы могут иметь как положительный так и отрицательный заряд, отличный от заряда ионизованного атома.

Эффективная масса краудионов определяется энергией их миграции в кристалле. Эта энергия зависит от кристаллографического направления и может иметь значительную анизотропию. Обычно она существенно меньше, чем энергия миграции вакансионов и составляет сотые доли эВ, так что краудионы могут иметь достаточно высокую подвижность даже при температуре порядка температуры кипения жидкого азота (77 К).

§ 18.6. Фокусоны

В сильно анизотропных кристаллах могут существовать элементарные возбуждения, обладающие способностью самофокусироваться в направлениях наиболее плотно-упакованных рядов атомов. Соответствующие им квазичастицы получили название *фокусонов*. Особенностью фокусонов является локальный характер их возбуждения. Предположим, что один из атомов решётки приобретает импульс в результате столкновения с налетевшей на него частицей. Атом, смещаясь из положения равновесия, передаёт этот импульс ближайшим соседям.

Величина переданного импульса зависит от величины энергии связи между атомами в данном направлении. Очевидно, что наиболее эффективно импульс будет передаваться в том направлении, в котором силы связи максимальны, т. е. в направлении наиболее плотно упакованных атомных рядов.

Таким образом, независимо от направления первоначального импульса, в решётке возбуждаются квазичастицы, распространяющиеся (фокусирующиеся) в направлении плотных линейных упаковок атомов или ионов в решётке.

По своей физической природе фокусон ассоциируется с квантом энергии, соответствующим продольному акустическому импульсу, распространяющемуся вдоль одномерной цепочки атомов.

Глава 19

СОЛИТОНЫ

§ 19.1. Общие свойства

Солитон — это единичное, локализованное в пространстве возмущение среды в виде волны, распространяющееся в ней как квазичастица. Термин солитон происходит от латинского слова *solus*, что можно перевести как «уединённый». Характерными особенностями солитонов являются локализация в конечной области и неизменность формы при движении. Солитоны обладают энергией, импульсом, моментом импульса. Именно это обстоятельство позволяет рассматривать солитоны как квазичастицы, характеризующиеся определёнными энергией и импульсом, движение которых подчиняется законам Ньютона.

До 60-х годов солитоном называли уединённую волну неизменной формы, распространяющуюся с постоянной скоростью по поверхности тяжёлой жидкости конечной глубины. Сейчас это понятие расширилось, и солитоны, в первую очередь, классифицируются по числу измерений, вдоль которых происходит локализация возмущения нелинейной среды. *Одномерными* солитонами являются классические волны в жидкостях, доменные стенки в ферро- и антиферромагнетиках, волны зарядовой плотности в органических проводниках и одномерных металлах. К *двумерным* солитонам относятся дислокации в кристаллических решётках, вихревые структуры в тонких слоях сверхтекучего изотопа He^3, вихри Абрикосова в сверхпроводниках 2-го рода. *Трёхмерные* солитоны — это тороидальные вихревые структуры в ферромагнетиках и толстых слоях сверхтекучего He^3.

Способность солитонов сохранять свою форму при движении в среде с дисперсией принципиально отличает их от обычных локальных возбуждений, например, отдельной волны сжатия в упругой среде, электромагнитной волны и так далее. Форма солитона в нелинейной среде определяется двумя конкурирующими процессами — расплыванием из-за дисперсии среды и опрокидыванием нарастающего фронта из-за нелинейности. Схематически обычная диссипативная волна и солитон представлены на рис. 19.1.1, *а* и *б*, соответственно, в координатах A (амплитуда), x (координата), t (время).

Форму практически любого локализованного возбуждения с пространственной протяжённостью l_0 по оси x можно представить в виде

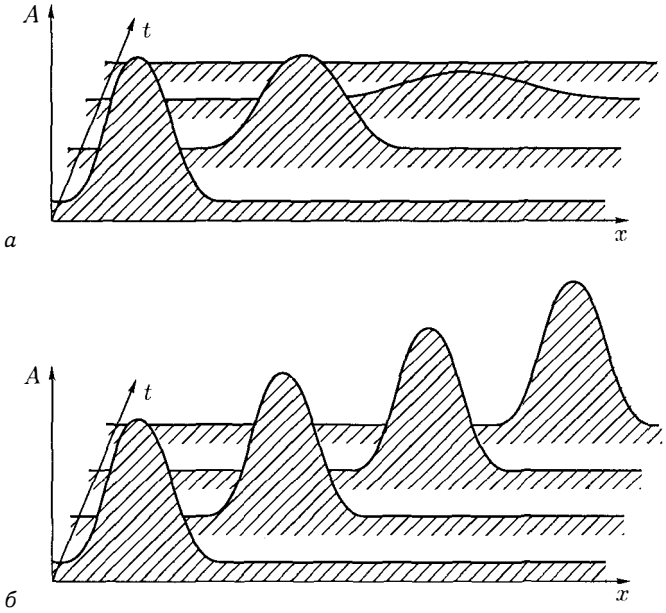


Рис. 19.1.1. Схематическое изображение обычной диссипативной волны (*а*) и солитона (*б*) в координатах A — амплитуда, t — время, x — координата

тригонометрического ряда Фурье, т. е. в виде суперпозиции гармоник с волновыми числами $2\pi n/l_0$, где n — целые числа. Значениям $2\pi n/l_0$ соответствуют длины волн l_0, $l_0/2$, $l_0/3$, ... Но в среде с дисперсией волны различной длины распространяются с различной скоростью. Поэтому любое локальное возмущение должно размываться в пространстве и со временем исчезать.

Способность солитона сохранять свою форму связана с тем, что солитон является нелинейным возбуждением. Как известно, при нелинейности форма и скорость распространения возбуждения зависят от его амплитуды. Обычно, чем больше амплитуда возбуждения, тем больше его скорость. В результате нелинейности колебаний передний фронт возбуждения при его движении становится все более крутым. В то же время дисперсия стремится размыть возбуждение, т.е. сделать его фронт более пологим. Солитон возникает при условии, что эффекты нелинейности и дисперсии компенсируют друг друга так, что форма импульса остаётся постоянной.

Поскольку волны при малой амплитуде всегда линейны, солитоны могут образоваться лишь в том случае, если амплитуда возбуждения становится достаточно большой. Если форма и амплитуда обычной волны, например волны, распространяющейся по струне, определяется начальными условиями и может быть любая, а её скорость всегда одна и та же, то форма и скорость солитона не зависят от начальных

условий, а определяются исключительно условием взаимной компенсации эффектов нелинейности и дисперсии. Можно сказать, что солитон формируется и самоорганизуется таким образом, чтобы его форма, амплитуда и скорость полностью компенсировали дисперсионное размытие в среде. Солитон, благодаря нелинейности, как бы приспосабливается к дисперсии и остаётся солитоном даже при наличии трения, хотя, естественно, амплитуда солитона при этом уменьшается. В процессе такой самоорганизации энергия от гармоник, бегущих с большей скоростью, может передаваться (перекачиваться) более медленным гармоникам, если такая перекачка энергии уравнивает деформацию, вызванную дисперсией.

Если энергия возбуждения велика, то образуется несколько солитонов с характерными энергиями, а излишняя энергия, превышающая энергию образовавшихся солитонов, идёт на генерацию возбуждений обычного типа, расплывающихся во времени.

В настоящее время известен целый ряд солитонов, различающихся как по своей природе, так и по размерам области локализации. Это солитоны в кристаллах, магнитных материалах, сверхпроводниках, в жидком гелии, в живых организмах, в океанах и атмосфере Земли и даже в галактиках.

Рассмотрим наиболее характерные типы солитонов в конденсированных средах.

§ 19.2. Солитоны в кристаллах

Рассмотрим наиболее простую модель структуры солитонов, которые могут образоваться в цепочке атомов с периодом a, изображённой на рис. 19.2.1. Вертикальные штриховые линии обозначают положения равновесия атомов с номерами, указанными под этими линиями.

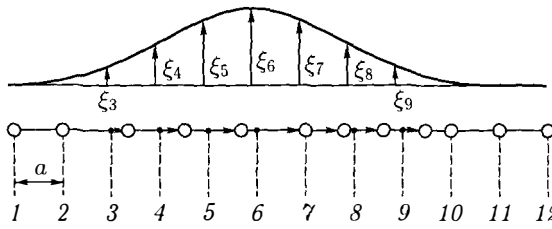


Рис. 19.2.1. Модель солитона. Вертикальные пунктирные линии обозначают положения равновесия 12 атомов, ξ_i — смещения i-х атомов из положения равновесия

Сместим атомы из узлов *3–9* вдоль цепочки вправо, как показано на рис. 19.2.1, на вектор $\boldsymbol{\xi}_n$. При этой операции атом из узла *6* перейдёт в узел *7*, положения атомов с номерами меньшими *3* и большими *9* не изменяются. Между атомами *2* и *7* возникает область разрежения:

до деформации в ней находилось четыре атома (узлы *3–6*), а после деформации осталось три. Наоборот, в области между атомами *7* и *10* образовалась область сжатия, содержащая вместо двух атомов в недеформированной цепочке, три атома. Величины векторов смещения атомов показаны в верхней части рис. 19.2.1 вертикальными отрезками. (Напомним, что реально смещение происходит вдоль цепочки). Следует заметить, что рисунок весьма условен, в действительности смещения атомов в левой и правой областях деформации убывают при удалении от центральной части деформации медленнее, чем это показано на рис. 19.2.1, так что возмущение цепочки захватывает бо́льшую область.

В невозмущённой цепочке атомов области разрежения и сжатия могут образоваться только одновременно. Однако, если в цепочке отсутствует один атом (один узел вакантный), то в такой структуре может образоваться область разрежения, как изображено на рис. 19.2.2, *а*. В цепочке, изображённой на рис. 19.2.2, *а*, узел *6* был до деформации

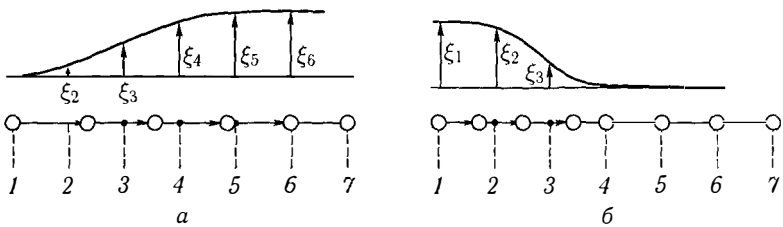


Рис. 19.2.2. Модель образования области разрежения (*а*) и сжатия (*б*) в цепочке атомов. Вертикальные пунктирные линии обозначают положения равновесия атомов, ξ_i — смещения i-х атомов из положения равновесия

вакантным. После деформации в него переходит атом из узла *5*. В результате образуется область разрежения между атомами *1* и *7*.

Если же в цепочке появляется лишний атом, то может образоваться область сжатия (рис. 19.2.2, *б*), например, по такой схеме: атом из узла *1* смещается на вектор ξ_1 вправо, а его место в узле *1* замещает дополнительный атом.

Области разрежения или сжатия могут легко перемещаться по цепочке, сохраняя свою форму, которая описывается огибающей смещений ξ_i, если их размеры существенно превышают её период. Они получили название *солитонов Френкеля–Конторовой*, причём область разрежения принято называть солитоном, а область сжатия — *антисолитоном*, по аналогии с понятием частица и античастица. В идеальной решётке солитоны рассмотренного типа могут появляться только парами. После этого пара солитон–антисолитон может разойтись, так что солитон и антисолитон могут существовать в решётке отдельно.

Два одинаковых солитона отталкиваются друг от друга. Это проще всего представить, рассматривая два антисолитона, образованных областями сжатия кристаллической решётки. Аналогично, хотя и менее очевидно, ведут себя солитоны. Солитон и антисолитон притягиваются

друг к другу, так как области сжатия энергетически выгодно переместиться в область разрежения.

Чтобы описать взаимодействие солитонов, им удобно приписать соответствующие заряды: солитонам — положительный, антисолитонам — отрицательный. Тогда одноимённые солитоны отталкиваются, разноимённые — притягиваются.

Для возбуждения солитона в решётке возмущение должно быть достаточно сильным, так как при малых смещениях атомов колебания линейны и в решётке возбуждаются обычные акустические волны, которым соответствуют акустические фононы, распространяющиеся со скоростью звука. Поэтому сильное возмущение распадается на бегущие волны — фононы и один или несколько (в зависимости от силы возмущения) солитонов и антисолитонов. Форма и амплитуда как солитонов, так и антисолитонов не зависят от начального возмущения, а определяются лишь параметрами среды, например для кристаллической решётки — массой атомов, силами связи между ними.

Посмотрим теперь, что происходит при столкновении солитонов. Пусть на антисолитон (область сжатия в решётке) налетает другой антисолитон. При взаимодействии оба солитона деформируются. За время соприкосновения кинетическая энергия перераспределяется между взаимодействующими антисолитонами. Если до взаимодействия один из них покоился, то после взаимодействия он будет двигаться, сохраняя свою форму, так как антисолитон легче сдвинуть, чем деформировать.

Рассмотрим взаимодействие солитона и антисолитона. Пусть антисолитон налетает слева на покоящийся солитон. При соприкосновении возникает волна, распространяющаяся от антисолитона (области сжатия) в область разрежения, соответствующую солитону. В результате солитон превращается в антисолитон, а налетающий антисолитон — в солитон. Это превращение происходит со скоростью звука — скоростью распространения волны сжатия. Если начальная скорость антисолитона меньше скорости звука, то обе квазичастицы не успевают заметно изменить свою форму и разлетаются как упругие шары. Налетевший антисолитон превращается в покоящийся солитон, солитон же превращается в антисолитон и движется направо. Таким образом, солитоны ведут себя при взаимодействии не как одиночные импульсы сжатия, которые проходят при столкновении один через другой, а как квазичастицы.

19.2.1. Модель Френкеля–Конторовой. Прежде всего заметим, что в изолированной цепочке атомов, солитоны образоваться не могут. Для образования солитонов необходимо, чтобы кроме сил взаимодействия между атомами в цепочке, атомы находились бы в поле периодического потенциала с тем же периодом. В модели Френкеля–Конторовой такой потенциал создаётся атомами соседнего слоя, которые считаются жёстко закреплёнными в положениях равновесия. Итак, рассмотрим цепочку атомов, каждый массой M, связанных упругими силами

с коэффициентом жёсткости β, расположенную на подложке (рис. 19.2.3).

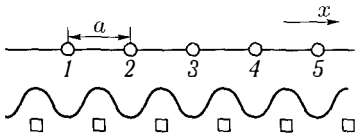


Рис. 19.2.3. Схематическое изображение цепочки атомов $1, 2, \ldots$ над подложкой с периодическим потенциалом

Атомы подложки на этом рисунке обозначены квадратиками. Будем рассматривать одномерную задачу — движение атомов вдоль оси x, и считать, что все силы, действующие на них, также направлены вдоль оси x. Поместим начало координат в узел *1*. Координаты атомов в цепочке в положении равновесия будут $x_{n0} = an$, где a — постоянная решётки, а $n = 1, 2, 3, \ldots$

Действие подложки можно описать периодической синусоидальной силой

$$f(x) = -f_0 \sin \frac{2\pi x}{a}. \tag{19.2.1}$$

Посмотрим, как изменяется эта сила при смещении n-атома вправо. В положении равновесия $x_n = x_{n0} = a_n$ и сила $f(x_{n0}) = 0$. При смещении на ξ_n атома вправо сила $f(x)$ направлена против смещения и достигает максимального значения $-f_0$ при $\xi_n = a/4$. При $\xi_n = a/2$ сила $f(x)$ обращается в нуль. При дальнейшем смещении она изменяет знак, достигает максимума при $\xi_n = 3a/4$ и вновь обращается в нуль при $\xi_n = a$. Общение $f(x)$ в нуль при $\xi_n = 0, a/2, a$ связано с тем, что x компоненты сил, действующих на n-й атом со стороны ближайших атомов подложки, взаимно компенсируют друг друга.

Отклонение n-го атома от положения равновесия

$$\xi_n(t) = x_n(t) - x_{n0} = x_n(t) - na, \tag{19.2.2}$$

где $x_n(t)$ — координата n-го атома в момент времени t. Со стороны подложки на n-й атом действует сила

$$f(x_n) = -f_0 \sin \frac{2\pi x_n(t)}{a} = -f_0 \sin \frac{2\pi(\xi_n(t) - na)}{a} = -f_0 \sin \frac{2\pi \xi_n(t)}{a}. \tag{19.2.3}$$

Соседние атомы цепочки действуют на n-й атом с силой

$$\beta(\xi_{n+1} - \xi_n) - \beta(\xi_n - \xi_{n-1}). \tag{19.2.4}$$

Уравнение движения n-го атома приобретает вид

$$M \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = -f_0 \sin \frac{2\pi \xi_n}{a} + \beta(\xi_{n+1} - 2\xi_n + \xi_{n-1}). \tag{19.2.5}$$

При $f_0 = 0$ это уравнение переходит в уравнение для движения атомов в одномерной цепочке.

Движущийся солитон подобен волне, бегущей вдоль цепочки, в которой атомы колеблются с определённым сдвигом фаз, причём каждый атом с некоторым запаздыванием повторяет движение предыдущего.

Время этого запаздывания Δt определяется скоростью движения волны $v = a/\Delta t$. Таким образом, можно написать

$$\xi_{n+1}(t) = \xi_n(t - \Delta t), \quad \xi_{n-1}(t) = \xi_n(t + \Delta t). \tag{19.2.6}$$

Смещения $\xi_n(t + \Delta t)$ можно найти, считая движение атома в промежуток времени от $t - \Delta t$ до $t + \Delta t$ равноускоренным. Тогда

$$\xi_n(t \pm \Delta t) = \xi_n(t) \pm \frac{\partial \xi_n(t)}{\partial t}\,\Delta t + \frac{\partial^2 \xi_n}{\partial t^2}\,\frac{(\Delta t)^2}{2}. \tag{19.2.7}$$

Подставляя (10.2.7) в (10.2.5) находим уравнение, описывающее движение n-го атома в цепочке:

$$\left[M - \beta(\Delta t)^2\right]\frac{\partial^2 \xi_n}{\partial t^2} = -f_0 \sin\frac{2\pi\xi_n}{a}. \tag{19.2.8}$$

При отсутствии подложки сила $f_0 = 0$ и соотношение $M = \beta(\Delta t)^2$ определяет скорость распространения звуковой волны в свободной цепочке

$$v_{\text{зв}} = \frac{a}{(\Delta t)_0} = a\sqrt{\frac{\beta}{M}}. \tag{19.2.9}$$

При $f_0 \neq 0$ выражение в квадратной скобке (со знаком минус) в формуле (19.2.8) можно рассматривать как некоторую эффективную массу M^*, определяющую движение атома в цепочке при наличии периодического потенциала подложки:

$$-M^* = \left[M - \beta(\Delta t)^2\right] = M\left(1 - \frac{a^2\beta(\Delta t)^2}{Ma^2}\right) = M\left(1 - \frac{v_{\text{зв}}^2}{v^2}\right), \tag{19.2.10}$$

где $v = a/\Delta t$ — скорость движения солитона. Таким образом, в рассматриваемой модели эффективная масса атомов в солитоне

$$M^* = -M\left(1 - \frac{v_{\text{зв}}^2}{v^2}\right). \tag{19.2.11}$$

Если скорость движения солитона меньше скорости звука, то эффективная масса $M^* > 0$. Обратим внимание на то, что M^* зависит от скорости движения солитона. Чем меньше скорость солитона по сравнению со скоростью звука, тем больше эффективная масса атомов в солитоне.

Найдём теперь вид функции $\xi(x, t)$. Перепишем (19.2.8) в виде

$$\frac{2\pi}{a}\,\frac{\partial^2 \xi_n}{\partial t^2} = \frac{2\pi f_0}{aM^*}\sin\frac{2\pi\xi_n}{a} = \omega^2 \sin\frac{2\pi\xi_n}{a}, \tag{19.2.12}$$

где $\omega^2 = 2\pi f_0/(aM^*)$. При условии $\xi_n(t) = 0$ при $t = 0$ решение уравнения (19.2.12) имеет вид

$$\xi_n(t) = \frac{a}{2} + \frac{a}{2\pi}\left[\pi - 4\,\mathrm{arctg}\left(e^{-\omega(t-t_n)}\right)\right] = a - \frac{2a}{\pi}\,\mathrm{arctg}\left(e^{-\omega(t-t_n)}\right). \tag{19.2.13}$$

Так как атомы в солитоне колеблются со сдвигом фаз (запаздыванием), для каждого атома было выбрано своё начало отсчёта времени t_n. Время запаздывания для соседних атомов $\Delta t = a/v$, где v — скорость распространения солитона. Отсюда следует, что

$$\xi_1(t) = \xi_0(t - \Delta t), \quad \xi_2(t) = \xi_0(t - 2\Delta t), \quad \ldots, \quad \xi_n(t) = \xi_0(t - n\Delta t),$$
$$t_n = n\Delta t. \tag{19.2.14}$$

Выразим время t_n через скорость солитона $t_n = n\Delta t = na/v$ и заменим na на x. Тогда функцию $\xi(t, x)$, описывающую смещение атомов в солитоне, можно представить в виде

$$\xi(t, x) = a - \frac{2a}{\pi} \operatorname{arctg}\left(e^{-\omega(t - x/v)}\right). \tag{19.2.15}$$

Запишем показатель экспоненты в выражении (19.2.15) в виде $-\omega(t - x/v) = (x - vt)l_v$, где $l_v = v/\omega$. Подставляя $\omega^2 = 2\pi f_0/aM^*$ и M^* из (19.2.11), находим

$$l_v = \frac{v}{\omega} = l_0\sqrt{1 - \frac{v^2}{v_{\text{зв}}^2}}, \quad \text{где} \quad l_0 = a\sqrt{\frac{Mv_{\text{зв}}^2}{2\pi f_0 a}}. \tag{19.2.16}$$

В выражении для l_0 под корнем стоит безразмерная величина, равная отношению двух энергий: $Mv_{\text{зв}}^2$ и $2\pi f_0 a$. Так как $v_{\text{зв}} = a\sqrt{\beta/M}$, выражение $Mv_{\text{зв}}^2 = \beta a^2$ приближённо описывает энергию, которую надо затратить, чтобы переместить атом в свободной цепочке на расстояние a. При этом предполагается, что соседние атомы неподвижны, а сила $2\beta\xi$, действующая на атом, имеет такой же вид и при больших смещениях $\xi \approx a$.

Выражение в знаменателе в (19.2.16) для l_0 пропорционально работе, которую надо затратить на преодоление потенциального барьера, создаваемого подложкой между двумя положениями равновесия. Таким образом, l_0 увеличивается при увеличении жёсткости цепочки (увеличении β) и уменьшении силы, действующей на атомы цепочки со стороны подложки.

Будем считать, что упругая энергия βa^2 значительно превосходит $f_0 a$, так что $l_0 \gg a$. Для функции $\xi(x, t)$, описывающей солитон, окончательно получаем (см. (19.2.15))

$$\xi(x, t) = a - \frac{2a}{\pi} \operatorname{arctg}\left(e^{(x - vt)/l_v}\right). \tag{19.2.17}$$

Для удобства анализа этой формулы на рис. 19.2.4, *а* изображён график функции $y = \operatorname{arctg} x$.

Построим сначала функцию $\xi(t, x)$ при $t = 0$. При $x = 0$ имеем $\operatorname{arctg} 1 = \pi/4$, $\xi(0{,}0) = a/2$. При $x = l_v$ имеем $\operatorname{arctg} e = 1{,}218$ и $\xi(0, l_v) = 0{,}225a$. При $x \to \infty$ имеем $\operatorname{arctg}\left(e^{x/l_v}\right) = \pi/2$ и $\xi(0, \infty) = 0$. При $x = -l_v$ имеем $\operatorname{arctg}\left(e^{-1}\right) = 0{,}353$ и $\xi(0, -l_v) = 0{,}775a$. При $x \to -\infty$ имеем $\operatorname{arctg}\left(e^{x/l_v}\right) = 0$ и $\xi(0, -\infty) = a$. Характер смещения атомов по

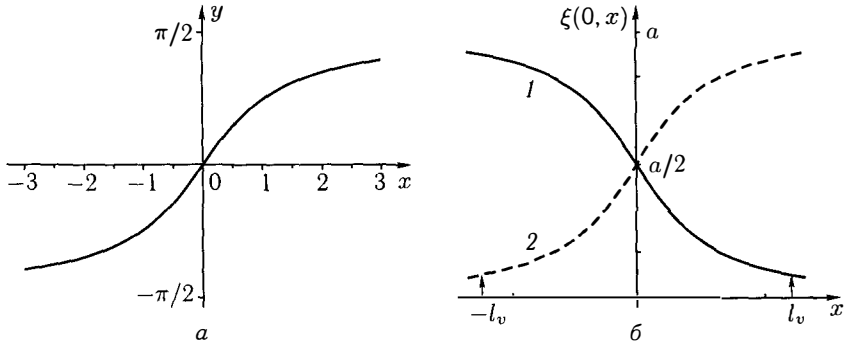


Рис. 19.2.4. График функции $y = \operatorname{arctg} x$ (*а*) и $\xi(t, x)$ (*б*) для антисолитона (*1*) и солитона (*2*)

оси x в солитоне изображён на рис. 19.2.4, *б*. Видно, что кривая *1* описывает область сжатия, т. е. антисолитон. Вдали от центра антисолитона, расположенного в точке $x = 0$, атомы расположены вблизи положений равновесия. Атомы смещены относительно положений равновесия только в интервале $(-l_v, l_v)$. Этот интервал и определяет размер антисолитона. Аналогично можно получить зависимость $\xi(t, x)$ для солитона. Эта зависимость изображена на рис. 19.2.4, *б* штриховой линией *2*.

Из формулы (19.2.16) следует, что при $f_0 = 0$ величина l_v обращается в бесконечность. Это значит, что определяющую роль в формировании солитона играет взаимодействие цепочки атомов с подложкой. Обратим внимание на то, что хотя абсолютные значения смещения атомов из узлов решётки велики (порядка a) расстояния между соседними атомами изменяются незначительно, в среднем на величину $\approx a/N$, где N — число атомов в солитоне. Поскольку равновесные положения атомов в решётке определяются расположением соседних атомов, потенциальная энергия деформации решётки в солитоне $\beta|\xi_{n+1} - \xi_n|^2 N \approx \approx \beta(a/N)^2 N \approx \beta a^2/N$. Энергия образования одной вакансии составляет порядка βa^2. Отношение энергии, необходимой для образования солитона, к энергии образования вакансии равно $\approx 1/N$. Таким образом, образование в решётке протяжённого ($l_0 \gg a$) солитона значительно более выгодно, чем образование вакансии.

Постоянному значению смещения $\xi(x, t)$ соответствует условие $x - - vt = \text{const}$ или $x = \text{const} + vt$. Антисолитон движется вправо с фазовой скоростью v. Если скорость солитона равна нулю, то его размер $l_v = l_0$ зависит только от параметров решётки. Размер l_v равномерно движущегося солитона уменьшается при увеличении скорости (см. (19.2.16))

$$l_v = l_0 \left(1 - \frac{v_{\text{зв}}^2}{v^2}\right). \qquad (19.2.18)$$

Эта формула напоминает по структуре изменение длины тела при переходе в движущуюся систему координат в специальной теории относительности. Из (19.2.16) следует, что при $f_0 \to 0$ величина $l_0 \to \infty$, т. е. солитон исчезает и в цепочке атомов распространяются только обычные звуковые волны. Это значит, что подложка, создающая периодический потенциал, играет определяющую роль в формировании солитона.

Чтобы выяснить роль подложки, рассмотрим, как она влияет на распространение обычных звуковых волн в цепочке атомов. Будем считать, что смещения ξ атомов малы по сравнению с параметром a (расстоянием между атомами) и атомы в волне совершают гармонические колебания вблизи узлов решётки. Так как $\xi/a \ll 1$, заменим $\sin(2\pi\xi_n/a)$ в уравнении (19.2.5) на $2\pi\xi_n/a$. Тогда уравнение (19.2.5) перейдёт в

$$M\frac{\partial^2\xi_n}{\partial t^2} = -f_0\frac{2\pi\xi_n}{a} + \beta(\xi_n - 2\xi_n + \xi_{n-1}). \tag{19.2.19}$$

Будем искать решение в виде бегущей волны

$$\xi_n = \xi e^{i(\omega t + nka)}. \tag{19.2.20}$$

Подставляем (19.2.20) в (19.2.19) и получаем

$$-M\omega^2 = (e^{ika} + e^{-ika})\beta - \left(2\beta + \frac{2\pi f_0}{a}\right) = 2\beta(\cos ka - 1) - \frac{2\pi f_0}{a}. \tag{19.2.21}$$

Отсюда

$$\omega^2 = \frac{4\beta}{M}\sin^2\frac{ka}{2} + \frac{2\pi f_0}{Ma}. \tag{19.2.22}$$

Выражение (19.2.22) описывает закон дисперсии звуковых волн в цепочке атомов на подложке с периодическим потенциалом.

При малых ka ($\lambda \gg a$), соотношение (19.2.22) приобретает вид

$$\omega^2 = \frac{a^2\beta}{M}k^2 + \frac{2\pi f_0}{Ma} = v_{\text{зв}}^2 k^2 + \frac{2\pi f_0}{Ma}. \tag{19.2.23}$$

Величина $a^2\beta/M = v_{\text{зв}}$ есть скорость звука в свободной (без подложки) цепочке атомов, k — волновой вектор, ω — частота звуковых волн и $v = \omega\lambda/(2\pi)$ — их скорость, λ — длина волны в системе цепочка–подложка. С учётом этих обозначений из (19.2.23) получаем

$$\left(\frac{2\pi V}{\lambda}\right)^2 = v_{\text{зв}}^2\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 + \frac{2\pi f_0}{Ma}, \tag{19.2.24}$$

откуда

$$v^2 = v_{\text{зв}}^2 + \frac{\lambda^2 f_0}{2\pi Ma} = v_{\text{зв}}^2\left(1 + \frac{\lambda^2 f_0}{2\pi v_{\text{зв}}^2 Ma}\right). \tag{19.2.25}$$

Величина $2\pi v_{зв}^2 Ma/f_0$ имеет размерность квадрата длины. Обозначим эту величину через λ_0^2. Окончательно получаем выражение для фазовой скорости звука в системе цепочка–подложка:

$$v = v_{зв}\sqrt{1 + \frac{\lambda^2}{\lambda_0^2}}, \tag{19.2.26}$$

при $f_0 \to 0$ величина $\lambda \to \infty$ и $v \to v_{зв}$.

Групповая скорость v_g упругих волн в системе цепочка–подложка получается дифференцированием выражения (19.2.23) по k:

$$v_g = \frac{\partial\omega}{\partial k} = \frac{kv_{зв}^2}{\sqrt{k^2 v_{зв}^2 + \dfrac{2\pi f_0}{Ma}}} = \frac{v_{зв}}{\sqrt{1 + \dfrac{2\pi f_0}{k^2 v_{зв}^2 Ma}}} = \frac{v_{зв}}{\sqrt{1 + \dfrac{\lambda^2}{\lambda_0^2}}}. \tag{19.2.27}$$

Отметим следующее принципиальное отличие акустических фононов в системе подложка–цепочка от акустических фононов в свободной цепочке. У фононов в свободной цепочке в области длинных волн скорость не зависит от длины волны: $\omega = v_{зв}k$, $v_{зв} = a\sqrt{\beta/M}$. Следовательно в свободной цепочке дисперсия звуковых волн отсутствует. Поэтому фазовая и групповая скорости фононов в цепочке совпадают.

В системе цепочка–подложка закон дисперсии нелинеен. Фазовая и групповая скорости различны: фазовая скорость больше, а групповая — существенно меньше скорости звука в свободной цепочке, причём обе скорости зависят от длины волны.

Таким образом, наличие периодического потенциала подложки приводит к тому, что волны в цепочке атомов обладают дисперсией. Возникающая в результате этого взаимная компенсация эффектов, вызванных нелинейностью колебаний при больших смещениях атомов в цепочке и дисперсией, обеспечивает возможность существования в ней солитонов.

Можно также показать, что энергия E и импульс $\mathbf{p}$ движущегося солитона выражаются формулами

$$E = \frac{m^* v_{зв}^2}{\sqrt{1 - v^2/v_{зв}^2}} \tag{19.2.28}$$

$$\mathbf{p} = \frac{m^* \mathbf{v}}{\sqrt{1 - v^2/v_{зв}^2}}, \tag{19.2.29}$$

где $m^* = 2aM/(\pi^2 l_0)$. Таким образом, движущийся солитон в кристаллах описывается не механикой Ньютона, а механикой специальной теории относительности.

19.2.2. Бисолитоны-бризеры. Ранее указывалось, что солитоны разного знака притягиваются друг к другу. Притяжение может привести или к аннигиляции солитонов или к образованию связанного

состояния. В модели Френкеля–Конторовой могут образоваться бисолитоны, живущие бесконечно долго.

Допустим, что в результате притяжения солитон и антисолитон сблизились и образовали состояние, изображённое на рис. 19.2.5, *а*. Очевидно, что такое состояние будет неустойчиво и волна сжатия

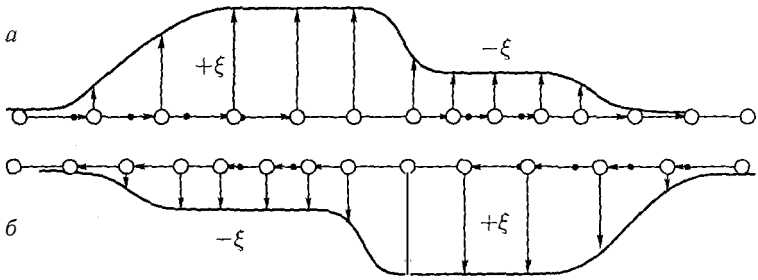


Рис. 19.2.5. Взаимодействие *а*) антисолитона (область сжатия) — справа и солитона (область разрежения) — слева. В результате взаимодействия области сжатия и разрежения меняются местами (*б*)

распространится справа налево. Через время $\approx 4l_v/v_{зв}$ слева возникнет область сжатия, а справа — область разрежения, как изображено на рис. 19.2.5, *б*.

Такой же процесс происходит при столкновении антисолитона и покоящегося солитона. При этом происходит обмен кинетической энергией и после столкновения солитон и антисолитон отрываются друг от друга. Однако в рассматриваемом случае оба солитона в начальный момент покоятся и их кинетическая энергия равна нулю. Поэтому за следующий промежуток времени волна сжатия распространится в обратном направлении — слева направо и так далее. Образуется стоящее на месте пульсирующее состояние, получившее название *бризер* (breath — дыхание). Частоту пульсации ν можно оценить по формуле $\nu \approx v_{зв}/(4l_v)$. Полагая $l_v \approx 10a$, $a \approx 10^{-8}$ см, $v_{зв} \approx 5 \cdot 10^5$ см/с, находим $\nu \approx 2 \cdot 10^{11}$ с$^{-1}$. Бризер внешне похож на стоячую волну. Однако от стоячей волны он принципиально отличается тем, что его ничто не удерживает на краях. Поэтому бризер ведёт себя подобно квазичастице. Он может равномерно перемещаться в решётке, ускоряться или замедляться вблизи неоднородностей. При столкновениях с солитонами и другими бризерами он также ведёт себя как квазичастица. Заметим также, что бризер нельзя рассматривать как связанные между собой солитон и антисолитон, он обладает новым качеством. Это образование, внутри которого пульсирует волна сжатия и разряжения среды.

Бризеры, возникающие как связанное состояние в системе солитон–антосолитон, получили название *бионов*. Бионы большой амплитуды являются долгоживущими образованиями и могут быть также двумерными и трёхмерными. Относительно долгоживущие возбуждённые

осциллирующие состояния могут возникать также при столкновении солитона и антисолитона в поле покоящегося солитона. Такие состояния получили название *тритонов*, так как в их образовании участвуют три солитона.

§ 19.3. Магнитные солитоны

Магнитный солитон — это область, в которой ориентация магнитных моментов атомов изменяется на определённый угол. В ферромагнетиках эта область разделяет два соседних домена с различными ориентациями спинов и называется доменной стенкой. Границы между доменами (доменные стенки) могут свободно перемещаться по кристаллу, сохраняя форму, если, конечно, им не мешают несовершенства кристаллической решётки или другие доменные стенки, и ведут себя при столкновениях как квазичастицы. В наиболее общем виде магнитные солитоны представляют собой топологические вихри поля намагниченности. Рассмотрим простейшие примеры магнитных солитонов, ограничиваясь ферромагнитными материалами.

19.3.1. Топологические вихри. Топологический вихрь представляет собой такое пространственное распределение намагниченности ионов или атомов в ферромагнитном или антиферромагнитном кристалле, которое нельзя непрерывным преобразованием перевести в однородное состояние, отвечающее основному состоянию магнетика.

Наиболее наглядным примером топологического вихря является распределение спинов, которое нельзя путём непрерывного преобразования перевести в основное (упорядоченное) состояние. Рассмотрим гейзенберговскую одномерную цепочку магнитных моментов, приведённую на рис. 19.3.1.

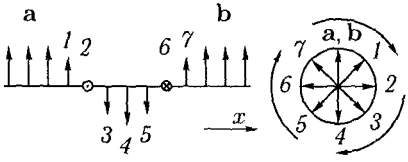


Рис. 19.3.1. Области магнитных моментов *a* и *b*, ориентированных вверх, переходящие одна в другую при повороте моментов *1–7* вокруг оси

Основное состояние является ферромагнитным (на рис. 19.3.1 обозначено как «a» и «b»). Представим себе, что на разделяющем их отрезке магнитные моменты, оставаясь перпендикулярными оси, повёрнуты по часовой стрелке на некоторый угол друг относительно друга так, что суммарный поворот составляет угол 2π. Такая деформация намагниченности эквивалентна повороту области «a» вокруг продольной оси на угол 2π относительно области «b». Очевидно, что при закреплённых концах цепочки никаким образом нельзя, поворачивая магнитные моменты и не разрывая цепочку, восстановить параллельную ориентацию спинов.

В отличие от топологического вихря, любое локальное возмущение основного состояния цепочки, при котором моменты на некотором

отрезке цепочки поворачиваются сначала по часовой стрелке, а затем — против, может быть трансформировано в основное состояние путём непрерывной деформации.

Рассмотрим теперь более сложные двумерные и трёхмерные вихри. В качестве примера на рис. 19.3.2, *а* приведено распределение намагниченности вдали от вихря для магнетика тетрагональной симметрии,

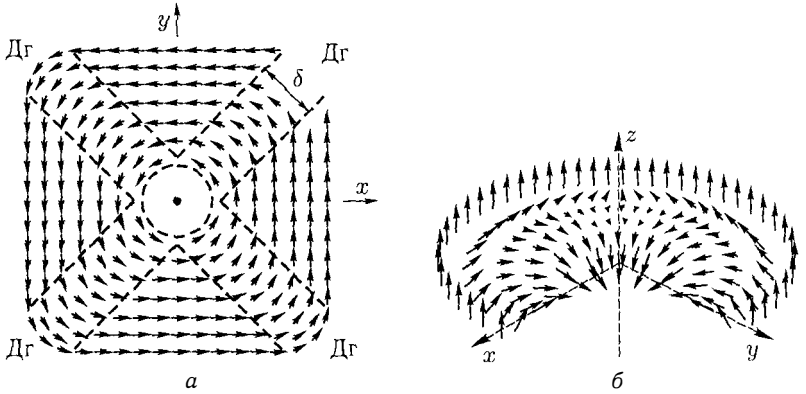


Рис. 19.3.2. *а*) Распределение намагниченности в плоскости вдали от магнитного вихря. ДГ — доменная граница шириной d. *б*) Распределение намагниченности в двумерном топологическом вихре

в котором существует четыре направления лёгкого намагничивания (для гексагональной и ромбической симметрий их шесть). Формируются домены в виде секторов, намагниченность которых близка к соответствующим направлениям лёгкого намагничивания. Они разделены 90-градусными (60-градусными) доменными границами.

Возможное распределение магнитных моментов в двумерном ферромагнетике представлено на рис. 19.3.2, *б*. В этом случае в основном состоянии магнитные моменты ориентированы перпендикулярно плоскости. В области топологического вихря их ориентация постепенно изменяется, становясь противоположной в центре вихря.

Распределение намагниченности в трёхмерном магнитном вихре приведено на рис. 19.3.3, *а*.

Степень топологической сложности вихря принято характеризовать так называемым *топологическим зарядом* ν. Пусть задано некоторое пространственное распределение магнитных моментов $\mathbf{M}$. Введём единичный вектор $\mathbf{m} = \mathbf{M}/M_0$ (где $M_0 = |\mathbf{M}|$), отображающий это распределение на поверхности сферы единичного радиуса. Ориентацию каждого вектора будем характеризовать в сферической системе координат углами φ и ϑ (рис. 19.3.3, *б*).

В одномерном ферромагнетике вектор $\mathbf{m}$ зависит только от одной координаты x. Каждому значению этой координаты соответствуют определённые значения углов ϑ и φ, т. е. точка на поверхности

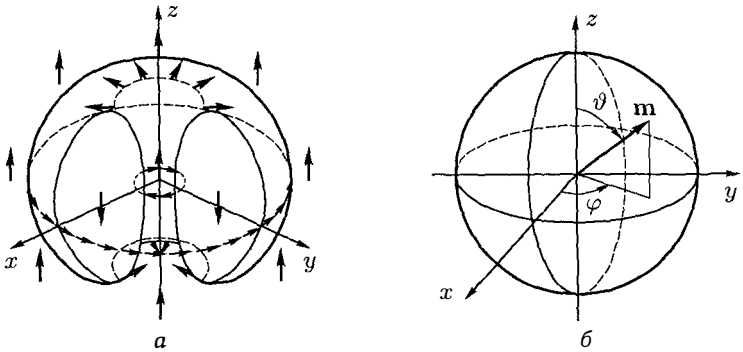


Рис. 19.3.3. *а*) Распределение намагниченности в трёхмерном топологическом вихре. *б*) Единичный вектор $\mathbf{m}$ в сферической системе координат

единичной сферы. Если при изменении x углы ϑ и φ изменяются, то конец единичного вектора $\mathbf{m}$ выписывает на поверхности сферы некоторую линию. Поэтому любому распределению намагниченности отвечает линия на поверхности сферы. В частности, если в цепочке атомов (рис. 19.3.1) магнитные моменты отклоняются в плоскости, перпендикулярной оси x, то для всех магнитных моментов $\varphi = \pi/2$, а угол ϑ изменяется, при изменении x, от значения $\vartheta = 0$ через $\vartheta = \pi$ до значения $\vartheta = 0$. Изображающая вектор $\mathbf{m}$ точка описывает на поверхности сферы окружность, расположенную в плоскости yz. Если же вектора отклоняются произвольным, не согласованным образом, т. е. кроме угла ϑ будет изменяться ещё и угол φ, то образом такого состояния (топологического вихря) будет замкнутая кривая на поверхности сферы, не лежащая в одной плоскости. В любом случае степень вырождения этой кривой определяет величину топологического заряда. При повороте векторов вокруг оси x на угол 2π степень вырождения и, соответственно, топологический заряд ν равны *1*. Если вихрь образуется в результате двойного закручивания цепочки, степень вырождения линии и топологический заряд ν равны *2*.

Для вихря, изображённого на рис. 19.3.2, *а*, все векторы магнитных моментов расположены в плоскости xy, т. е. для всех векторов угол $\vartheta = \pi/2$, а каждому значению угла φ соответствует одна и та же определённая ориентация магнитных моментов. В результате, все возможные ориентации вектора $\mathbf{m}$ соответствуют точкам, расположенным на экваторе сферы рис. 19.3.3, *б*. Топологический заряд такого вихря равен $\nu = 1$. Вихрь такого типа образуется на стыке четырёх ферромагнитных доменов, разделённых доменными стенками шириной δ, как показано на рис. 19.3.2, *а*. Ширина доменных стенок определяет размер вихря.

Нетрудно представить расположение магнитных моментов, при котором они поворачиваются при обходе центра вихря в плоскости xy по замкнутой окружности на угол 4π. В этом случае вектор $\mathbf{m}$ дважды описывает окружность, так что экваториальная линия становится два-

жды вырожденной. Топологический заряд такого вихря будет равен 2. Таким образом, степень вырождения отображения магнитных моментов вихря на сферу определяется отношением угла поворота магнитных моментов в вихре и угла 2π.

Для другой пространственной конфигурации магнитных моментов в ферромагнетике, изображённой на рис. 19.3.3, *а*, для любого направления в плоскости ферромагнетика, задаваемого углом φ, ориентация магнитных моментов изменяется от $\vartheta = 0$ до $\vartheta = \pi$. Значит каждому фиксированному углу φ соответствует на поверхности сферы полуокружность, определяющая (при заданном φ) возможные значения вектора $\mathbf{m}$. В этом случае, учитывая, что φ изменяется от 0 до 2π, распределение магнитных моментов отображается на всю поверхность единичной сферы, причём это отображение однократно вырождено. Топологический заряд такого вихря равен 1. Величину топологического заряда в этом случае можно определить также, рассматривая изменение угла поворота магнитных моментов в области вихря на прямой, расположенной в плоскости вихря и проходящей через его центр. Видно, что это изменение равно 2π и, следовательно, топологический заряд равен 1.

В рассмотренных случаях топологический заряд $\nu = \frac{1}{2\pi}\int d\varphi$. Отметим, что топологический заряд симметричного распределения намагниченности однозначно связан с суммарным изменением количества движения поля намагниченности магнетика.

Одной и той же структуре топологических магнитных вихрей соответствуют две противоположные ориентации магнитных моментов. Это обстоятельство учитывается введением двух знаков топологического заряда. Если считать, что изменению ориентации магнитных моментов в области вихря по часовой стрелке соответствует *положительный топологический заряд*, то вихрю, в котором ориентация магнитных моментов изменяется против часовой стрелки, приписывается *отрицательный топологический заряд*. В отсутствие внешнего магнитного поля вероятности образования вихрей с положительным и отрицательным зарядом одинаковы, так что их концентрации равны.

Вихри с одноимёнными топологическими зарядами отталкиваются, а с разноимёнными — притягиваются. Взаимодействие вихрей можно пояснить следующим образом. В центре вихря дивергенция намагниченности не равна нулю, что позволяет формально приписать вихрю магнитный заряд. Знак магнитного заряда вихря определяется знаком его топологического заряда ν. Поэтому характер взаимодействия топологических вихрей аналогичен взаимодействию полюсов магнита: одноимённые полюса отталкиваются, а разноимённые притягиваются.

При сближении двух вихрей возникает две возможности. Если вихри не разделены потенциальным барьером, они могут соединиться. При слиянии вихрей их топологические заряды складываются. Например, для вихрей с одинаковыми по модулю, но разными по знаку топологи-

ческими зарядами суммарный топологический заряд становится равен нулю. Это означает, что вихри с противоположными топологическими зарядами аннигилируют. Процесс аннигиляции наглядно можно представить на примере рассмотренной ранее одномерной цепочки магнитных моментов (см. рис. 19.3.1). Топологическому заряду $\nu = 1$ соответствует вихрь, возникающий при «закрутке» магнитных моментов на угол 2π по часовой стрелке. Заряду $\nu = -1$ соответствует «закрутка» на угол -2π (против часовой стрелки). Легко представить, что при слиянии таких вихрей локальные деформации цепочек исчезают и восстанавливается основное ферромагнитное состояние магнитных моментов. Если же сливаются два вихря с топологическими зарядами $\nu = 2$ и $\nu = -1$, в результате образуется вихрь с топологическим зарядом $\nu = 1$. Физически это означает, что если сначала цепочку магнитных моментов «закрутить» на два оборота по часовой стрелке (угол 4π), а потом на один оборот против часовой стрелки (угол 2π), то образуется топологический вихрь, соответствующий повороту магнитных моментов в цепочке на угол 2π, т. е. с топологическим зарядом $f = 1$.

Если же вихри разделены потенциальным барьером, то при сближении они не аннигилируют, а образуют связанное двухвихревое состояние, в котором индивидуальность вихрей, в первом приближении, сохраняется.

Топологические вихри удобно разделить на две группы по характеру локализации области возмущения намагниченности. Если вдали от вихря распределение намагниченности однородное, то такой вихрь называется *локализованным*. Примером локализованного вихря является вихрь, изображённый на рис. 19.3.2, *б*. Для локализованных вихрей всем бесконечно удалённым от центра вихря точкам координат пространства соответствует одно и тоже значение намагниченности M_0, отвечающее основному состоянию магнетика.

Если же на большом расстоянии от вихря намагниченность зависит от координат, т. е. имеет разные предельные значения при удалении от вихря по разным направлениям, то такой вихрь называется *делокализованным*.

19.3.2. Энергия ферромагнитного состояния. Полная свободная энергия F ферромагнетика является суммой энергий обменного взаимодействия $W_{\text{об}}$, магнитной анизотропии W_k, энергии магнитоупругой деформации $W_{\text{му}}$ и энергии взаимодействия $W_{\text{м}}$ с магнитным полем

$$F = W_{\text{об}} + W_k + W_{\text{му}} + W_{\text{м}}. \tag{19.3.1}$$

Рассмотрим эти энергии.

1. Энергия обменного взаимодействия описывается уравнением (см. (15.4.1))

$$W_{\text{об}} = -2\sum_{i,j} A_{i,j}(\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j) = -2\sum_{i,j} A_{i,j} S^2 \cos\varphi_{i,j}, \tag{19.3.2}$$

где $A_{i,j}$ — обменный интеграл атомов i и j, $\varphi_{i,j}$ — угол между направлениями векторов спиновых моментов, $\mathbf{S}_i$, $\mathbf{S}_j$ — векторы электронных спинов атомов в единицах $\hbar$. В ферромагнетиках обменный интеграл $A_{ij} > 0$ и энергетически выгодным является параллельная ориентация спинов соседних атомов.

2. Энергия W_k магнитной кристаллической анизотропии определяется анизотропией энергии намагничивания кристалла. Намагничивая вещество, внешнее магнитное поле совершает работу. Из экспериментальных данных следует, что величина этой работы зависит от ориентации поля $\mathbf{H}$ относительно кристаллографических осей образца. Те направления в кристалле, в которых работа намагничивания минимальна, называются *осями* (направлениями) *лёгкого намагничивания*. Направления, в которых намагничивание требует затраты большей работы, называются осями трудного намагничивания.

Энергия обменного взаимодействия определяется электростатическим взаимодействием электронов, изотропна по своей природе и не зависит от угла между спиновыми моментами и кристаллографическими осями. Поэтому обменная энергия не может привести к анизотропии магнитных свойств ферромагнетика. Энергия W_k магнитной кристаллографической анизотропии обусловлена магнитным диполь-дипольным взаимодействием спиновых магнитных моментов электронов друг с другом и с орбитальными магнитными моментами, привязанными к определённым кристаллографическим направлениям симметрией волновых функций.

В результате этого взаимодействия спиновые магнитные моменты электронов устанавливаются под такими углами к осям кристалла, чтобы суммарная энергия их магнитного взаимодействия была минимальной. Например, для плоской квадратной решётки, энергия диполь-дипольного взаимодействия минимальна при ориентации спиновых магнитных моментов вдоль осей x или y (рис. 19.3.4, *а*). При отклонении спинов от этих направлений энергия возрастает и достигает максимума при ориентации спинов под углом 45° к осям (рис. 19.3.4, *б*).

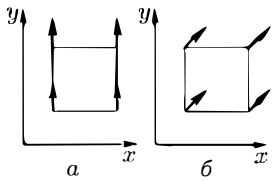


Рис. 19.3.4. Ориентация спиновых магнитных моментов в плоской квадратной решётке с минимальной (*а*) и максимальной (*б*) энергиями диполь-дипольного взаимодействия

Чтобы изменить ориентацию спинов относительно оси намагничивания, нужно совершить работу. Таким образом, энергия W_k магнитной анизотропии зависит от угла между направлением намагниченности и направлением оси лёгкого намагничивания.

3. Энергия $W_{\text{му}}$ магнитоупругой деформации является следствием магнитострикции — изменения формы и размеров ферромагнетиков при их намагничивании, в результате чего в ферромагнетиках возникают силы упругой деформации. Поэтому при возникновении

спонтанной однородной намагниченности домена возникает магнитострикция. Величина магнитострикции и, соответственно, величина связанной с ней магнитоупругой энергии зависят от направления намагничивания относительно кристаллографических осей. При изменении направления намагничивания изменяется также величина магнитоупругой энергии.

Сумма энергий W_k магнитной кристаллографической анизотропии и $W_{\text{му}}$ магнитоупругой деформации определяет величину общей энергии W_a магнитной анизотропии ферромагнетика

$$W_a = W_k + W_{\text{му}}. \tag{19.3.3}$$

4. Энергия взаимодействия с магнитным полем (см. (19.3.1)) $W_{\text{м}} = W_H + W_0$, где $W_H = -(\mathbf{MH})$ — энергия домена (области с одинаковой ориентацией магнитных моментов атомов) во внешнем магнитном поле $\mathbf{H}$, $\mathbf{M}$ — вектор намагниченности, т. е. вектор магнитного момента единицы объёма вещества, W_0 — энергия ферромагнетика в собственном размагничивающем магнитном поле.

Причину появления размагничивающего магнитного поля можно наглядно пояснить следующим образом. Рассмотрим однодоменный ферромагнетик неправильной формы. Допустим, что в результате обменного взаимодействия все спины выстроились в одном и том же направлении, например, вдоль оси x. Разобьём мысленно весь образец на совокупность длинных тонких параллелепипедов, ориентированных в том же направлении. Будем считать, что магнитная индукция $\mathbf{B} = 4\pi\mathbf{M}$ внутри каждого такого параллелепипеда однородна. Так как $\operatorname{div}\mathbf{B} = 0$, магнитные силовые линии всегда замкнуты. Это значит, что, замыкаясь вне параллелепипеда, они пересекают образец в обратном направлении. Таким образом, возникновение намагниченности приводит к образованию магнитного поля, магнитные силовые линии которого пересекают образец в противоположном вектору $\mathbf{M}$ направлении. Поле $\mathbf{H}_p$ называется размагничивающим полем. В общем случае это поле неоднородно и, таким образом, однородный магнетик оказывается намагничен неоднородно. Однако для образцов эллипсоидальной формы или круглого цилиндра размагничивающее поле однородно. Поэтому можно считать, что n-я часть поля $4\pi\mathbf{M}$ пересекает образец в противоположном направлении, так что магнитная индукция внутри образца равна

$$4\pi\mathbf{M} - n \cdot 4\pi\mathbf{M} = 4\pi\mathbf{M}(1 - n). \tag{19.3.4}$$

Для бесконечно длинного цилиндра, параллельного вектору $\mathbf{M}$, размагничивающий фактор равен нулю. Для шара $n = 1/3$, для бесконечного цилиндра, перпендикулярного вектору $\mathbf{M}$, $n = 1/2$. Размагничивающий фактор определяет энергию ферромагнетика в собственном размагничивающем поле H_p. При изменении намагниченности на dM энергия ферромагнетика изменится на величину

$$\delta W_0 = -(\mathbf{H}_p\,\delta\mathbf{M}). \tag{19.3.5}$$

При увеличении намагниченности $\delta\mathbf{M} > 0$ магнитное упорядочение возрастает, свободная энергия уменьшается. Поэтому в (19.3.5) перед скалярным произведением стоит знак минус. Подставляя в (19.3.5) выражение для H_p и интегрируя, находим

$$H_p = -4\pi M n, \quad W_0 = -\int H_p\, dM = \frac{4\pi n M^2}{2}. \tag{19.3.6}$$

Следовательно

$$W_M = W_H + W_0 = -(\mathbf{MH}) + 2\pi n M^2. \tag{19.3.7}$$

19.3.3. Домены в ферромагнетиках. Образование доменной структуры в ферромагнитных кристаллах достаточно больших размеров связано с тем, что однородная ориентация магнитных моментов атомов во всём объёме образца является энергетически невыгодной. Рассмотрим сначала идеальный ферромагнитный кристалл, имеющий форму тонкого длинного цилиндра с осью лёгкого намагничивания, направленной вдоль оси цилиндра. При такой ориентации размагничивающий фактор $n = 0$. Для такого кристалла энергия размагничивающего поля равна нулю. Энергия магнитной анизотропии W_a минимальна, поскольку вектор намагничивания параллелен оси лёгкого намагничивания. Обменная энергия $W_{\text{об}}$ также минимальна, так как все спины ориентированы параллельно друг другу. Для такого кристалла минимуму свободной энергии соответствует состояние однородной намагниченности. Это значит, что такой кристалл должен представлять собой один сплошной домен.

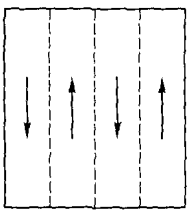


Рис. 19.3.5. Схема образования магнитных доменов с анипараллельной ориентацией магнитных моментов

У реальных кристаллов размагничивающий фактор не равен нулю и, следовательно, отлична от нуля энергия в собственном размагничивающем поле. Кристаллу энергетически выгодно разделиться на несколько доменов (областей) с однородной намагниченностью таким образом, чтобы соседние домены были намагничены антипараллельно, так как при этом уменьшается энергия, связанная с размагничиванием (рис. 19.3.5).

19.3.4. Магнитные солитоны в ферромагнетике с лёгкой осью. Рассмотрим ферромагнетик с одним направлением лёгкого намагничивания. На границе между плоскими доменами векторы спиновых магнитных моментов изменяют своё направление на противоположное. Если такой переход осуществляется на расстоянии a, т. е. в соседних атомных плоскостях, то это должно привести к появлению большой положительной энергии обменного взаимодействия. Обменная энергия между двумя соседними противоположно ориентированными спинами изменится от значения $-AS^2$ до AS^2 (см. § 15.2). Поверхностная энер-

гия, приходящаяся на 1 см^3 границы раздела, будет $\gamma_{об} = AS^2/a^2$, где a — межатомное расстояние, и $1/a^2$ — число атомов на единичной площади.

Если же переход от одного домена к другому осуществляется плавным поворотом спинов на протяжении большого числа слоёв, то величина энергии переходной области (доменной стенки) оказывается значительно меньше AS^2/a^2. На рис. 19.3.6 показана структура переходного слоя (*3*) между двумя доменами (*1*, *2*).

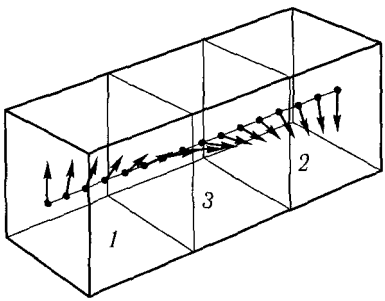


Рис. 19.3.6. Структура переходного слоя (*3*) между двумя доменами *1* и *2*

Обозначим через ϑ угол между направлением лёгкого намагничивания и вектором спинового магнитного момента атомов $\mathbf{M}_S$, а через φ — угол между спиновыми моментами соседних атомов. Тогда $\varphi = a(d\vartheta/dx)$, ось x ориентирована перпендикулярно границе доменов. Для малых φ обменная энергия соседних спиновых моментов i и j

$$-A_{ij}S^2\cos\varphi_{ij} \approx -A_{ij}S^2\left(1 - \frac{\varphi_{ij}^2}{2}\right). \qquad (19.3.8)$$

Будем учитывать только составляющую энергии, зависящую от угла φ_{ij}. Если толщина переходного слоя, в котором вектор намагниченности изменяет ориентацию на π, равна δ, то можно заменить $d\vartheta/dx$ на π/δ. Заменяя $d\vartheta/dx$ на π/δ, находим обменную энергию соседних спиновых моментов

$$A_{ij}S^2a^2\left(\frac{d\vartheta}{dx}\right)^2 = A_{ij}S^2a^2\left(\frac{\pi}{\delta}\right)^2. \qquad (19.3.9)$$

Переходной слой содержит δ/a слоёв. В каждом слое на единицу поверхности находится $1/a^2$ спиновых магнитных моментов. Обменная энергия единицы площади переходного слоя составляет

$$W_{об} = A_{ij}S^2a^2\left(\frac{\pi}{\delta}\right)^2\frac{\delta}{a}\frac{1}{a^2} = \frac{A_{ij}S^2\pi^2}{a\delta}. \qquad (19.3.10)$$

Таким образом, обменная энергия протяжённого переходного слоя меньше чем у резкой границы в $\dfrac{AS\sigma^2/a^2}{A_{ij}S^2\pi^2/(a\delta)} = \dfrac{\delta}{a\pi^2}$ раз, причём, чем шире слой, тем меньше его обменная энергия.

Однако следует учитывать, что при увеличении δ возрастает энергия магнитной анизотропии за счёт отклонения магнитных моментов в переходном слое от оси лёгкого намагничивания на отличные от нуля углы ϑ. Эта энергия будет иметь максимальное значение, если предпо-

ложить, что все магнитные моменты в переходном слое ориентированы перпендикулярно оси лёгкого намагничивания. В этом случае энергия магнитной анизотропии единицы поверхности переходного слоя $W_k = K\delta$, где K — константа магнитной анизотропии. В действительности угол ϑ изменяется от 0 до π, так что большинство векторов спиновых магнитных моментов ориентированы под различными углами к оси лёгкого намагничивания. Это можно учесть, вводя коэффициент $\beta < 1$, так что

$$W_k = K\beta\delta. \tag{19.3.11}$$

Таким образом, энергия переходного слоя является суммой обменной энергии и энергии магнитной анизотропии

$$W_б = \frac{A_{ij}S^2\pi^2}{a\delta} + K\beta\delta. \tag{19.3.12}$$

Оптимальная толщина переходного слоя определяется из условия минимума этой энергии

$$\frac{dW_б}{d\delta} = -\frac{A_{ij}S^2\pi^2}{a\delta^2} + K\beta = 0, \tag{19.3.13}$$

откуда

$$\delta = \sqrt{\frac{\pi^2 A\sigma^2}{\beta K a}}. \tag{19.3.14}$$

Толщина переходного слоя определяет ширину магнитного солитона. Она обратно пропорциональна величине константы магнитной анизотропии. У разных ферромагнетиков δ варьируется от 1 до 100 нм. Подставляя (19.3.14) в (19.3.12) находим полную энергию единицы площади переходного слоя, которая является энергией магнитного солитона,

$$W_б = 2\pi\sqrt{\frac{AK\beta\sigma^2}{a}}. \tag{19.3.15}$$

Эта величина для железа составляет приблизительно 1 эрг/см^2. Так как $\delta \sim \sqrt{1/K}$, а константа магнитной анизотропии, как правило, при повышении температуры уменьшается до нуля, размер магнитного солитона увеличивается при повышении температуры и при температуре Кюри обращается в бесконечность. Заметим, что в магнитных солитонах векторы магнитных моментов практически всегда расположены в плоскостях, паралельных границам доменов. Это связано с тем, что при изменении ориентации в плоскости, перпендикулярной поверхности доменов, возникает нормальная к слою составляющая намагниченности $\mathbf{M}_H$ и связанная с ней дополнительная положительная энергия в собственном размагничивающем поле, равная на единицу площади (см. (19.3.6)).

$$W_0 = \frac{4\pi M_H^2\delta}{2}. \tag{19.3.16}$$

(размагничивающий фактор принят равным 1). При ориентации магнитных моментов в плоскостях, параллельных границам доменов, энергия $W_0 = 0$, так как равен нулю размагничивающий фактор.

19.3.5. Солитон в цепочке магнитных моментов. Рассмотрим цепочку магнитных моментов $\mathbf{M}_p$ с периодом a и одноосным ферромагнитным упорядочением (чему соответствует значение параметра $A > 0$) вдоль оси лёгкого намагничивания z, как изображено на рис. 19.3.7. Обозначим через ϑ угол между направлением упорядочения (осью z) и магнитным моментом при его отклонении от положения равновесия в плоскости, перпендикулярной оси цепочки. Как было показано ранее (см. § 15.4), на магнитный момент $\mathbf{M}_p$ за счёт обменного взаимодействия действует со стороны соседних магнитных моментов обменное поле (см. (15.4.5))

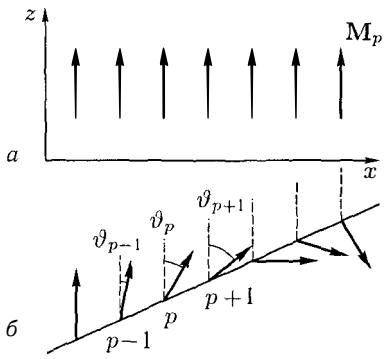


Рис. 19.3.7. Схема образования солитона в цепочке магнитных моментов

$$\mathbf{H}_{об} = -\frac{2A}{g\mu_B}(\mathbf{S}_{p-1} + \mathbf{S}_{p+1}), \tag{19.3.17}$$

где g — g-фактор, $\mathbf{S}_p = -\dfrac{\mathbf{M}_p}{g\mu_B}$ — величина спина атома с номером p. Если поле $H_{об}$ выразить через магнитные моменты атомов, то оно записывается в виде

$$\mathbf{H}_{об} = \frac{2A}{(g\mu_B)^2}(\mathbf{M}_{p-1} + \mathbf{M}_{p+1}). \tag{19.3.18}$$

Момент сил, действующих на магнитный момент $\mathbf{M}_p$ со стороны соседних моментов в результате обменного взаимодействия, выражается формулой

$$[\mathbf{M}_p\mathbf{H}_{об}] = 2A\frac{[\mathbf{M}_p\mathbf{M}_{p-1}] + [\mathbf{M}_p\mathbf{M}_{p+1}]}{(g\mu_B)^2} =$$

$$= 2A\frac{-\mathbf{M}^2\sin(\vartheta_p - \vartheta_{p-1}) + \mathbf{M}^2\sin(\vartheta_{p+1} - \vartheta_p)}{(g\mu_B)^2}, \tag{19.3.19}$$

так как магнитные моменты $[\mathbf{M}_p\mathbf{M}_{p-1}]$ и $[\mathbf{M}_p\mathbf{M}_{p+1}]$ направлены в разные стороны. Считая, что разности углов поворота малы, находим

$$[\mathbf{M}_p\mathbf{H}_{об}] = \frac{2AM^2}{(g\mu_B)^2}(\vartheta_{p+1} - 2\vartheta_p + \vartheta_{p-1}). \tag{19.3.20}$$

Как было показано ранее в гл. 15, обменное взаимодействие такого типа приводит к существованию в цепочке спиновых волн.

Чтобы получить солитон, необходимо, чтобы на магнитные моменты в цепочке действовали бы дополнительные силы специального типа, аналогично тому как это имеет место в модели солитона Френкеля–Конторовой. Такими силами могут быть силы, создаваемые полем $\mathbf{H}_k$ магнитной анизотропии

$$\mathbf{H}_k = -\frac{\partial W_k}{\partial \mathbf{M}}, \tag{19.3.21}$$

где W_k — энергия магнитной анизотропии (см. (19.3.1)).

Для ферромагнетика с одним направлением оси лёгкого намагничивания $W_k = K\sin^2\vartheta$ (K — константа магнитной анизотропии). Вид этой формулы определяется тем, что W_k обращается в нуль независимо от того, направлен ли вектор намагничивания в положительном ($\vartheta = 0$) или отрицательном ($\vartheta = \pi$) направлениях оси z. При ориентациях $\mathbf{M} \uparrow\uparrow z$ и $\mathbf{M} \uparrow\downarrow z$ энергия магнитной анизотропии равна нулю и максимальна при $\vartheta = \pi/2$.

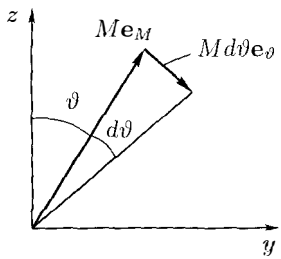


Рис. 19.3.8. Схема расчёта магнитного поля анизотропии

Введём цилиндрическую систему координат так, чтобы магнитные моменты располагались в плоскости zy. В качестве переменных выберем угол ϑ, длину вектора $\mathbf{M}$ и координату x. Обозначим единичные векторы в направлениях вектора $\mathbf{M}$ и оси x через $\mathbf{e}_M$ и $\mathbf{e}_x$, а через $\mathbf{e}_\vartheta$ — единичный вектор, ориентированный перпендикулярно вектору $\mathbf{M}$ (рис. 19.3.8). При изменении угла ϑ на $d\vartheta$ вектор $\mathbf{M}$ изменится на величину $d\mathbf{M} = M\,d\vartheta\mathbf{e}_\vartheta$, так что

$$\mathbf{H}_k = -\frac{\partial W_k}{\partial \mathbf{M}} = -\frac{\partial(K\sin^2\vartheta)}{\partial\vartheta}\frac{\mathbf{e}_\vartheta}{M} = -2K\sin\vartheta\cos\vartheta\frac{\mathbf{e}_\vartheta}{M} = -K\sin 2\vartheta\frac{\mathbf{e}_\vartheta}{M}. \tag{19.3.22}$$

Момент сил, создаваемый полем анизотропии, равен

$$[\mathbf{M}\mathbf{H}_k] = -K\sin 2\vartheta\mathbf{e}_x, \tag{19.3.23}$$

так как векторы $\mathbf{M}$ и $\mathbf{H}_k$ взаимно перпендикулярны.

Так как изменение во времени спина магнитного момента с номером n равно сумме моментов (19.3.20) и (19.3.23) действующих на него сил, то уравнение движения этого магнитного момента имеет вид

$$\frac{d\mathbf{S}_p}{dt} = -K\sin 2\vartheta_p + \frac{2AM^2}{(g\mu_\text{B})^2}(\vartheta_{p+1} - 2\vartheta_p + \vartheta_{p-1}). \tag{19.3.24}$$

При квазиклассическом рассмотрении механический момент атома можно представить как произведение момента инерции J на угловую скорость вращения ω

$$\mathbf{S}_p = J\omega = J\frac{\partial^2\vartheta_p}{\partial t^2}. \tag{19.3.25}$$

Окончательно получаем

$$J\frac{\partial^2\vartheta_p}{\partial t^2} = -K\sin 2\vartheta_p + \frac{2AM^2}{(g\mu_{\text{B}})^2}(\vartheta_{p+1} - 2\vartheta_p + \vartheta_{p-1}). \qquad (19.3.26)$$

Полученное уравнение имеет точно такой же вид, как уравнение движения атомов в солитоне Френкеля–Конторовой (19.2.5). Воспользуемся полученным ранее решением, заменяя в нём M на J, ξ_n на ϑ, f_0 на K, $\pi\xi_n/a$ на ϑ_n, β на $2AM^2/(g\mu_{\text{B}})^2$. Тогда уравнение (19.2.8) приобретает вид

$$\left[J - \frac{2AM^2}{(g\mu_{\text{B}})^2}(\Delta t)^2\right]\frac{\partial^2\vartheta_p}{\partial t^2} = -K\sin 2\vartheta_p. \qquad (19.3.27)$$

Если поле анизотропии отсутствует ($K = 0$), то соотношение

$$J = \frac{2AM^2}{(g\mu_{\text{B}})^2}(\Delta t)^2 \qquad (19.3.28)$$

определяет скорость распространения спиновой волны $v_{\text{св}}$ в цепочке магнитных моментов

$$v_{\text{св}} = \frac{a}{\Delta t} = \frac{aM}{g\mu_{\text{B}}}\sqrt{\frac{2A}{J}}. \qquad (19.3.29)$$

При $K \neq 0$ величина в квадратной скобке в формуле (19.4.27) описывает эффективный момент инерции J^* атомов в поле магнитной анизотропии

$$J^* = J - \frac{2AM^2}{(g\mu_{\text{B}})^2}(\Delta t)^2 = J\left[1 - \frac{v_{\text{св}}}{v}\right] \qquad (19.3.30)$$

где v — скорость движения солитона. Чтобы найти зависимость ϑ от t и x, перепишем (19.3.27) в виде

$$2\frac{\partial^2\vartheta_p}{\partial t^2} = -\frac{2K}{J^*}\sin 2\vartheta_p. \qquad (19.3.31)$$

Обозначим $2K/J^* = \omega^2$. Будем считать, что в момент времени $t = 0$ из положения равновесия начинает своё движение магнитный момент с номером $p = 0$. Следующий магнитный момент с номером $p = 1$ начнёт движение через время $\Delta t = a/v$, p-й момент — через время $p\Delta t$, где a — расстояние между магнитными моментами, а v — скорость распространения возбуждения вдоль цепочки, т. е. скорость движения солитона. Таким образом, для p-го магнитного момента $\vartheta_p = 0$ при $t = p\Delta t$. При этих условиях решение уравнения (19.3.31) имеет вид

$$\vartheta_p(t) = \frac{\pi}{2} - \operatorname{arctg}\left(e^{-\omega(t-p\Delta t)}\right), \qquad (19.3.32)$$

или, учитывая, что $\Delta t = a/v$, и заменяя pa на x, имеем

$$\vartheta(t,x) = \frac{\pi}{2} - 2\operatorname{arctg}\left(e^{-\omega(t-x/v)}\right). \qquad (19.3.33)$$

Функция $\vartheta(t,x)$ описывает движение магнитного солитона по цепочке магнитных моментов. Перепишем показатель экспоненты в виде $(x-vt)/l_v$, $l_v = v/\omega$. Найдём величину l_v:

$$l_v = v\sqrt{\frac{J^*}{2K}} = v\sqrt{\frac{J}{2K}\left(\frac{v_{\text{св}}^2}{v^2}-1\right)} = l_0\sqrt{1-\frac{v^2}{v_{\text{св}}^2}}, \tag{19.3.34}$$

где

$$l_0 = \frac{v_{\text{св}}^2}{\sqrt{K}} = \frac{Ma}{g\mu_{\text{B}}}\sqrt{\frac{A}{JK}}. \tag{19.3.35}$$

Посмотрим теперь, как выглядит зависимость от x функции

$$\vartheta(x,t) = \frac{\pi}{2} - 2\,\mathrm{arctg}\left(\mathrm{e}^{x-vt/l_v}\right). \tag{19.3.36}$$

При $t=0$, $x=0$ имеем $\mathrm{arctg}\,1 = \pi/4$ и $\vartheta(0{,}0)=0$; при $t=0$, $x\to\infty$ имеем $\mathrm{arctg}\,\infty = \pi/2$ и $\vartheta(\infty,0) = -\pi/2$; при $t=0$, $x\to-\infty$ имеем $\mathrm{arctg}\,0 = 0$ и $\vartheta(-\infty,0) = \pi/2$.

Таким образом, магнитный солитон в цепочке магнитных моментов представляет собой область, в которой магнитные моменты поворачиваются на угол π. Эта область разделяет два одномерных магнитных домена с противоположной ориентацией магнитных моментов. Линейные размеры покоящегося солитона равны приближённо $2l_v$. Солитон может двигаться вдоль цепочки со скоростью v. Поскольку величина l_v, определяющая размер солитона, всегда положительна, скорость солитона не может превышать скорость спиновой волны. Размеры солитона зависят от скорости его движения: чем быстрее движется солитон, тем меньше его размеры (сравни с (19.2.18)),

$$l_v = l_0\sqrt{1-\frac{v^2}{v_{\text{св}}^2}}. \tag{19.3.37}$$

§ 19.4. Флуксоны

Флуксонами называются солитоны в сверхпроводниках. Они относятся к вихревому типу. Наиболее ярко их свойства иллюстрируются солитонами, возникающими в длинных джозефсоновских переходах.

Рассмотрим плоский джозефсоновский переход, образованный двумя массивными сверхпроводящими пластинами, разделёнными тонким слоем диэлектрика (рис. 19.4.1, *а*). Будем считать, что оси x и y прямоугольной системы координат расположены в плоскости перехода. Приложим магнитное поле вдоль оси y. При этом по поверхностям пластин начинает течь мейснеровский экранирующий ток. Поскольку плотность джозефсоновского критического тока через слой диэлектрика очень мала, мейснеровский ток в области джозефсоновского перехода растекается вглубь перехода на некоторую глубину λ_j, чтобы сохранить бездиссипативность течения. Рассмотрим область глубиной λ_j, где

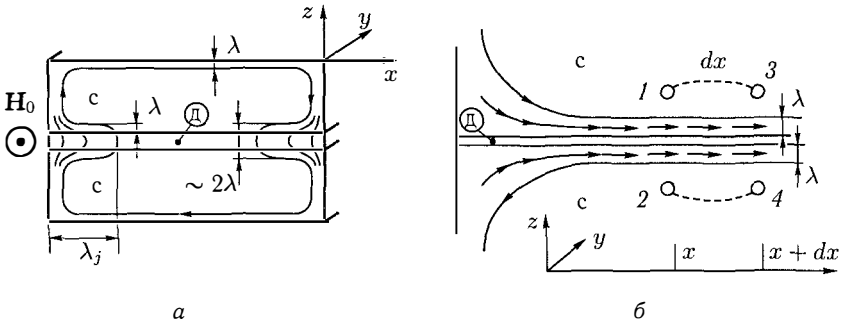


Рис. 19.4.1. *а*) Две плоские пластинки сверхпроводника (с), разделённые тонким слоем диэлектрика (д) в магнитном поле H_0. λ — глубина проникновения мейснеровского тока в области контакта. *б*) Область контакта двух сверхпроводников (с), разделённых тонким слоем диэлектрика (д), λ — глубина проникновения мейснеровского экранирующего тока

течёт мейснеровский ток (рис. 19.4.2, *б*). Так как толщина диэлектрика между пластинами много меньше λ, область, в которой течёт мейсне-

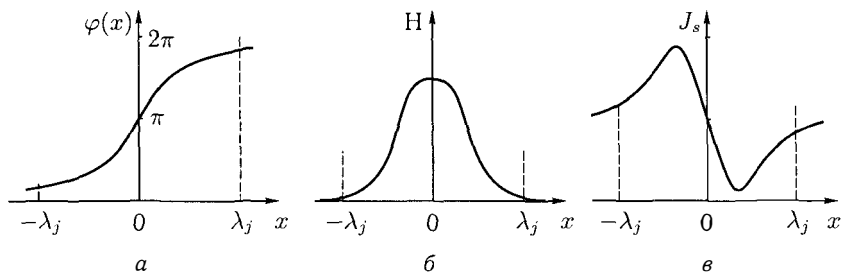


Рис. 19.4.2. График функции $\varphi(x)$ (см. 19.4.13) (*а*), величины магнитного поля H (*б*) и плотности сверхпроводящего тока J_s (*в*) в области джозефсоновского контакта

ровский ток вдоль плоскости контакта, имеет толщину $\approx 2\lambda$. Выберем четыре точки, расположенные вне области толщиной $\approx 2\lambda$ на расстоянии dx друг от друга. Обозначим фазу волновой функции куперовских пар через ϑ. Тогда канонический импульс пары записывается в виде

$$\hbar\nabla\vartheta = 2m\mathbf{v} + \frac{2e}{c}\,\mathbf{A}, \qquad (19.4.1)$$

где $\mathbf{v}$ — дрейфовая скорость пар, а $\mathbf{A}$ — векторный потенциал приложенного магнитного поля H_0, $2m$ и $2e$ — масса и заряд пары. Проинтегрируем соотношение (19.4.1) по линиям *1–3* и *4–2*, изображённым пунктиром на рис. 19.4.1, *б*. Эти линии находятся в области, где ин-

дукция $B = 0$ и, следовательно, ток и дрейфовая скорость равны 0:

$$\hbar \int\limits_1^3 \nabla\vartheta dl + \hbar \int\limits_4^2 \nabla\vartheta\, dl = \frac{2e}{c}\left(\int\limits_1^3 A\, dl + \int\limits_4^2 A\, dl\right). \qquad (19.4.2)$$

При условии $2\lambda \ll dx$ правую часть выражения (19.4.2) можно записать в виде

$$\frac{2e}{c}\oint A\, dl = \frac{2e}{c}\, d\Phi, \qquad (19.4.3)$$

где $d\Phi$ — магнитный поток через контур, обозначенный пунктирными линиями на рис. 19.4.1, *б* и отрезками, соединяющими точки *3–4* и *2–1*.

Интегрируя левую часть (19.4.2), находим

$$\hbar(\vartheta_3 - \vartheta_1 + \vartheta_2 - \vartheta_4) = \frac{2e}{c}\, d\Phi. \qquad (19.4.4)$$

Обозначим разность фаз волновых функций на разных сторонах джозефсоновского контакта в точке x через $\varphi(x) = \vartheta_1 - \vartheta_2$. Соответственно $\varphi(x + dx) = \vartheta_3 - \vartheta_4$. Левая часть уравнения (19.4.4) приобретёт вид

$$\hbar[\varphi(x + dx) - \varphi(x)] = \hbar\frac{d\varphi(x)}{dx}\, dx. \qquad (19.4.5)$$

Соотношение (19.4.4) преобразуется к виду

$$\frac{d\varphi(x)}{dx} = \frac{2\pi}{\Phi_0}\frac{d\Phi}{dx}, \qquad (19.4.6)$$

где $\Phi_0 = \pi\hbar c/e = hc/(2e)$ (СГС) — *квант магнитного потока*, (в системе СИ $\Phi_0 = h/(2e) = 2{,}068 \cdot 10^{-15}$ Вб). Учитывая, что $(d\Phi/dx)/(2\lambda)$ — напряжённость H магнитного поля в переходе в точке x в направлении оси y, имеем

$$H(x) = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda}\frac{d\varphi(x)}{dx}. \qquad (19.4.7)$$

Сверхпроводящий ток через переход в направлении оси z, в соответствии с уравнением Максвелла, равен

$$J_s = \frac{c}{4\pi}\,\mathrm{rot}\,\mathbf{H} = \frac{c}{4\pi}\frac{dH}{dx}. \qquad (19.4.8)$$

Подставляя (19.4.7) и учитывая, что джозефсоновский ток $J_s = J_c \sin\varphi(x)$, где J_c — критическое значение тока, находим

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = \frac{1}{\lambda_j^2}\sin\varphi, \qquad (19.4.9)$$

где

$$\lambda_j = \sqrt{\frac{c\Phi_0}{16\pi^2 J_c\lambda}}. \qquad (19.4.10)$$

Полученное соотношение (19.4.9) называется *уравнением Ферелла–Прейнджа*. Его решение определяет зависимость разности фаз

волновых функций пар на границе джозефсоновского перехода от координаты x.

В слабом внешнем магнитном поле H джозефсоновский ток (19.4.8) мал и, соответственно, мала разность фаз φ. В этом случае уравнение приобретает простой вид:

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = \frac{\varphi}{\lambda_j^2}. \tag{19.4.11}$$

Его решение $\varphi(x) = \varphi(0)\exp(-x/\lambda_j)$; $\varphi(0)$ — разность фаз на левой торцевой границе перехода. Подставляя это решение в (19.4.7), находим

$$H(x) = H_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda_j}\right). \tag{19.4.12}$$

Из последнего выражения видно, что величина λ_j, имеющая размерность длины, определяет глубину проникновения слабого магнитного поля в джозефсоновский переход.

При $2\lambda \approx 10^{-5}$ см, $J_c \approx 100$ А/ см^2, λ_j оказывается порядка 0,1 мм, т.е. достаточно велико по сравнению с мейснеровской глубиной проникновения λ.

При увеличении внешнего магнитного поля ситуация изменяется. Когда поле превышает некоторое значение H_{c1}, внутрь перехода начинают проникать сверхпроводящие вихри — *флуксоны*, несущие квант магнитного потока Φ_0. То обстоятельство, что вихри начинают проникать внутрь только в полях выше первого критического поля H_{c1}, связано с тем, что при $H < H_{c1}$ свободная энергия вихрей положительна и их образование внутри перехода энергетически невыгодно. При $H > H_{c1}$ свободная энергия вихрей становится отрицательной и их возникновение приводит к понижению свободной энергии джозефсоновского перехода.

Вихри описываются решением уравнения (19.4.9), когда φ не является малой величиной. Это решение, как легко убедиться подстановкой его в (19.4.9), имеет солитонный вид (см. 19.2.17)

$$\varphi(x) = 4\,\mathrm{arctg}\left(e^{x/\lambda_j}\right). \tag{19.4.13}$$

Функция $\varphi(x)$ изображена на рис. 19.4.2, *а*. Соответствующие ей зависимости магнитного поля $H \sim d\varphi/dx$ (см. (19.4.7)) и плотности сверхпроводящего тока $J_s \sim dH/dx$ (см. (19.4.8)) от x представлены на рис. 19.4.2, *б* и *в*.

Таким образом, *джозефсоновский вихрь* представляет собой токовый вихревой солитон, который может, не изменяя формы, перемещаться вдоль перехода, перенося квант магнитного потока. Дойдя до края перехода, джозефсоновский солитон отражается от него. При этом направление магнитного поля солитона изменяется на обратное. Трение, связанное с туннелированием, не изменяет форму солитона, а лишь замедляет его движение. Поэтому при отсутствии внешних

сил, создаваемых напряжением, подключённым к пластинам перехода, солитон в конце концов останавливается.

Если разделяющий два сверхпроводника диэлектрик сделать неоднородным, то солитоны будут удерживаться неоднородностями и, чтобы сдвинуть их с места, нужно приложить внешнее напряжение. Таким способом можно накапливать солитоны и пересылать их вдоль перехода, что может быть использовано при создании систем записи и передачи информации. Такие системы обладали бы очень высоким быстродействием, так как время, необходимое на образование солитона мало и составляет приблизительно 10^{-12} с.

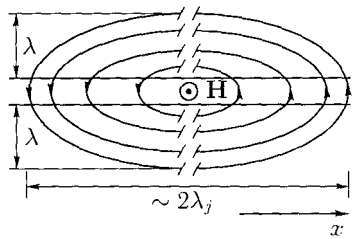


Рис. 19.4.3. Солитон в джозевсоновском контакте

Заметим, что джозевсоновский солитон отличается от вихрей Абрикосова в сверхпроводниках второго рода тем, что не имеет нормальной (несверхпроводящей) сердцевины. Он создаётся вихревыми сверхпроводящими токами, текущими в слое толщины λ, по двум сторонам от диэлектрика, разделяющего сверхпроводники, замыкаемыми туннельными токами через диэлектрик перпендикулярно плоскости контакта (рис. 19.4.3). Размер солитона в направлении оси x (вдоль контакта) равен $\approx\lambda_j$, а в перпендикулярном направлении (вдоль оси z) $\approx 2\lambda \ll \lambda_j$.

§ 19.5. Полевая интерпретация солитонов

Поле — это область пространства, каждой точке которого соответствуют определённые значения одной или нескольких физических величин. Если эта величина — скаляр, то поле называется скалярным, если вектор — то векторным. Например, если заданы значения электрического потенциала, то поле является скалярным. Поле, в котором задаются значения электрического вектора, является векторным.

Поверхность воды в бассейне можно рассматривать как модель поля. При этом каждой точке поверхности ставится в соответствие высота поверхности воды над некоторым фиксированным уровнем. Поле, также как частица, может переносить энергию. Энергия поля в единице объёма является суммой а) кинетической энергии, пропорциональной квадрату скорости, с которой поле изменяется во времени; б) потенциальной энергии, пропорциональной квадрату скорости, с которой поле изменяется в пространстве; в) внутренней энергии.

Поле в пространстве является средой, в которой могут распространяться солитоны. Солитон представляет собой сгусток энергии поля, который постоянно находится в определённой области пространства

или движется в нём, сохраняя амплитуду и форму. Рассеяться в пространстве он не может.

Интуитивно ясно, что скорость изменения поля во времени определяет скорость движения возмущённого состояния поля. Чем больше эта скорость, тем больше кинетическая энергия поля. Если представить поле как некоторую упругую среду, то ясно, что чем больше градиент деформации в данной области, тем больше потенциальная энергия поля в этой области. В примере с бассейном, внутренняя энергия определяется уровнем поверхности воды. Чем выше уровень — тем больше внутренняя энергия.

Поскольку кинетическая и потенциальная энергии пропорциональны квадратам указанных выше величин, они могут быть только положительными. Если отсчитывать внутреннюю энергию от её наименьшего значения и принять это значение энергии за нуль, то внутренняя энергия тоже никогда не будет отрицательной.

Таким образом, минимальная суммарная энергия поля равна нулю. Состояние поля с минимальной (или нулевой) энергией называется вакуумным состоянием. В состоянии вакуума поле постоянно в пространстве и времени, так как любые изменения поля приводят к появлению положительной энергии.

Для нахождения вакуумного состояния достаточно минимизировать только внутреннюю энергию. Кинетическая и потенциальная энергии всегда могут быть обращены в нуль путём выбора статического и однородного поля. Следовательно, вакуум — есть состояние постоянного во времени и пространстве поля, имеющего нулевую внутреннюю энергию.

Возможны состояния однородного поля, при котором внутренняя энергия обращается в нуль при отличном от нуля значении поля. Примером является магнитное поле ферромагнетика: упорядоченное состояние магнитных моментов соответствует минимуму внутренней энергии и отличному от нуля магнитному полю.

На рис. 19.5.1 изображены зависимости внутренней энергии E от величины поля φ для трёх простейших случаев: квадратичной зависимости с одним вакуумным состоянием (*а*), зависимости $E = (\varphi^2 - 1)^2$ с двумя вакуумными состояниями при $\varphi = \pm 1$ (*б*), зависимости $E = (\sin\varphi)^2$ с бесконечным множеством вакуумных состояний (*в*). Последнее носит название *поля синус-Гордона*. Величина поля синус-Гордона измеряется в градусах.

Обратим внимание, что во втором случае энергия равна нулю при отличных от нуля значениях поля $\varphi = \pm 1$, и отлична от нуля в нулевом поле. В случае (*в*) все вакуумные состояния эквивалентны (имеют $E = 0$), но различны, так как соответствуют различным значениям поля φ.

Предположим, что возбуждение поля в данный момент времени занимает определённый объём, а вне этой области значение поля таково, что энергия всюду равна нулю. В этом случае ничто не препятствует

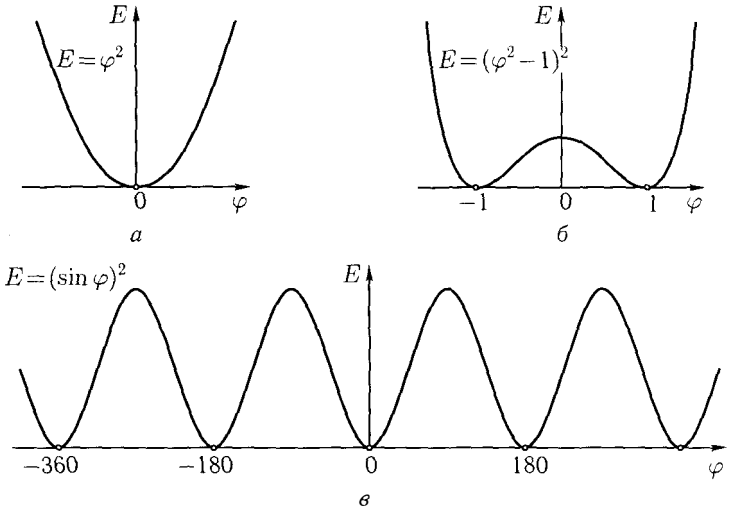


Рис. 19.5.1. Внутренняя энергия поля E в зависимости от его величины φ для трёх простейших случаев с одним вакуумным состоянием (*а*), двумя (*б*) и бесконечным числом вакуумных состояний (*в*)

распространению возбуждения в пространстве, что является энергетически выгодным, так как при этом плотность энергии возбуждения уменьшается и при $t \to \infty$ обращается в нуль. Возбуждение исчезает и поле становится равным постоянному вакуумному значению во всём пространстве.

Если же существует два или больше вакуумных состояния (см. рис. 19.5.1, *б*, *в*) и топология такова, что нельзя непрерывным преобразованием (без изменения энергии) перевести одно значение поля, соответствующее вакуумному состоянию, в другое вакуумное состояние, то возмущение оказывается неспособным равномерно распространиться по всему пространству. Возникнет устойчивое состояние возмущения поля — солитон.

Таким образом, для возникновения солитона необходимо существование, по крайней мере, двух вакуумных состояний.

§ 19.6. Солитон в поле синус-Гордона

Одно из выражений для внутренней энергии поля, в котором появляется солитон, есть

$$E(\varphi) = (\sin\varphi)^2. \tag{19.6.1}$$

Это уравнение показывает, что для нахождения внутренней энергии данной конфигурации поля φ нужно вычислить синус поля φ и возвести результат в квадрат. Уравнение движения волны в поле с внутренней энергией такого вида называется *уравнением синус-Гордона*.

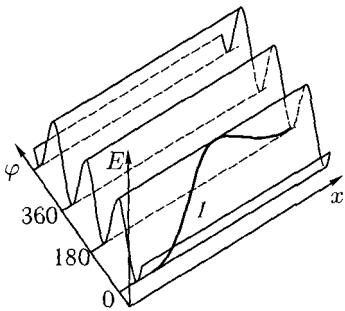


Рис. 19.6.1. Энергетическая поверхность поля синус-гордона, формула (19.6.1). Если величину поля φ измерять в градусах, то энергия обращается в нуль при 0, 180, 360 и так далее. Солитон (*1*) может также обладать потенциальной и кинетической энергиями, которые на графике не показаны

Энергетическая поверхность (внутренняя энергия) поля синус-Гордона изображена на рис. 19.6.1.

Ось x представляет собой одномерное пространство. Каждой точке x соответствует поле φ. Высота энергетической поверхности над плоскостью x, φ (величина E) равна значению внутренней энергии в данной точке плоскости. Поле синус-Гордона имеет множество вакуумных состояний — это впадины энергетической поверхности. Линии, расположенные на дне впадин, изображают глобальные вакуумные состояния с одним и тем же значением поля и нулевой внутренней энергией, соответствующие значениям поля 0, 180, 360 и т. д.

Создадим небольшое изменение поля у дна какой-либо впадины при заданном значении x. Такое возмущение поля не может оставаться локализованным в точке x, а порождает объёмную волну, распространяющуюся вдоль оси x. Амплитуда волны уменьшается во времени, так как первоначальная энергия возмущения распределяется на увеличивающуюся со временем площадь поверхности.

Солитону соответствует такое изменение поля (кривая 1 на рис. 19.6.1), когда при движении вдоль оси x от $-\infty$ к $+\infty$ поле увеличивается, проходит через максимум гофра и затем уменьшается до нулевого значения при другом значении φ по другую сторону гофра. При этом поле переходит из одного вакуумного состояния (например $\varphi = 0$) в соседнее ($\varphi = 180$). При $x = -\infty$ у такого солитона $E = 0$ и $\varphi = 0$, а при $x = +\infty$ $E = 0$ и $\varphi = 180$. Изогнутая часть линии в области перехода и есть солитон. Эта изогнутая часть линии может перемещаться вдоль оси x, но если поверхность бесконечна, то сам изгиб никогда не может быть устранён, т. е. солитон никогда не диссипирует, так как концы, образующей его линии, фиксированы на бесконечности. Одномерный солитон с топологической точки зрения можно сравнить с узлом на бесконечной верёвке — узел может свободно перемещаться, но не может быть устранён без разрезания верёвки.

Энергия солитона складывается из кинетической, потенциальной и внутренней и поэтому зависит от геометрии перехода между вакуумными состояниями. Кинетическая энергия определяется скоростью движения. Потенциальная энергия пропорциональна $(d\varphi/dx)^2$ и тем меньше, чем медленнее изменяется поле вдоль оси x, т. е. чем меньше

угол, под которым солитонная линия пересекает гофр. Однако при этом внутренняя энергия максимально велика, так как поле отлично от нуля на большом расстоянии. Внутренняя энергия минимальна, если солитонная линия пересекает гофр под прямым углом. Минимум полной энергии солитона (при заданной кинетической) достигается при пересечении солитонной линией гофра под некоторым промежуточным углом, при котором потенциальная и внутренняя энергии равны. Это угол определяет размер солитона по оси x.

По определению *солитоном* называется линия, на которой значения поля увеличиваются при возрастании x. *Антисолитоном* называется такой излом, при котором значения поля уменьшаются при возрастании x. В литературе часто все стационарные решения нелинейных уравнений подобного профиля (с изгибом) принято называть *кинком* (от слова kink). В этом смысле термины *кинк* и *антикинк* являются синонимами терминов солитон и антисолитон. Уравнение синус-Гордона допускает существование неограниченного числа солитонов.

Чтобы создать солитон-антисолитонную пару достаточно перебросить часть линии, характеризующей вакуумное состояние через гофр на дно соседней долины, как показано на рис. 19.6.2.

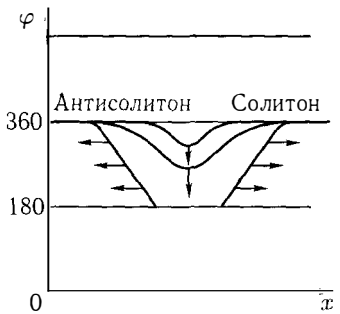


Рис. 19.6.2. Рождение пары солитон-антисолитон. Горизонтальные стрелки указывают направление движения

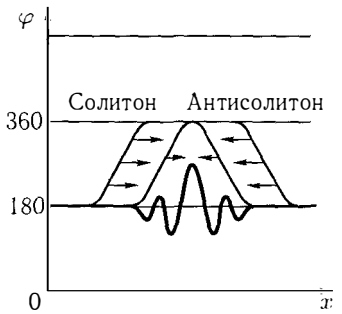


Рис. 19.6.3. Аннигиляция пары солитон-антисолитон

Солитон и антисолитон могут существовать и перемещаться независимо. В рассматриваемой модели солитон и антисолитон при столкновении не изменяют своей формы. Однако можно модифицировать уравнение синус-Гордона так, что при столкновении они аннигилируют (рис. 19.6.3). Солитон и антисолитон исчезают, а их энергия переходит в энергию обычной волны, показанной жирной линией на рис. 19.6.3, которая со временем диссипирует.

Ранее отмечалось, что в одномерном случае необходимым условием существования солитона является наличие нескольких вакуумных состояний с внутренней энергией, равной нулю при различных значениях

поля. Для того чтобы существовал солитон в двумерном и трёхмерном пространстве необходимо, чтобы поле стремилось к различным вакуумным состояниям в любом из возможных направлений. Для выполнения этого условия нужно, чтобы поле определялось в каждой точке больше, чем одной величиной. Частным случаем такого поля является векторное поле: в двумерном случае оно определяется двумя значениями, в трёхмерном — тремя значениями компонент векторов вдоль двух (трёх) ортогональных осей.

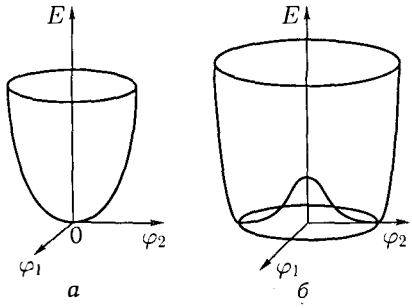


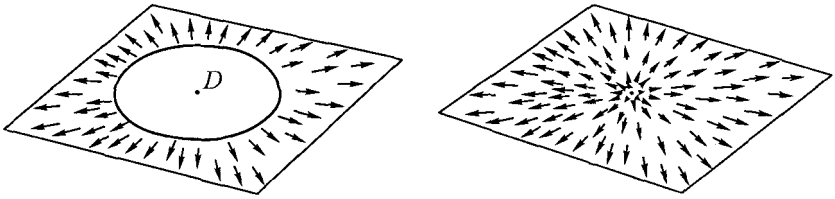
Рис. 19.6.4. Энергетическая поверхность двумерного поля с одним вакуумным состоянием (*а*) и с вакуумными состояниями, расположенными на окружности (*б*)

Рассмотрим двухкомпонентное поле $\boldsymbol{\varphi}$ с компонентами φ_1 и φ_2. Пусть внутренняя энергия определяется соотношением $E = \boldsymbol{\varphi}^2$. Внутренняя энергия двухкомпонентного векторного поля может быть представлена в виде поверхности, в данном случае это параболоид (рис. 19.6.4, *а*). Внутренняя энергия имеет только один минимум при $\varphi_1, \varphi_2 = 0$. Поскольку это вакуумное состояние единственно, то возникновение топологических солитонов невозможно.

Ситуация изменяется, если $E = \boldsymbol{\varphi}^2 - 1$. В этом случае вакуумному состоянию соответствует окружность в плоскости φ_1, φ_2 с радиусом $|\boldsymbol{\varphi}| = 1$. Внутри и вне этой окружности внутренняя энергия не равна нулю, в том числе и при $|\boldsymbol{\varphi}| = 0$. Таким образом, векторное поле, равное по модулю единице, является вакуумным состоянием независимо от направления вектора $\boldsymbol{\varphi}$. Энергетическая поверхность такого поля выглядит как параболоид с вдавленным внутрь дном (рис. 19.6.4, *б*).

Рассмотрим плоскость φ_1, φ_2 и выделим на ней некоторую область D. Будем считать, что вне этой области задано векторное поле, величина которого равна 1. Пусть все векторы этого поля направлены в разные стороны от центральной точки области D (рис. 19.6.5, *а*). Везде за пределами области D такое поле представляет собой вакуумное состояние, так как $|\boldsymbol{\varphi}| = 1$, $E = 0$. Можно ли распространить вакуумное состояние внутрь области D так, чтобы поле имело нулевую внутреннюю энергию везде? Оказывается, что нельзя.

При обходе области D по окружности, векторы поля поворачиваются на 360° (2π). Будем теперь уменьшать размер этой области. При этом скорость пространственного изменения поля (пропорциональная $|\boldsymbol{\varphi}|2\pi/L$, L — длина окружности), возрастает соответственно увеличивается потенциальная энергия поля. Если $|\boldsymbol{\varphi}|$ внутри области сохраняет постоянное значение, то по мере приближения площади выбранной области к нулю потенциальная энергия неограниченно возрастала бы,



а б

Рис. 19.6.5. Радиально расходящееся от области D векторное поле с величиной равной единице (*а*); область D с нулевым значением поля в центре (*б*)

что физически невозможно. Отсюда следует, что поле при уменьшении радиуса круга должно уменьшаться и обратиться в нуль при приближении к центру области D. Но отличное от единицы поле не есть вакуумное состояние. Его энергия больше нуля. Таким образом, область поля, ограниченная контуром L, в которой модуль вектора $\boldsymbol{\varphi}$ меньше единицы, обладает положительной энергией и представляет собой двумерный солитон (рис. 19.6.5, *б*). Где-то внутри области D значение поля падает до нуля. Только в центре этой области полный угол вращения может измениться от 360° до нуля градусов, поскольку там, где поле нулевое, направление вектора неопределённо. Таким образом, внутри области D должна быть точка с ненулевой энергией. Наиболее вероятной является конфигурация, при которой плавное обращение в нуль происходит в центре D (рис. 19.6.5, *б*).

На самом деле плавность изменения поля приводит к тому, что существует некоторая область, а не только точка, с положительной энергией. Этот сгусток энергии — солитон — не может распределиться по всей плоскости, так как он удерживается районом расходящихся векторов, где при обходе контура число оборотов вектора изменяется на 1.

Трёхмерный солитон имеет аналогичную структуру. Точки минимума внутренней энергии лежат на поверхности сферы, а вне и внутри неё внутренняя энергия возрастает. Солитон представляет собой сферическое образование, ограниченное этой сферой. Такой солитон имеет большое сходство с элементарной частицей в обычном пространстве. Сферически симметричное решение для заряженного скалярного поля, представляющее собой шаровой солитон с зарядом Q, получило название Q-болл (Q-ball).

При построении двумерного и трёхмерного солитона предполагалось, что конфигурация поля вне области, занятой солитоном, является вакуумной, т. е. имеет нулевую внутреннюю энергию. Однако, поскольку вектор поля в этой области меняет своё направление в различных точках, то поле должно обладать потенциальной энергией, которая при расширении области стремится к бесконечности. Для того, чтобы обратить в нуль потенциальную энергию, не разрушив солитон, необходимо ликвидировать изменение ориентации от точки к точке, одновременно

сохраняя вращение поля как целого на 360° при обходе по замкнутому контуру. Эта операция проводится путём введения некоторого калибровочного поля.

До сих пор считалось, что направление векторного поля задаётся в некоторой фиксированной в пространстве системе отсчёта. Введение калибровочного поля позволяет системе отсчёта вращаться при перемещении от точки к точке. Калибровочное поле определяет процедуру переноса системы отсчёта из точки в точку. Вне области D (см. рис. 19.6.5), рассмотренной выше, базис вращается в точности на такой угол, чтобы направление векторного поля по отношению к перемещаемому базису оставалось постоянным во всех точках. Теперь уже не исходное поле, а калибровочное поле изменяет свой полный угол вращения на 360° при обходе замкнутого контура. Так как потенциальная энергия определяется при введении калибровочного поля не относительно глобального базиса, а относительно локального базиса, то в этой системе отсчёта она равна нулю. С другой стороны понятие кручения поля сохраняется, но относится теперь не к полю $\boldsymbol{\varphi}$, а к калибровочному полю.

Двумерное калибровочное поле определяется двумя числами в каждой точке: одно определяет величину поворота базиса при смещении по оси x, второе — по оси y. Поля, для которых поворот базиса при перемещении из одной точки пространства в другую не зависит от выбранной траектории, называются чистыми калибровками. Они не несут энергии и находятся в вакуумном состоянии.

Вне области D калибровочное поле представляет собой чистую калибровку, так как базис при переносе по любому контуру принимает своё первоначальное положение. Поэтому оба поля — $\boldsymbol{\varphi}$-поле и калибровочное поле — находятся в вакуумном состоянии вне области D, но обладают положительной энергией внутри этой области. Возникающий солитон сохраняет стабильность благодаря топологии конфигурации поля.

Отметим, что для большинства конфигураций электромагнитного поля существование топологических солитонов невозможно, поскольку минимуму внутренней энергии соответствует нулевое значение поля $\boldsymbol{\varphi}$. Но в сверхпроводниках минимум реализуется при отличном от нуля поле $\boldsymbol{\varphi}$.

Структура калибровочного поля в трёхмерном пространстве существенно более сложная из-за большого числа осей, вокруг которых может вращаться базис калибровочного поля. В общем случае, результат вращения вокруг различных осей зависит от порядка, в котором производится вращение. Калибровочные поля такого типа называются *полями Янга–Миллса*, которые впервые их рассмотрели в 1954 г. Ввзаимодействие материальных полей с полем Янга–Миллса создаёт ситуацию, при которой может быть множество вакуумных состояний, что позволяет построить трёхмерный солитон, который может существовать как реальная элементарная частица. Такая частица обладала

бы массой, равной приблизительно 1000 масс протона, что затрудняет её экспериментальное наблюдение. Не удивительно, что до сих пор солитонные частицы не наблюдались в экспериментах на ускорителях частиц. Кроме того, такая частица являлась бы магнитным монополем, т. е. несла бы магнитный изолированный заряд.

Известно, что два фермиона могут образовать составную частицу со свойствами бозона. Примером может служить куперовская пара электронов в сверхпроводниках. Однако не существует способа образовать фермион из бозонов. Если поле имеет только глобальное вакуумное состояние, то запрет на составление фермионов из бозонов абсолютный. Тем не менее, в поле с множеством вакуумных состояний, при наличии солитонов, система с полуцелым спином может возникнуть из поля, все элементы которого являются бозонами. Механизм образования фермионов из бозонов открыт Г. Хоофтом, П. Хазенфранцем, К. Ребби и А. С. Гольдхабером. Было показано, что возникающая система не только имеет полуцелый спин, но и обладает правильной статистикой.

§ 19.7. Инстантоны

Все описанные в этой главе солитоны локализованы в пространстве одного, двух или трёх измерений. Они постоянно сосредоточены в определённой области пространства. Есть и другой вид солитонов, которые существуют только в определённом месте пространства и в определённый промежуток времени. Такие солитоны называются *инстантонами*. Инстантоны интерпретируются не как реальные объекты, а как процессы, не как частицы, а как квантовомеханические переходы между различными состояниями частиц. Для появления инстантона необходимо, чтобы потенциальное поле было периодическим и имело несколько эквивалентных, но различных точек минимума потенциальной энергии.

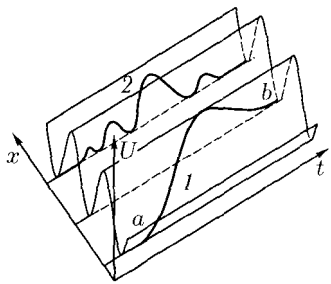


Рис. 19.7.1. Графическое изображение инстантона (*1*) — солитона, существующего в определённой области пространства в определённый момент времени, (*2*) — осциллирующая частица

Рассмотрим одномерный потенциал U, периодически изменяющийся вдоль оси x. Чтобы проследить эволюцию системы во времени, добавим ось времени. При этом волнообразная кривая превращается в волнообразную поверхность (рис. 19.7.1).

В состоянии с минимальной энергией стационарная частица располагается на дне одной из впадин. Такому стационарному состоянию соответствует прямая линия, лежащая на дне одной из впадин.

Осциллирующая около положения равновесия частица изображается волнообразной линией *2*, расположенной около дна впадины. Инстантон описывает переход частицы через потенциальный барьер из одного устойчивого состояния (a, рис. 19.7.1) на дне впадины в другое устойчивое состояние b на дне соседней впадины. Такой переход во времени на рис. 19.7.1 изображён линией *1*, начинающейся на дне одной из впадин, поднимающейся на её склон, пересекающей хребет и затем опускающийся на дно соседней впадины. Линия, соединяющая точки a и b, является траекторией инстантона: частица исчезает в точке a и проявляется в точке b. Такой переход эквивалентен квантовомеханическому процессу туннелирования, при котором энергии частицы в начальном и конечном состояниях совпадают.

Графическое изображение инстантона геометрически тождественно графическому изображению солитона поля синус-Гордона, если переобозначить оси координат. В общем случае, инстантоны описывают эволюцию полей в трёх пространственных измерениях и во времени. Существование инстантонов предполагает, что вакуумное состояние в квантовой механике не единственное, а имеет периодическую структуру, подобную потенциальным ямам электромагнитного поля внутри атомной решётки кристалла. Отличие заключается в том, что периодическое поле в кристалле создаётся упорядоченным расположением атомов, тогда как структура, порождаемая инстантонными решениями, характеризует собственную структуру пространства–времени.

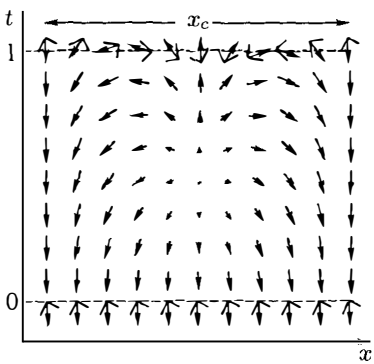


Рис. 19.7.2. Эволюция поля в процессе инстантонного перехода от одного вакуумного состояния ($t = 0$) в другое вакуумное состояние ($t = 1$)

Эволюция поля в двумерном случае в процессе инстантонного перехода представляет собой топологическое кручение, изображённое схематически на рис. 19.7.2. Угловые линии у начала векторов изображают систему отсчёта.

В начальный момент времени $t = 0$ поле однородно: все вектора поля параллельны и имеют одинаковую единичную длину. Считаем, что такая конфигурация описывает вакуумное состояние. В момент времени $t = 1$ все вектора имеют опять единичную длину, но оказываются повёрнутыми друг относительно друга таким образом, чтобы на отрезке x_0 их ориентация изменилась на 360°. При выборе соответствующего калибровочного поля конечная конфигурация при $t = 1$ также отвечает вакуумному состоянию с нулевой энергией. Монотонный переход из состояния при $t = 0$ в состояние при $t = 1$, не сопровождающийся обращением потенциальной энергии поля в бесконечность, топологически

возможен лишь в том случае, если векторное поле при приближении к некоторой точке на плоскости пространство–время (x, t) монотонно уменьшается по модулю и в этой точке обращается в нуль. В этой точке внутренняя энергия поля больше нуля, инстантон описывает переход системы из одного вакуумного состояния в другое через состояние с конечной энергией.

§ 19.8. Оптические солитоны

Оптическими солитонами называются импульсы света, сохраняющие структурную устойчивость огибающей при своём распространении в нелинейной среде, даже при наличии возмущающих факторов. В зависимости от характера взаимодействия излучения со средой различают резонансные и нерезонансные солитонные эффекты.

Рассмотрим вначале нерезонансную среду. В такой среде оптический солитон формируется в результате баланса двух конкурирующих процессов, первым из которых является дисперсионное расплывание, а вторым — нелинейное самосжатие импульса света.

Эффект самосжатия импульса обусловлен нелинейной добавкой к показателю преломления $\delta n = \widetilde{n} I_{\text{эфф}}$, где $I_{\text{эфф}}$ — эффективное значение интенсивности, определяемое отношением пиковой мощности импульса к эффективной площади моды, а $\widetilde{n}$ — коэффициент нелинейности. При распространении импульса на расстояние x его вершина приобретёт дополнительную фазу $\delta\varphi = k\widetilde{n} I_{\text{эфф}} x$, где k — волновое число. Следовательно к несущей частоте добавится величина $\delta\omega = \partial(\delta\varphi)/\partial t$, зависящая от времени. В результате этого несущая частота будет увеличиваться от фронта импульса к его концу.

Конкурирующим процессом является расплывание импульса из-за дисперсии групповой скорости. В спектральном диапазоне, соответствующем аномальной дисперсии групповой скорости, частота импульса будет уменьшаться от его фронта по направлению к концу. При некоторой критической мощности оба процесса могут сбалансироваться, т. е. возникнет оптический солитон.

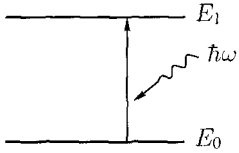


Рис. 19.8.1. Схема двухуровневой среды

Распространение мощных когерентных световых импульсов в резонансно-поглощающих средах также сопровождается солитонными эффектами. Рассмотрим простейшую модель диэлектрической среды, состоящей из атомов, каждый из которых может находиться только в двух состояниях: основном с энергией E_0 и возбуждённом с энергией E_1 (рис. 19.8.1).

Пусть через среду проходит свет с частотой $\omega = (E_1 - E_0)/\hbar$. При этом условии происходит обмен квантами между светом и атомами среды. Переход атома из основного состояния в возбуждённое состояние происходит при поглощении фотона с энергией $\hbar\omega$ и является вы-

нужденным. Обратные переходы могут быть как вынужденными, т. е. происходить под влиянием излучения, так и спонтанными, происходящими независимо от падающего на атом излучения. Следует отметить, что спонтанные и вынужденные переходы качественно отличаются друг от друга. Кванты света, испускаемые при спонтанных переходах, имеют случайные направления распространения, поляризацию и фазу. Кванты света, индуцированные вынужденными переходами, коррелируют по своим свойствам с излучением, которое вызывает переходы. Вынужденное излучение обладает той же поляризацией, направлением распространения и фазой, что и вынуждающее переход излучение.

Обозначим через $\nu_{10}^{\text{с}}$ частоту или темп (число переходов в единицу времени) спонтанных переходов с уровня E_1 на уровень E_0, а через $\nu_{10}^{\text{в}}$ и $\nu_{01}^{\text{в}}$ — темпы вынужденных переходов с верхнего уровня на нижний и наоборот. Соответствующие им вероятности переходов в единицу времени обозначим A_{10}, B_{10} и B_{01} соответственно, концентрации атомов в возбуждённом и основном состояниях $-N_1$ и N_2.

В состоянии динамического равновесия

$$\nu_{10}^{\text{с}} + \nu_{10}^{\text{в}} = \nu_{01}^{\text{в}}. \tag{19.8.1}$$

По определению $\nu_{10}^{\text{с}} = N_1 A_{10}$. Число вынужденных переходов в единицу времени на частоте ω, кроме того, пропорционально спектральной плотности излучения W_ω на этой частоте:

$$\nu_{10}^{\text{в}} = N_1 W_\omega B_{10}, \quad \nu_{01}^{\text{в}} = N_0 W_\omega B_{01}. \tag{19.8.2}$$

Можно показать, что из условия (19.8.1) следует, что коэффициенты B_{10} и B_{01} должны быть равны: $B_{10} = B_{01} \approx B$. Тогда условие динамического равновесия можно записать в виде

$$N_1 A_{10} + N_1 W_\omega B = N_0 W_\omega B \tag{19.8.3}$$

или

$$N_1 A_{10} = W_\omega B (N_0 - N_1). \tag{19.8.4}$$

Левая часть этого равенства не зависит от плотности излучения, поэтому при увеличении W_ω разность $(N_0 - N_1)$ уменьшается так, что при $W_\omega \to \infty$ заселённости уровней E_0 и E_1 выравниваются и, следовательно, выравниваются темпы вынужденных переходов с нижнего уровня на верхний и обратно.

Генерация светом вынужденных переходов с нижнего уровня на верхний приводит к уменьшению спектральной плотности светового потока, а вынужденные переходы с верхнего уровня на нижний — к его усилению. Поэтому плотности потока, при распространении света, уменьшаются только за счёт спонтанных переходов, в результате которых энергия не возвращается в поток света. Из сказанного следует, что доля спонтанных переходов, а, следовательно, и относительная величина рассеиваемой энергии, уменьшается при увеличении плотности светового потока. Это значит, что при увеличении амплитуды волны среда становится более прозрачной.

Взаимодействие проходящего через среду света с атомами среды приводит к тому, что в среде принципиально не может распространяться строго монохроматическая волна. Это связано с тем, что энергия возбуждённого состояния E_1 не имеет определённого значения. В соответствии с соотношением неопределённостей $\Delta E \Delta t \sim \hbar$, уровень может иметь определённое значение энергии только в том случае, если это состояние существует бесконечно долго, т. е. при $\Delta t \to \infty$. Такая ситуация осуществляется только у изолированного атома в основном состоянии. Всякое взаимодействие атома с излучением, вызывающим переходы электронов между энергетическими уровнями, ограничивает время жизни электронов в данном энергетическом состоянии, что приводит к размытию энергетического уровня. В результате уровень энергии приобретает конечную ширину $\Delta E \sim \hbar \Delta t$.

В связи с этим при квантовых переходах излучаются фотоны различных частот $\omega_{10} \pm \Delta\omega = (E_1 \pm \Delta E - E_0)/\hbar$, где ΔE — неопределённость энергии, связанная с конечной шириной энергетических уровней. Возникающая неопределённость частоты излучаемого света определяет ширину линии излучения. При условии $\Delta\omega \ll \omega_{10}$ волна называется квазимонохроматической. Таким образом, в веществе при наличии взаимодействия со средой могут распространяться только квазимонохроматические волны.

Рассмотрим теперь распространяющийся в среде короткий импульс квазимонохроматического излучения со средней частотой $\hbar\omega = E_1 - E_0$. При этом необходимо учитывать, что возбуждение атомов и испускание ими фотонов происходит не мгновенно, а за определённое время, связанное с шириной энергетических уровней соотношением $\Delta t \sim 1/\Delta\omega$. Естественной ширине спектральной линии излучения соответствует время $\Delta t \sim 10^{-9}$ с.

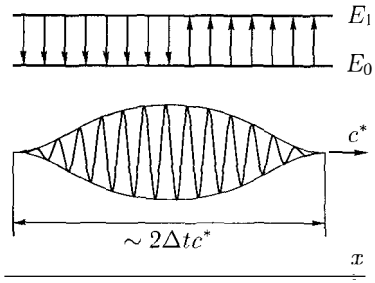


Рис. 19.8.2. Схема оптического импульса в активной среде с излучением и поглощением фотонов

Образование оптического солитона качественно можно представить следующим образом. Перед передним фронтом импульса атомы среды находятся в основном, не возбуждённом состоянии. При движении фронт импульса возбуждает атомы: электроны с уровня E_0 переходят на уровень E_1. На возбуждение атомов затрачивается время $\sim\Delta t$, определяющее время жизни электрона в возбуждённом состоянии. Поэтому амплитуда передней части импульса уменьшается, причём в крайней точке импульса она уменьшается до нуля. Через время $\sim\Delta t$ начинаются обратные вынужденные переходы, энергия которых возвращается импульсу. Очевидно, что в течении времени $\sim\Delta t$ темп этих переходов уменьшается до нуля. Таким образом, если

первоначальный импульс имел длину $\sim\Delta t c^*$, где c^* — скорость света в среде, то при движении его длина увеличится приблизительно в два раза и он приобретёт форму, приведённую на рис. 19.8.2.

Пояснить этот процесс можно, рассматривая образование солитона при вхождении гипотетического прямоугольного импульса в среду. Последовательные стадии этого процесса изображены на рис. 19.8.3. По мере вхождения импульса в среду атомы среды возбуждаются с уровня E_0 на уровень E_1, амплитуда волны соответственно уменьшается практически до нуля. Возбуждение атомов волной доминирует в течение времени Δt. Через это время импульс полностью входит в среду и начинают доминировать вынужденные переходы, которые формируют заднюю часть импульса. Очевидно, что темп вынужденных переходов атомов, расположенных вблизи поверхности, которые первые начинают высвечиваться через время Δt, уменьшается при удалении первоначального импульса от границы среды, в результате чего амплитуда формирующегося солитона уменьшается и становится нулевой через время $2\Delta t$.

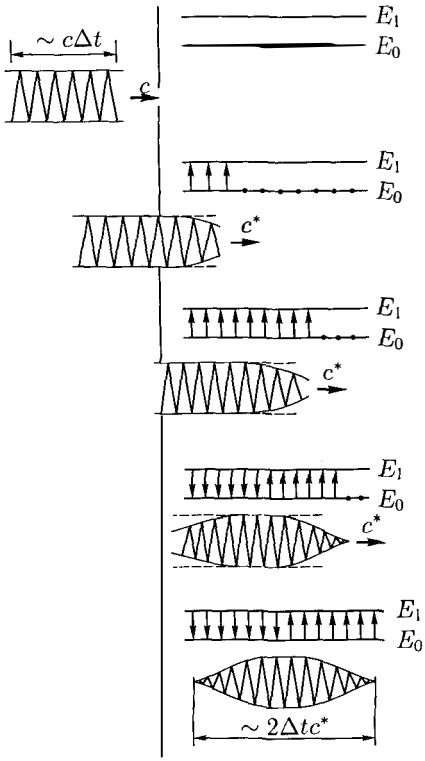


Рис. 19.8.3. Схема расползания оптического импульса в активной среде с излучением и поглощением фотонов

Форма сформировавшегося солитона и соответствующий ему характер электронных переходов между уровнями E_0 и E_1 изображены на рис. 19.8.2. В процессе формирования оптического солитона и его движения скорость солитона и его форма подстраиваются так, чтобы процессы возбуждения и вынужденной генерации фотонов происходили синхронно, как показано на рис. 19.8.2.

С классической точки зрения оптический солитон можно рассматривать как волновой пакет (группу волн), формирующийся квазимонохроматическим импульсом. При отсутствии дисперсии (зависимости скорости электромагнитной волны от её частоты) и нелинейности (зависимости скорости от амплитуды) волновой пакет распространяется в среде без изменения формы. При наличии дисперсии его форма может сохраниться только при наличии нелинейности.

§ 19.9. Оптические тахионы

Тахионы — это частицы, скорость распространения которых превышает скорость распространения света в вакууме. Специфической особенностью таких частиц является мнимое значение их массы. Обнаружить тахионы в процессе рождения и распада элементарных частиц пока не удалось. Однако, ещё в 60 годы были обнаружены оптические солитоны, распространяющиеся со сверхсветовой скоростью.

В предыдущем параграфе рассматривались оптические солитоны, распространяющиеся в поглощающей диэлектрической среде. Рассмотрим теперь короткий импульс света с частотой ω_0, распространяющийся в активной среде с инверсной населённостью уровней, создаваемой накачкой с резонансной частотой ω_0.

Предположим, что импульс света, создаваемый лазером-генератором, имеет передний фронт, амплитуда которого нарастает во времени по закону $\exp(t/\tau)$. Время τ определяется параметрами лазера-генератора. На рис. 19.9.1 представлена зависимость нарастания числа фотонов в импульсе, генерируемом лазером-генератором.

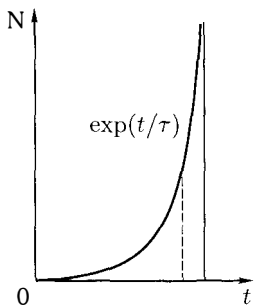


Рис. 19.9.1. Нарастание числа фотонов N в импульсе задающего генератора в зависимости от времени. Пунктиром условно показано ядро импульса

Длинная начальная стадия импульса обычно по своей протяжённости в несколько десятков и сотен раз превышает длительность ядра импульса, которая определяется временем, в течении которого амплитуда импульса уменьшается в два раза. Длинная начальная стадия является передним фронтом импульса при входе его в усиливающую среду. В активной среде фотоны, образующие импульс, движутся со скоростью, соответствующей скорости света в среде, т. е. со скоростью $c^* = c/n$, где c — скорость света в вакууме, n — показатель преломления среды.

Усиление света в активной среде происходит за счёт электронных переходов с более высокого энергетического уровня возбуждённых атомов на более низкий. При этом переходе атомы излучают кванты света, которые увеличивают число фотонов в импульсе, увеличивая тем самым его амплитуду. Для этого необходимо, чтобы заселённость верхнего уровня превышала заселённость нижнего, т. е. число возбуждённых атомов превышало бы число невозбуждённых. Такая ситуация достигается с помощью накачки. В активной среде могут происходить также процессы, приводящие к потере энергии (числа фотонов) импульса. Например, если заселённость нижнего уровня больше чем верхнего (здесь рассматриваются только уровни, участвующие в процессе усиления), то энергия импульса, при его движении в среде, будет расходоваться на возбуждение атомов, в результате чего число

фотонов в импульсе убывает. Усиление импульса происходит только в том случае, если увеличение числа фотонов в импульсе, за счёт активной среды, превосходит их уменьшение в результате процессов поглощения.

Процессы, происходящие при движении импульса в активной среде, удобно рассматривать в системе координат, движущейся со скоростью $c^* = c/n$ распространения импульса в среде. Если бы среда была абсолютно прозрачной, т. е. не поглощающей энергии, то в такой системе координат мы видели бы импульс неизменным во времени. Распределение концентрации фотонов в пространстве вдоль оси (в направлении распространения импульса) представлено на рис. 19.9.2 (кривая *1*).

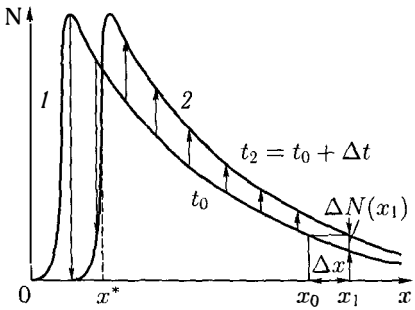


Рис. 19.9.2. Число фотонов N в импульсе света в системе координат, движущейся со скоростью света. Зависимость *2* получается из *1* за счёт усиления правой области (стрелки вверх) и ослабления левой (стрелки вниз). В результате импульс визуально смещается вправо

Так как среда является активной, то число фотонов при каждом значении x изменяется во времени. На переднем фронте импульса (справа), где концентрация фотонов невелика, увеличение числа фотонов в импульсе пропорционально их концентрации: усиление линейно. При увеличении числа фотонов линейность усиления нарушается, и величина усиления уменьшается.

Учтём теперь следующее обстоятельство. При движении импульса фотоны на его переднем фронте индуцируют переходы атомов среды из возбуждённого в невозбуждённое состояние с испусканием фотонов. В результате этого концентрация возбуждённых атомов в среде уменьшается, соответственно уменьшается заселённость верхнего энергетического уровня и эффективность усиления. При некотором значении x^* населённости уровней сравниваются, и коэффициент усиления обращается в нуль. Левая часть импульса движется уже в истощённой среде, где доминируют процессы поглощения энергии, в результате которых амплитуда импульса при $x < x^*$ (см. рис. 19.9.2) уменьшается.

Заметим, что поглощение практически всегда пропорционально концентрации фотонов. Наличие накачки, поддерживающей инверсную населённость уровней в активной среде, не может существенно замедлить процесс уменьшения амплитуды заднего фронта импульса, если за время его прохождения накачка не успевает восстанавливать усиливающие свойства активной среды. Такая ситуация реализуется уже при импульсах наносекундного диапазона.

Возрастание амплитуды передней части импульса и уменьшение амплитуды задней части импульса вызывает перемещение импульса в направлении оси x, как показано на рис. 19.9.2, кривая *2*. Скорость U перемещения импульса в движущейся системе координат равняется отношению расстояния Δx, которое проходит импульс за время Δt, ко времени Δt: $U = \Delta x/\Delta t$. На рис. 19.9.2 направление стрелок вверх соответствует усилению амплитуды импульса при соответствующих значениях координаты x, а направление вниз — наоборот, уменьшению. С течением времени расстояние вдоль оси x между кривыми *1* и *2* увеличивается.

Таким образом, взаимодействие импульса с активной средой вызывает смещение импульса вправо в системе координат, движущейся со скоростью света c^* в среде. Но это значит, что импульс распространяется в активной среде со скоростью, превышающей скорость c^*.

Эксперимент показывает, что в процессе распространения импульса в активной среде его амплитуда и форма не изменяются, а увеличивается только скорость. Это обстоятельство указывает на согласованность скорости распространения импульса и процессов поглощения энергии среды его передним фронтом и передачи энергии среде его задним фронтом.

Заметим, что распространение импульса со сверхсветовой скоростью не противоречит теории относительности. Фотоны в импульсе сами по себе перемещаются со скоростью света. Со сверхсветовой скоростью перемещается огибающая импульса за счёт изменения концентрации фотонов в его переднем фронте и уменьшении — в заднем. Со сверхсветовой скоростью распространяется волна усиления, а не фотоны.

Вычислим скорость этой волны. Так как импульс в активной среде распространяется как единое целое, не изменяя формы, скорость движения импульса такая же, как скорость начальной части переднего фронта, в которой процесс усиления имеет линейный характер. Рассмотрим в системе координат, движущейся со скоростью c/n точку x_0 на переднем фронте импульса, в которой концентрация фотонов $N(x_0)$ достаточно мала. Так как форма импульса при его перемещении в активной среде не изменяется, за время Δt эта точка переместится вместе с импульсом на некоторое расстояние Δx, соответствующее координате $x_1 (x_1 - x_0 = \Delta x)$. Расстояние Δx, на которое перемещается импульс за время Δt, определяется величиной изменения концентрации фотонов $(\Delta N(x_1))$ в точке x_1 за это время. Определим эту величину. Увеличение концентрации фотонов в точке x_1 за счёт усиления в течение времени Δt пропорционально Δt и концентрации фотонов $N(x_0)$ в первоначальном импульсе (кривая *1* на рис. 19.9.2)

$$\Delta N_+(x_1) = kc^* N(x_0)\Delta t, \qquad (19.9.1)$$

где k — так называемый погонный коэффициент усиления, c^* — скорость света в среде.

Аналогично уменьшение концентрации фотонов в этой точке $\Delta N_-(x_1)$ в результате поглощения составляет

$$\Delta N_-(x_1) = -\alpha c^* \Delta N(x_0)\Delta t, \tag{19.9.2}$$

где α — коэффициент поглощения.

Суммарное изменение концентрации фотонов в точке x_1 за время Δt будет

$$\Delta N(x_1) = \Delta N_+(x_1) + \Delta N_-(x_1) = (k - \alpha)c^* N(x_0)\Delta t. \tag{19.9.3}$$

Как следует из рис. 19.9.2, изменение $\Delta N(x_1)$ концентрации фотонов $N(x_1)$ в точке x_1 соответствует изменению концентрации фотонов на переднем фронте импульса (кривая *1*) на расстоянии Δx от значения $N(x_0)$ до значения $N(x_1)$.

Скорости изменения концентрации фотонов в каждой точке импульса во времени и при изменении координаты связаны соотношением

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN}{dx}\frac{dx}{dt}, \tag{19.9.4}$$

где dx/dt — истинная скорость распространения импульса в неподвижной системе координат. В рассматриваемом случае dx/dt — скорость распространения импульса в активной среде, равная сумме скоростей света c^* в среде и скорости $V = \Delta x/\Delta t$ движения импульса в движущейся со скоростью света c^* системе координат. Следовательно,

$$\frac{dx}{dt} = c^* + V, \quad \frac{dN}{dt} = \frac{dN}{dx}(c^* + V). \tag{19.9.5}$$

Таким образом, изменение $(dN(x_1)/dx)\Delta x$ концентрации фотонов $\Delta N(x_1)$ в точке x_1 за время Δt связано с изменением концентрации фотонов (см. рис. 19.9.1) за время Δt выражением

$$\Delta N(x_1) = \frac{dN(x_1)}{dx}\Delta x = \frac{dN(t)}{dt}\frac{\Delta x}{(c^* + V)}. \tag{19.9.6}$$

Временная зависимость концентрации фотонов $N(t)$ (см. рис. 19.9.1) для малых концентраций определяется выражением

$$N(t) = N\exp(e/\tau), \tag{19.9.7}$$

откуда получаем

$$\frac{dN(t)}{dt} = \frac{N(t)}{\tau}. \tag{19.9.8}$$

Так как мы рассматриваем временное изменение концентрации от начальной величины $N(x_1)$, то, полагая $N(t) = N(x_1)$, находим

$$\frac{dN(t)}{dt} = \frac{N(x_1)}{\tau}. \tag{19.9.9}$$

Подставляя в (19.9.5) выражение для $N(x_1)$ (19.9.3) и используя (19.9.8), получаем

$$N(x_0)(k-\alpha)c^*\Delta t = \Delta x \frac{N(x_1)}{\tau(c^*+V)}. \qquad (19.9.10)$$

Поскольку $\Delta x/\Delta t = V$, скорость смещения импульса в движущейся системе координат

$$\tau(k-\alpha)c^* = \frac{V}{c^*+V}, \qquad (19.9.11)$$

откуда

$$V = \frac{\tau(k-\alpha)(c^*)^2}{1-\tau(k-\alpha)c^*}. \qquad (19.9.12)$$

Скорость распространения импульса в активной среде в неподвижной системе координат

$$c^* + V = c^* + \frac{\tau(k-\alpha)(c^*)^2}{1-\tau(k-\alpha)c^*} = \frac{c^*}{1-\tau(k-\alpha)c^*}. \qquad (19.9.13)$$

При значениях параметров, удовлетворяющих условию

$$0 < \tau(k-\alpha)c^* < 1, \qquad (19.9.14)$$

скорость распространения импульса превышает скорость света. Чем больше время τ и коэффициент усиления k, тем больше скорость распространения импульса. Изменяя τ можно управлять скоростью импульса при заданных параметрах активной среды.

Пусть, например, коэффициент усиления $k = 0{,}003\ \text{см}^{-1}$, $\alpha = 0{,}001\ \text{см}^{-1}$, $\tau = 2{,}5 \cdot 10^{-8}$ с. Такие параметры можно получить экспериментально. В этом случае в среде с показателем преломления $n = 1{,}5$, $c^* = 2 \cdot 10^{10}$ см/с, и скорость распространения волны усиления в 11 раз превысит c^* и в 7,3 раза скорость c распространения света в вакууме. При $k = \alpha$ усиление отсутствует и скорость распространения импульса равна скорости распространения света c^* в среде.

Когда импульс света покидает усиливающую среду, он становится обыкновенным импульсом, распространяющимся со скоростью света.

Заметим, что сверхсветовая волна усиления света может существовать лишь при определённых условиях. **Во-первых**, параметры импульса и среды должны удовлетворять условию (19.9.14). **Во-вторых**, при определённых значениях параметров импульса и активной среды распространение импульсов становится хаотическим, т. е. возникает динамический хаос. **В-третьих**, большое значение имеет форма импульса. Если его передний фронт имеет резкую границу, а не экспоненциально нарастает, то сверхсветовое усиление существует только в течение короткого времени. В этом случае максимум импульса, перемещаясь к своему переднему фронту, быстро достигает своего начала. Начиная с этого момента рассмотренный механизм увеличения скорости перестаёт работать. Импульс начинает перемещаться со скоростью c^* света в среде, усиливаясь по амплитуде и сокращаясь в пространстве.

Однако, когда передний фронт импульса достаточно длинен, для достижения максимума его передней границы требуется достаточно протяжённые активные среды. Поэтому обычно максимум импульса достигает раньше границы активной среды, чем своего начала.

Таким образом, сверхсветовой импульс может существовать только ограниченное время и в ограниченной по протяжённости области пространства, заполненной активной средой. Тем не менее, в той области, где он существует, его форма и амплитуда остаются неизменными, как у оптического солитона. Кроме того, сверхсветовой солитон — это не только сверхсветовая волна усиления. С той же скоростью распространяется градиент электрических и магнитных характеристик среды, например, показателя преломления. Поэтому сверхсветовой импульс можно рассматривать как некоторую квазичастицу — оптический *тахион*. Оптический тахион представляет собой своеобразный «симбиоз» сверхсветового перемещения максимума плотности фотонов и изменений электромагнитных характеристик среды. Распространение тахиона может сопровождаться излучением Вавилова–Черенкова за счёт энергии, запасённой в среде.

В заключение ещё раз подчеркнём, что тахион сам по себе не переносит энергию со сверхсветовой скоростью. Однако сопровождающая его сверхсветовая волна возбуждения индуцирует волну переходов атомов из возбуждённого состояния в невозбуждённое, сопровождающихся выделением энергии (генерацией фотонов), которая распространяется со сверхсветовой скоростью.

Глава 20

КОМПОЗИТНЫЕ КВАЗИЧАСТИЦЫ

§ 20.1. Гибридные квазичастицы

Квазичастицы различных типов могут объединяться и образовывать устойчивые двух или трёх-частичные образования. Такие образования получили название *гибридных*, или *композитных квазичастиц*. Для образования гибридных квазичастиц должны выполняться два основных условия: 1) кривые законов дисперсии $\omega(p)$ у гибридизируемых квазичастиц должны пересекаться и 2) квазичастицы должны взаимодействовать между собой.

Общая схема гибридизации следующая. Рассмотрим два сорта взаимодействующих квазичастиц, законы дисперсии которых описываются сплошными кривыми *1* и *2* (рис. 20.1.1). Пусть кривые пересекаются в точке A. В точке пересечения частоты и импульсы квазичастиц совпадают. Взаимодействие квазичастиц становится максимальным, что приводит к снятию вырождения в точке A. Так же как в спектре двух осцилляторов с одинаковыми частотами ω_0, при включении взаимодействия собственная частота исчезает, а появляется две частоты $\omega_0 + \Delta\omega$ и $\omega_0 - \Delta\omega$, смещённые относительно ω_0 на величину $\pm\Delta\omega$, зависящую от энергии взаимодействия; закон дисперсии у каждого сорта квазичастиц при приближении к точке A изменяется.

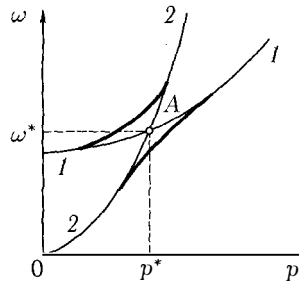


Рис. 20.1.1. Схема образования гибридных квазичастиц (закон дисперсии показан толстыми линиями) из обычных, с законами дисперсии *1* и *2* (сплошные линии, пересекающиеся в точке A)

В окрестности точки A происходит непрерывный обмен между состояниями *1* и *2* (частицы одного сорта генерируют частицы другого сорта и наоборот). Таким образом, возникают смешанные состояния — гибридные квазичастицы со своим законом дисперсии (толстые линии на рис. 20.1.1). При движении по кривой *2* от начала координат амплитуда состояния 2 постепенно уменьшается и к нему подмешивается состояние *1*, амплитуда которого возрастает. Вблизи точки A индивидуальность состояний *1*

и *2* полностью исчезает. При движении вправо от точки *A* амплитуда состояния *2* уменьшается, а состояния *1* становится максимальной. Таким образом, нижняя кривая вблизи начала координат описывает закон дисперсии частиц *2*, а правее точки *A* — частиц *1*. Иными словами, на нижней кривой закон дисперсии частиц *2* последовательно преобразуется сначала в закон дисперсии гибридных частиц, а затем в закон дисперсии частиц *1*. Соответственно, верхняя кривая описывает переход от закона дисперсии частиц *1* к закону дисперсии гибридных частиц и затем к закону дисперсии частиц *2*. Иными словами, нижняя жирная кривая описывает закон дисперсии гибридных частиц (*2–1*), а верхняя — (*1–2*).

Электромагнитные волны могут гибридизироваться с другими возбуждениями, которые существуют в твёрдом теле. Такое взаимодействие происходит в некоторой области частот и длин волн, где фазовые скорости возбуждений близки друг к другу. Поскольку электромагнитная волна представляет собой совокупность электрического и магнитного полей, то следует ожидать гибридизацию с теми возбуждениями, которые сопровождаются появлением переменных электрических или магнитных полей. К таким возбуждениям относятся магноны, продольные оптические фононы в ионном кристалле, акустические фононы при наличии внешнего магнитного поля.

В настоящее время известно довольно большое число гибридных квазичастиц, некоторые из которых будут рассмотрены далее.

§ 20.2. Поляритоны

Поляритоны — это элементарные возбуждения связанных электромагнитных и упругих волн в кристаллах. Квазичастицы поляритоны возникают при гибридизации электромагнитных волн инфракрасного и видимого диапазона с полярными оптическими колебаниями кристаллической решётки (оптическими фононами), а также экситонами, плазмонами и др. Электромагнитная волна поляризует решётку, что, по-видимому, и явилось основанием для введения термина «поляритон». Соответственно, возникают *фонон-поляритоны*, *экситон-поляритоны*, *плазмон-поляритоны*, *магнон-поляритоны* и т. д.

20.2.1. Фонон-поляритоны. Электрическое поле E электромагнитной волны поляризует нейтральные атомы, молекулы или ионы кристаллической решётки. В результате поляризуемости решётки электромагнитные и упругие колебания в определённой области частот и волновых векторов оказываются сильно связанными. Сильное взаимодействие изменяет законы дисперсии фотонов и фононов в этой области и приводит к появлению поляритонной ветви в спектре элементарных возбуждений вещества.

В общем случае поляризация решётки определяется двумя механизмами: 1) смещением ионов под действием электрического поля или

тепловых колебаний (как единого целого), что приводит к искажениям элементарной ячейки кристалла и возникновению дипольного момента у решётки, и 2) смещением электронных оболочек у каждого иона или нейтрального атома в элементарной ячейке. Первая составляющая называется ионной (атомной) или динамической поляризуемостью. Она определяет инерционную составляющую поляризуемости, существенную лишь в области частот, меньших собственных частот колебаний атомов в элементарной ячейке. Вторая составляющая определяет безинерционную поляризуемость, вклад которой сохраняется до очень высоких частот.

Все колебания решётки, связанные с возникновением дипольных моментов, называются полярными. Соответствующие им фононы также называются полярными. Дипольный момент $\mathbf{P}_0$, возникающий у элементарной ячейки кристалла в результате динамической поляризуемости принято описывать с помощью эффективного заряда Q^*:

$$\mathbf{P}_0 = Q^*\mathbf{U}. \tag{20.2.1}$$

Вектор $\mathbf{U}$ есть некоторая характерная для данного типа собственных колебаний (смещений атомов из положений равновесия) комбинация из координат смещений всех атомов в элементарной ячейке. Поэтому вектор $\mathbf{P}_0$ не обязательно параллелен вектору $\mathbf{U}$ и для полярных фононов следует различать динамическую решёточную поляризуемость и электрическую поляризацию электронных оболочек.

Заряд Q^* и величина искажения элементарной ячейки, характеризуемая $|\mathbf{U}|$, определяют дипольный момент ячейки. Если при колебании атомов поляризации решётки не возникает (как, например у Ge), то $Q^* = 0$. Электронная составляющая вектора поляризации неподвижных атомов или ионов кристаллической решётки определяется для каждого сорта i атомов (или ионов) коэффициентом поляризации α_i или, что более удобно, коэффициентом поляризуемости α базовых молекул или элементарных ячеек в целом. Тогда полную поляризацию системы $\mathbf{P}$ можно представить в виде

$$\mathbf{P} = NQ^*\mathbf{U} + N\alpha\mathbf{E}_{\text{лок}}, \tag{20.2.2}$$

где N — число элементарных ячеек в единице объёма, $\mathbf{E}_{\text{лок}}$ — локальное (с учётом поправки Лоренца) поле, действующее на атомы ячейки.

20.2.2. Двухатомная модель. Чтобы определить закон дисперсии поляритонов рассмотрим распространение электромагнитной волны в кристалле, состоящем из двух подрешёток, образованных однозарядовыми положительно (масса M_1) и отрицательно (масса M_2) заряженными ионами. Обозначим через M приведённую массу пары ионов

$$1/M = 1/M_1 + 1/M_2. \tag{20.2.3}$$

Закон дисперсии электромагнитной волны определяется диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\omega)$ и имеет вид $\omega = kv(\omega)$, где $v(\omega) = \lambda/T$ —

фазовая скорость электромагнитной волны. Эта скорость связана с коэффициентом преломления среды $n(\omega)$ соотношением $v(\omega) = c/n(\omega)$ (c — скорость света). Так как $n(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$, окончательно получаем

$$\omega = \frac{kc}{n(\omega)} = \frac{kc}{\sqrt{\varepsilon(\omega)}}. \tag{20.2.4}$$

Таким образом, чтобы найти закон дисперсии, надо вычислить диэлектрическую проницаемость среды $\varepsilon(\omega)$. Диэлектрическая проницаемость, в свою очередь, определяется вектором поляризации среды (20.2.2). Вектор индукции электрического поля

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}(\omega) = \varepsilon(\omega)\mathbf{E}, \tag{20.2.5}$$

откуда

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi\frac{P}{E}. \tag{20.2.6}$$

Если пренебречь электронной составляющей поляризации, то для рассматриваемой двухионной решётки $P = -Nex$, N — число положительно заряженных ионов в единице объёма, равное числу элементарных ячеек, x — величина смещения ионов из положения равновесия.

Найдём x. Учтём поправку Лоренца на величину локального электрического поля, действующего на элементарную ячейку. Тогда уравнение движения ионов можно записать в виде

$$M\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + Mq\frac{\partial x}{\partial t} + M\omega_0^2 x = -e\left(E + \frac{4\pi P}{3}\right). \tag{20.2.7}$$

Здесь q — коэффициент затухания колебаний (коэффициент трения), ω_0 — собственная частота оптических колебаний при $k = 0$, P — полная поляризация, описываемая формулой (20.2.2). Упростим задачу: пренебрежём затуханием и электронной составляющей поляризации. Уравнение (20.2.7) приобретает вид

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + \left(\omega_0^2 - \frac{4\pi Ne^2}{3M}\right)x = -\frac{eE}{M}. \tag{20.2.8}$$

Множитель перед x равен квадрату резонансной частоты оптических колебаний с учётом поправки на локальное поле:

$$(\omega^*)^2 = \omega_0^2 - \frac{4\pi Ne^2}{3M}. \tag{20.2.9}$$

Учитывая (20.2.9), получаем

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + (\omega^*)^2 x = -\frac{eE}{M}. \tag{20.2.10}$$

Ищем решение этого уравнения в виде $x = x_0 e^{i\omega t}$ при $E = E_0 e^{i\omega t}$. Подставив x и E в (20.2.10), находим

$$x = -\frac{e}{M}\,\frac{E}{-\omega^2 + \omega^{*2}}. \tag{20.2.11}$$

Из (20.2.6) следует, что

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi Nex}{E} = 1 + \frac{4\pi Ne^2}{M(\omega^{*2} - \omega^2)}. \qquad (20.2.12)$$

Возведём в квадрат (20.2.4) и подставим туда (20.2.12)

$$\omega^2 = c^2k^2 \left(1 + \frac{4\pi Ne^2}{M(\omega^{*2} - \omega^2)}\right)^{-1}. \qquad (20.2.13)$$

Проанализируем полученный результат. Начнём с области низких частот. При $\omega \ll \omega^*$ получаем

$$k^2 \approx \frac{\omega^2}{c^2}\left[1 + \frac{4\pi Ne^2}{M\omega^{*2}}\right] = \frac{\omega^2}{c^2}\,\varepsilon(\omega) = \frac{\omega^2}{c^2}\,n^2(\omega). \qquad (20.2.14)$$

Закон дисперсии электромагнитных волн при $\omega \ll \omega^*$ приобретает вид

$$\omega \approx \frac{|k|c}{n(\omega)}. \qquad (20.2.15)$$

В этой области частот групповая скорость волны $\frac{\partial\omega}{\partial k} = \frac{c}{n} = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon}}$ меньше скорости света, так как $\varepsilon > 1$. Она является просто скоростью распространения волны в среде с показателем преломления $n = \sqrt{\varepsilon}$ (кривая *1* на рис. 20.2.1). При увеличении частоты волны ω величина ε начинает зависеть от частоты, увеличиваясь при её возрастании (см. (20.2.12)). Зависимость $\omega^2(k^2)$ отклоняется вправо и при $\omega \to \omega^*$ величина $k \to \infty$ (см. рис. 20.2.1). Поскольку частота ω^* соответствует собственной частоте поперечных оптических фононов, кривая *1* после отклонения сливается с кривой $\omega_\perp^2(k)$ для поперечных оптических фононов. В окрестности точки A (см. рис. 20.2.1) электромагнитная волна превращается в упругую волну. По мере движения по кривой *1* вправо амплитуда электромагнитного поля, доминирующая на начальном участке, постепенно уменьшается и одновременно увеличивается амплитуда упругих оптических колебаний.

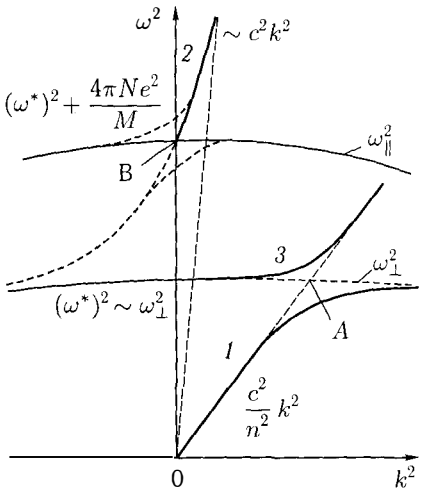


Рис. 20.2.1. $\omega_\parallel$ и $\omega_\perp$ ветви продольных и поперечных оптических фононов. *2*, *3* — гибридные волны

В точке пересечения кривых $\omega(k)$ для электромагнитной волны и $\omega(k)$ для упругой волны частоты и импульсы фотонов и фононов совпадают. Взаимодействие волн становится максимальным, что приводит к снятию вырождения в точке A. Вблизи точки A обе волны смешиваются. Возникает волна, которая и является поляритонной. Далее при движении от точки A вправо по кривой $\omega_\perp(k)$ амплитуда электромагнитных колебаний уменьшается, а упругих — возрастает, и поляризационная волна превращается в чисто упругую (заметим, что это происходит в области частот $\omega < \omega^*$).

Соответственно должна возрастать частота оптических фононов $\omega_\perp(k)$ при увеличении k от нуля до значения, соответствующего точке A (кривая *3* на рис. 20.2.1). Однако наблюдать это возрастание практически, по-видимому, невозможно по следующей причине. При значениях ω^2, превышающих ω^{*2} (см. (20.2.13)), k^2 становится отрицательной величиной, модуль которой уменьшается при увеличении ω^2 и обращается в нуль при условии (точка B на рис. 20.2.1)

$$1 + \frac{4\pi N e^2}{M\left(\omega^{*2} - \omega^2\right)} = 0. \tag{20.2.16}$$

Соответствующее значение частоты равно

$$\omega^2 = \omega^{*2} + \frac{4\pi N e^2}{M}. \tag{20.2.17}$$

В области частот $\omega^{*2} < \omega^2 < \omega^{*2} + 4\pi N e^2/M$ волновой вектор, как уже указывалось, становится мнимой величиной, и электромагнитные колебания затухают.

Заметим, что при выполнении условия (20.2.16), в соответствии с формулой (20.2.12), обращается в нуль также диэлектрическая проницаемость кристалла $\varepsilon(\omega)$. Обращение $\varepsilon(\omega)$ в нуль является необходимым условием существования продольных поляритонных волн, которым при $k = 0$ соответствуют колебания двух подрешёток кристалла, образованных положительными и отрицательными ионами, друг относительно друга в противофазе (см. гл. 5). Но такие колебания есть не что иное, как продольные оптические колебания при $k = 0$. Таким образом, частота, определяемая формулой (20.2.17), совпадает с частотой продольных оптических колебаний $\omega_\parallel$ при $k = 0$ (см. рис. 20.2.1). При значениях ω^2, превышающих эту частоту, волновой вектор электромагнитной волны вновь становится действительной величиной. При дальнейшем увеличении ω^2 величина k^2 увеличивается и при $\omega^2 \gg (\omega^*)^2$ соотношение (20.2.13) принимает вид

$$\omega^2 = c^2 k^2 \left(1 + \frac{4\pi N e^2}{M\omega^2}\right)^{-1}. \tag{20.2.18}$$

При $\omega \to \infty$ величина $k^2 \to \omega^2/c^2$, так что зависимость $\omega^2 = \omega^2(k)$ приближается к прямой $\omega^2 = c^2 k^2$ (кривая *2* на рис. 20.2.1).

Заметим, что взаимодействовать могут только волны с одинаковой поляризацией. А так как электромагнитная волна всегда поперечная, то и *эффективно взаимодействовать* она может только с волной поперечных оптических фононов. Поэтому электромагнитные волны, соответствующие кривой *2*, не взаимодействуют с продольными оптическими колебаниями, закон дисперсии которых представлен кривой $\omega_{\parallel}^2(k^2)$, так что вырождение в точке B пересечения кривых $\omega_{\parallel}^2(k^2)$ и $\omega^2(k^2)$ при $k = 0$ не снимается.

Однако следует иметь в виду, что практически никогда не существует (за исключением рациональных дискретных направлений в решётке) чисто продольных или чисто поперечных оптических колебаний (фононов). Соответственно, вектор поляризации кристалла $\mathbf{P}$, в общем случае, не совпадает с направлением электрического поля в электромагнитной волне. Как следствие сказанного, оптические волны имеют одновременно, как правило, и продольную, и поперечную составляющую, т.е. являются смесью продольных и поперечных колебаний. Аналогичная ситуация имеет место и для случая поляритонных волн. Поэтому можно говорить о двух типах поляритонов: а) продольных поляритонах, у которых вектор поляризации $\mathbf{P}$ направлен параллельно вектору $\mathbf{k}$ и б) поперечных поляритонах, у которых векторы $\mathbf{P}$ и $\mathbf{k}$ ориентированы перпендикулярно друг другу. Если ветвь продольных оптических колебаний $\omega_{\parallel}^2(k^2)$ содержит поперечную компоненту, то в точке B и её окрестности электромагнитная волна будет взаимодействовать с поперечной компонентой продольных оптических фононных колебаний, что может привести к изменению закона дисперсии электромагнитных и продольных оптических фононных колебаний в этой области, как показано пунктиром на рис. 20.2.1, и возбуждению поляритонных волн.

§ 20.3. Экситон-поляритоны

Экситон-поляритоны — составные квазичастицы, возникающие при взаимодействии фотонов и экситонов с равными значениями энергии. Экситон-поляритоны обуславливают особенности оптических спектров полупроводников и диэлектриков в области экситонной полосы поглощения электромагнитных волн.

При рассмотрении фонон-поляритонов не учитывалась электронная поляризация атомов (или ионов) решётки. Будем рассматривать кристалл, состоящий из двух подрешёток, образованных однозарядными ионами различных знаков. Поскольку в ионных кристаллах имеют место оба типа поляризации, рассмотрим теперь эффекты, связанные с электронной поляризацией. Резонансные частоты здесь соответствуют переходам связанных электронов в возбуждённые состояния. В простейшей интерпретации такие переходы можно рассматривать как переходы электронов из полностью заполненной валентной зоны

в зону проводимости. Ширина запрещённой зоны у щёлочно-галоидных кристаллов соответствует дальней ультрафиолетовой области спектра, в то время как собственные частоты колебаний ионов находятся в инфракрасной области.

В этой интерпретации, учитывая, что оба вклада в поляризуемость — электронный и решёточный — аддитивны, формулу (20.2.12) для общей диэлектрической проницаемости можно записать в виде

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi N e^2}{M(\omega^{*2} - \omega^2 - i\omega q_p)} + \frac{4\pi 2 N e^2}{m_e(\omega_e^2 - \omega^2 - i\omega q_e)}. \qquad (20.3.1)$$

Здесь M — приведённая масса ионов, ω^* — собственная частота колебаний ионов с учётом поправки Лоренца, q_p — коэффициент затухания колебаний ионов, N — число ионов одного знака в двухатомной решётке, m_e — масса электрона, $\hbar\omega_e$ — ширина запрещённой зоны, q_e — коэффициент электронного затухания. Так как каждый ион поляризуется независимо, то во втором слагаемом учитывается число ионов обоих знаков, равное $2N$. Поскольку $\omega_e \gg \omega^*$, вклад электронной составляющей в диэлектрическую проницаемость в инфракрасном диапазоне мал по сравнению с решёточным, и практически постоянен. Поэтому пренебрежение электронной составляющей поляризуемости при рассмотрении оптических поляритонов является вполне оправданным.

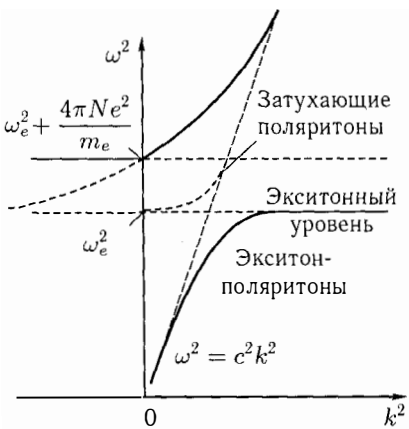


Рис. 20.3.1. Зависимость ω^2 от k^2 в области дисперсии

В области же далёкого ультрафиолетового диапазона, т. е. при частотах $\omega \approx \omega_e \gg \omega^*$, решёточной составляющей в формуле (20.3.1) можно пренебречь и формулу (20.2.9) для k^2 переписать в виде (пренебрегая также затуханием)

$$\omega^2 = c^2k^2\left(1 + \frac{8\pi N e^2}{m_e(\omega_e^2 - \omega^2)}\right)^{-1}. \qquad (20.3.2)$$

Зависимость ω^2 от k^2 в области дисперсии представлена на рис. 20.3.1.

Общий вид зависимости $\omega^2(k^2)$ аналогичен виду рассмотренной ранее (см. рис. 20.2.1). Однако вместо кривой поперечных оптических фононов $\omega_\perp^2(k^2)$ в ультрафиолетовой области спектра появляется новая, практически горизонтальная ветвь кривой $\omega(|k|)$, над которой в интервале частот от ω_e^2 до $\omega_e^2 + 4\pi N e^2/m_e$ расположена запрещённая зона. Эта зона соответствует мнимым значениям волнового вектора $\mathbf{k}$. В этой

области могут распространяться только сильно затухающие колебания, но не синусоидальная волна.

Собственно говоря, рассмотренный случай является лишь иллюстрацией изменения закона дисперсии квазичастиц при резонансном фотон-электронном взаимодействии. В действительности, в молекулярных диэлектриках и ионных кристаллах механизм резонансного поглощения фотонов в ультрафиолетовой области спектра отличается от рассмотренного. При возбуждении электронов внутренних или валентных атомных или молекулярных орбиталей образуются экситоны Френкеля — экситоны малого радиуса, состоящие из связанных силами кулоновского притяжения пар возбуждённых электронов и положительно заряженных «дырок», образовавшихся на месте разорванных связей. Энергия связи таких экситонов соответствует ультрафиолетовой области спектра. Как указывалось ранее (см. *гл.* 10) экситонные возбуждения являются достаточно долгоживущими состояниями и могут рассматриваться как квазичастицы с собственными значениями энергии и импульса. Их закон дисперсии описывается почти горизонтальной линией, так как групповая скорость экситонов мала (см. рис. 20.3.1). В области пересечения кривых $\omega^2 = c^2k^2$ и экситонной кривой $\omega^2(k^2)$, когда частоты и импульсы экситонов и электронов сравниваются, возникает сильное взаимодействие. В результате образуются новые квазичастицы — связанные *экситон-поляритонные состояния* — с собственным законом дисперсии.

Экситоны в кристаллах с ковалентными связями образуются в результате перехода электронов со связывающих орбиталей на свободные и поэтому экситонные энергетические состояния формируются всем кристаллом, а не отдельными атомами. В чисто ионных кристаллах возбуждаются электроны отдельных ионов, так что ионы каждого сорта формируют свой спектр экситонных состояний. В модели межзонных переходов: валентная зона — зона проводимости, фигурирует лишь одно значение энергии электронов $\hbar\omega_e$, равное ширине запрещённой зоны. В экситонной модели у каждого кристалла существует несколько экситонных уровней, определяемых энергией связи различных возбуждённых состояний (пространственной конфигурацией экситонов). При этом не все экситонные уровни участвуют в образовании экситонных поляритонов, а только те уровни, которые не находятся в области частот, соответствующей сильному затуханию электромагнитных волн.

Характерной особенностью поляритонов является чрезвычайно сильная зависимость их групповой скорости от волнового вектора (см. рис. 20.2.1 и 20.3.1). Причём, если у поляритонов с волновыми векторами вблизи $k = 0$ на верхней ветви групповая скорость резко растёт при увеличении $|k|$, то у поляритонов на нижней ветви с волновыми векторами вблизи точки пересечения кривых $\omega^2 = c^2k^2$ или $\omega = ck/n$ и экситонных ветвей $\omega(k)$ или $\omega_L(k)$ групповая скорость быстро уменьшается при увеличении $|k|$.

Заметим, что гибридизация фотонов с фононами, экситонами, поляронами, магнонами и т. д. происходит в широком интервале значений волновых векторов k. Лишь в области с очень большими или малыми величинами k поляритоны имеют чисто фотонный или фононный характер. Таким образом, поляритоны представляют собой собственные состояния (нормальные волны) общей системы: среда + электромагнитное поле, а фотон и другие частицы становятся нормальными волнами лишь вдали от области резонансного пересечения дисперсионных кривых невзаимодействующих частиц.

§ 20.4. Усилитель поляритонов

Рассмотрим экситон-поляритоны в полупроводнике, окружённом отражающей стенкой. В этих условиях при распаде экситон-поляритона образуется фотон, который после отражения от стенки снова производит экситон-поляритон. Множественные переходы между фотонами и экситонами, т. е. смешанные фотон-экситонные состояния, и являются *экситон-поляритонами*.

Недавно Бумберг (J. J. Baumberg) и другие обнаружили эффект вынужденного увеличения концентрации поляритонов, аналогичный процессу усиления света в лазерах.

Поляритоны в тонкой полупроводниковой плёнке создаются с помощью лазерной вспышки. Импульс поляритона $\mathbf{p}$ задаётся углом падения луча лазера на поверхность плёнки. Первая мощная вспышка лазера создаёт в полупроводнике много поляритонов с ненулевым импульсом. Второй лазерный луч меньшей мощности, направленный перпендикулярно плёнке, создаёт небольшое количество поляритонов с нулевым импульсом. Поляритоны с $p = 0$ стимулируют переход начальных поляритонов в состояние с $p = 0$, т. е. стимулируют бозе-конденсацию газа поляритонов. Таким образом, происходит почти 60-кратное увеличение числа поляритонов с $p = 0$. Полученный результат указывает на то, что поляритоны являются бозонами и могут находиться в одном квантовом состоянии.

§ 20.5. Композитные фермионы и композитные бозоны

Композитные фермионы и бозоны — элементарные возбуждения (квазичастицы), возникающие при низкой температуре в двумерной квантовой жидкости в сильном магнитном поле, направленном перпендикулярно её поверхности. Они представляют собой связанные состояния вихрей в электронной жидкости с одним или несколькими квантами потока магнитного поля. Характерной особенностью этих квазичастиц является наличие у них дробных, относительно заряда электрона e, зарядов $q = e\dfrac{p}{2m+1}$ (p, m — целые числа), соответствую-

щих минимумам энергии двумерной электронной жидкости во внешнем магнитном поле.

Композитные фермионы и бозоны были введены Р. Лафлином (R. B. Laughlin) для объяснения дробного квантового эффекта Холла. Дробный квантовый эффект Холла впервые наблюдали Д. Тсуи (D. C. Tsui), Х. Штермер (H. Stormer) и А. Госсард (A. C. Gossard) в 1981 г. в гетероструктуре $GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs$. Целочисленный квантовый эффект Холла был открыт при исследовании двумерных электронных слоёв в кремнии в 1980 г. К. фон Клитцингом (K. von Klitzing) с соавторами. Суть этих эффектов заключается в следующем.

20.5.1. Целочисленный квантовый эффект Холла. Рассмотрим двумерный электронный слой шириной W. Пусть потенциальные контакты 1, 2 и 3, 4 расположены на расстоянии L, как показано на рис. 20.5.1.

Магнитное поле $\mathbf{B}$ направлено перпендикулярно плоскости слоя. При пропускании тока I_x через образец измеряются разности потенциалов V_{xy} (между контактами *1* и *3*) и V_{xx} (между контактами *3* и *4*). Тогда компоненты тензора сопротивления можно записать в виде

$$\rho_{xx} = \frac{V_{xx}}{I_x}\frac{W}{L}, \quad \rho_{xy} = \frac{V_{xy}}{I_x}. \qquad (20.5.1)$$

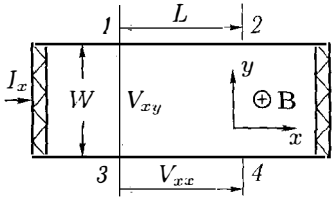


Рис. 20.5.1. Образец с двумерными электронами шириной W и с расстоянием между потенциальными контактами L. Ток I_x течёт вдоль оси x, магнитное поле $\mathbf{B}$ перпендикулярно двумерному слою

Введённое таким образом сопротивление ρ_{xx} учитывает геометрию проводящего канала. Оно называется сопротивлением на квадрат и является аналогом удельного сопротивления для трёхмерных систем. Для классического эффекта Холла в трёхмерном проводнике холловское напряжение пропорционально величине магнитного поля B и обратно пропорционально концентрации электронов N:

$$V_{xy} = \frac{BI_x}{Ne} \quad \text{и} \quad \rho_{xy} = \frac{B}{Ne}. \qquad (20.5.2)$$

Поскольку двумерные электроны реально находятся в кристаллической матрице, структура которой далеко не идеальна, электроны рассеиваются на различного сорта нарушениях периодичности кристаллической решётки. Частота рассеяния определяет время жизни τ каждого электрона между двумя последовательными актами рассеяния и величину электрон-решёточного взаимодействия. В таких условиях соотношение сил межэлектронного взаимодействия и степени беспорядка, определяющей время свободного движения электронов в магнитном поле, т. е. величину, обратную частоте рассеяния электронов, на нарушениях периодического потенциала решётки, играет определяющую роль в поведении электронной системы. Если преобладает режим бес-

порядка, сильно ограничивающий τ, и, соответственно, подвижность μ электронов (например, для GaAs при $\mu < 10$ м^2/Вс), то ферми-жидкостные кооперативные эффекты настолько подавляются рассеянием электронов, что поведение электронной системы в магнитном поле хорошо описывается в одноэлектронном приближении. Противоположная ситуация имеет место при высоких подвижностях электронов. В этом случае доминирующую роль играют межэлектронные взаимодействия, наблюдаемые явления приобретают многочастичный, кооперативный характер и одночастичное приближение становится неприменимым. Рассмотрим вначале ситуацию, когда кооперативные эффекты подавлены и электронную систему можно рассматривать в одноэлектронном приближении. В этом случае применима модель свободных невзаимодействующих электронов, рассеивающихся на неоднородностях решётки.

Энергетический спектр электронов в магнитном поле квантуется. Для идеального ферми-газа разрешённые значения энергии без учёта спина (см. гл. 6)

$$E_i = \hbar\omega_c(i + 1/2), \quad i = 0, 1, 2, \ldots \tag{20.5.3}$$

где $\omega_c = eB/m^*$ — *циклотронная частота*. В квазиклассическом приближении $E_i = m\omega^2 r_i^2/2$. Квантованные электроны в координатном пространстве движутся по окружностям в плоскости xy с дискретным набором радиусов

$$r_i = \sqrt{2\frac{\hbar}{eB}\left(i + \frac{1}{2}\right)}. \tag{20.5.4}$$

Радиус орбиты для нижнего уровня Ландау ($i = 0$)

$$l_B = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}} \text{ (СИ)} = \sqrt{\frac{c\hbar}{eH}} \text{ (СГС)} \tag{20.5.5}$$

называется *магнитной длиной*.

Каждый уровень Ландау вырожден (см. § 6.18). Степень вырождения уровня Ландау (число состояний на нём) можно рассчитать, если приравнять выражение для энергии (20.5.3) классическому значению энергии $E_i = p_i^2/(2m^*)$. Все двумерные электроны, которые в нулевом магнитном поле занимали круг в фазовом пространстве, стянутся на окружности с квантованным значением радиуса $p_i = \sqrt{2m^*\hbar\omega_c(i + 1/2)}$. На одну такую окружность попадут электроны из кольца, площадью в $\mathbf{p}$-пространстве $\Delta S_p = \pi(p_{n+1}^2 - p_n^2) = 2\pi m^*\hbar\omega_c$. Учитывая, что объём одного состояния в $\mathbf{p}$-пространстве равен $(2\pi\hbar)^2/(L_x L_y)$ (L_x, L_y — линейные размеры образца, $L_x L_y$ — площадь образца), получим число состояний на уровне Ландау

$$N_L = \frac{2\pi L_x L_y m^*\hbar}{(2\pi\hbar)^2}\frac{eB}{m^*} = \frac{L_x L_y B}{\Phi_0} = \frac{\Phi}{\Phi_0}, \tag{20.5.6}$$

где Φ — поток внешнего поля через площадь образца, $\Phi_0 = h/e$ — *квант магнитного потока* (см. (6.18.24)).

Таким образом, плотность разрешённых состояний на каждом уровне Ландау равна плотности квантов магнитного потока, пронизывающего образец. С другой стороны из соотношений (20.5.5), (20.5.6) следует, что $N_L = \dfrac{L_x L_y}{2\pi l_{\text{B}}^2}$, где πl_{B}^2 — площадь орбиты электрона, соответствующая нулевому уровню Ландау. Следовательно, каждому состоянию на уровне Ландау (без учёта спина) соответствует площадь в реальном пространстве, равная $2\pi l_{\text{B}}^2$, а каждому спиновому состоянию — πl_{B}^2.

Если при данном магнитном поле B полностью заполнены i уровней, то общее число двумерных электронов равно

$$N_s = iN_L = i\frac{eB}{h}\,L_x L_y, \tag{20.5.7}$$

а их концентрация

$$n_s = \frac{N_s}{L_x L_y} = i\frac{eB}{h}. \tag{20.5.8}$$

Подставляя (20.5.8) в (20.5.2), получаем выражение для холловского сопротивления:

$$\rho_{xy} = \frac{B}{en_s} = \frac{h}{ie^2}. \tag{20.5.9}$$

Полученное выражение соответствует целочисленному квантовому эффекту Холла, но не описывает его, так как выполняется только при определённом значении магнитного поля (если фиксирована концентрация электронов) или при одной концентрации электронов (если фиксировано значение магнитного поля).

В отличие от классического эффекта Холла, при квантовом эффекте Холла ρ_{xy} при заполнении уровней Ландау принимает дискретные значения. В широком интервале магнитных полей B около значения $i = 1$ (i называется фактором заполнения), когда остаётся один нулевой уровень Ландау, наблюдается плато на зависимости $\rho_{xy}(B)$. На плато значение ρ_{xy} в единицах h/e^2 равно 1. В более слабых полях, при изменении фактора заполнения i около 2, $\rho_{xy} = (1/2)(h/e^2)$; $i = 3$, $\rho_{xy} = (1/3)(h/e^2)$ и т.д. (рис. 20.5.2, цифры у кривой — значения i). Одновременно наблюдается обращение в нуль компоненты $\rho_{xx}(B)$.

Рассмотренная модель идеального двумерного газа электронов не объясняет возникновения плато, так как соотношение (20.5.9) выполняется лишь при определённых значениях концентрации электронов или магнитного поля, при которых отношение N_s/N_L (20.5.7) имеет целочисленное значение.

Учтём теперь рассеяние электронов. Будем считать, что оно достаточно сильное, чтобы можно было не учитывать ферми-жидкостные корреляции. В результате взаимодействия электронов с неоднородностями структуры двумерного слоя уровни Ландау размываются и в об-

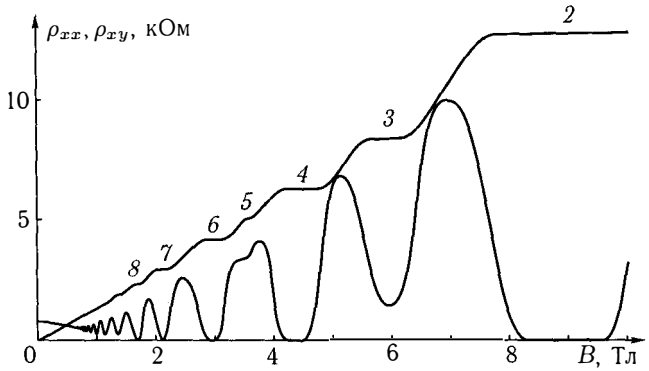


Рис. 20.5.2. Зависимости магнетосопротивления и холловского сопротивления от магнитного поля для гетероструктуры $GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs$, значения i указаны около соответствующих плато

ластях размытия с более низкой плотностью состояний электроны локализуются (заштрихованные области на рис. 20.5.3, *а*).

В электропроводности принимают участие делокализованные электроны на уровнях Ландау ниже уровня Ферми E_F вблизи их середины (незаштрихованные области). При увеличении магнитного поля пики плотности состояний проходят через уровень Ферми, который периодически попадает в области делокализованных и локализованных состояний. В последнем случае холловская компонента ρ_{xy} принимает постоянные значения (рис. 20.5.3, *б*), а ρ_{xx} обращается в нуль (рис. 20.5.3, *в*). Когда ниже E_F остаётся только один уровень Ландау, в электропроводности могут принимать участие только электроны, расположенные вблизи его максимума. Если уровень Ферми находится в области делокализованных электронов, то в этом случае он разделяет заполненные и незаполненные состояния как у обычного проводника. Одночастичное приближение остаётся справедливым.

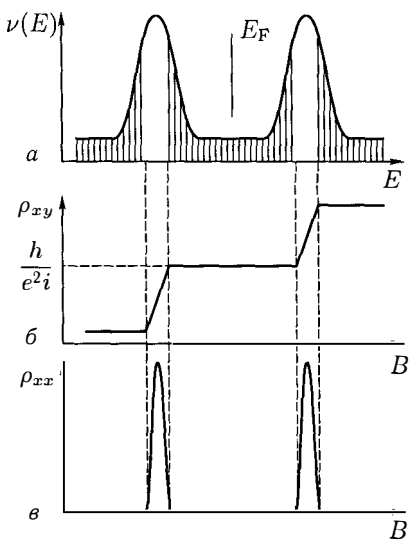


Рис. 20.5.3. Связь между *а*) плотностью состояний $\nu(E)$, *б*) холловским сопротивлением $\rho_{xy}(B)$ и *в*) магнетосопротивлением $\rho_{xx}(B)$

При классическом квантовании, после того, как последний уровень Ландау подходит к уров-

ню Ферми, уровень Ферми всё время остаётся в пике плотности состояний и движется вместе с ним вверх при увеличении магнитного поля. В этой области магнитных полей ρ_{xy} должно монотонно возрастать. При этом степень вырождения N_L последнего уровня увеличивается и становится больше концентрации электронов n_s в слое, что соответствует фактору заполнения $i < 1$.

Рассмотрим более подробно, как при увеличении магнитного поля изменяется положение уровня Ферми. В трёхмерном случае, пока заполненных уровней Ландау много, положение уровня Ферми стабилизируется непрерывной составляющей плотности состояний по оси $p_z \| B$. В двумерном случае эта составляющая отсутствует. Положение уровня Ферми при $T = 0$ определяется из условия $\int\limits_0^{E_F} \nu(E)\, dE = N_s$, где N_s — полное число электронов. Полагая функцию распределения (1.3.10) равной 1, мы считаем, что все состояния ниже E_F заполнены.

При отсутствии размытия уровней Ландау положение уровня Ферми при увеличении магнитного поля изменяется как показано на рис. 20.5.4, *а*. Положение уровня Ферми определяется положением

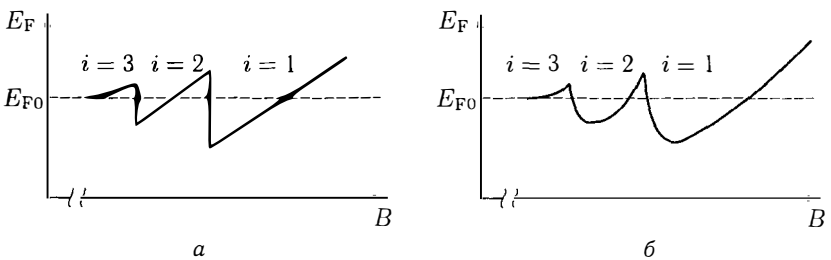


Рис. 20.5.4. Положение уровня Ферми E_F в ультраквантовом пределе при отсутствии размытия (*а*) и при размытии (*б*) уровней Ландау, E_0 — уровень Ферми в нулевом магнитном поле

верхнего заполненного электронами уровня Ландау. При опустошении верхнего уровня положение E_F скачком уменьшается на $\hbar\omega_{ci}$.

Если уровни Ландау размыты, то при увеличении магнитного поля верхний заполненный уровень движется вверх по энергии и электроны, расположенные на этом уровне, независимо от того, находятся ли они в области локализации или в его центральной части, перетекают на нижележащие уровни (вырождение которых растёт). Зависимость (20.5.4) приобретает вид, изображённый на рис. 20.5.4, *б*.

Пока уровень Ферми находится в области локализованных состояний (см. рис. 20.5.3, *в*), на кривой зависимости $\rho_{xy}(B)$ наблюдается плато, а $\rho_{xx} = 0$ (экспоненциально мало). Скорость смещения E_F в областях низкой плотности состояний больше, чем при высоких значениях $\nu(E)$, так как при одном и том же изменении B ёмкость нижележа-

щих уровней увеличивается одинаково, т. е. не зависит от B: $\Delta N_L = \nu(E)\Delta E \sim \nu(E)\Delta B = \text{const}$. Положение E_F на последнем уровне Ландау $i = 1$ смещается в магнитном поле от правой части к левой. Когда он находится в правом крыле, где электроны локализованы, наблюдаются плато на кривой зависимости $\rho_{xy}(B)$ и экспоненциально малое сопротивление $\rho_{xx}(B)$. При положении E_F в средней части уровня наблюдается металлическая проводимость. Если бы E_F в сильных полях переместился в левое крыло локализованных состояний, то система стала бы диэлектриком. Между двух областей локализации при $N_s/N_L = 1/2, 1/3, 1/4, 1/5, \ldots$ степень вырождения N_L становится кратной числу электронов.

20.5.2. Дробный квантовый эффект Холла, композитные бозоны и композитные фермионы. Теперь перейдём к рассмотрению случая высокой подвижности двумерных электронов, когда частота рассеяния мала и доминируют ферми-жидкостные кооперативные явления. Будем рассматривать несжимаемую электронную жидкость. Такая жидкость в основном состоянии является бесструктурной, хотя систематика электронных состояний сохраняется, определяя положение энергетических уровней и величину заряда системы. В этом случае основную роль играют межэлектронные взаимодействия, одночастичное приближение становится неприменимым.

Остановимся на ситуации, когда значения фактора заполнения $i = N_S/N_L = 1, 1/2, 1/3, 1/4$ и т. д. При $i = 1$ число электронов равно числу квантов магнитного потока, пронизывающего плоскость образца. В квазиклассическом приближении такую ситуацию можно рассматривать как образование решётки прецессирующих электронов, каждый из которых несёт квант потока Φ_0. В ферми-жидкостной модели этому соответствует решётка, образованная вихрями электронной жидкости, захватившими по одному кванту магнитного потока. Такие образования (электронный вихрь+квант потока) можно рассматривать как композитную квазичастицу с зарядом электрона $-e$. В центре вихря концентрация электронной плотности жидкости равна нулю. При удалении от центра она увеличивается, проходит через максимум и затем уменьшается. Поскольку электронная жидкость несжимаема, средняя электронная плотность, приходящаяся на одну единицу площади образца при наличии вихревой решётки и без неё, должна быть одинакова. Размер вихря приблизительно равен площади, содержащей один квант магнитного потока. При $B = 10$ Тл l_B составляет $\sim$7 нм. Между вихрями действуют силы отталкивания.

Для наглядности у каждой композитной частицы можно рассматривать спин как сумму спина электрона ($S = 1/2$) и спина вихря. Спин вихря зависит от числа квантов магнитного потока, связанных в вихре (см. (14.2.17)). Такое представление о спине вихря позволяет объяснить экспериментальные данные, если считать, что спин вихря с одним квантом магнитного потока равен 1/2. В этом случае спин

композитной частицы $1e + 1\,\Phi_0$ (с зарядом $1e$ и одним квантом магнитного потока Φ_0) равен нулю или единице и она является *композитным бозоном*.

При $i = 1$ весь магнитный поток через плоскость образца локализуется в виде отдельных квантов потока Φ_0 внутри вихрей электронной жидкости. Отсюда следует, что все композитные бозоны находятся в нулевом внешнем (по отношению к ним) магнитном поле и образуют бозе-конденсат. При бозе-конденсации электронная плотность состояний на уровне изменяется и в спектре возникает энергетическая щель. Наличие щели приводит к образованию плато в зависимости $\rho_{xy}(B)$ и обращению в нуль магнетосопротивления $\rho_{xx}(B)$.

При $i = 1/2$ величина вырождения уровня в два раза превышает концентрацию электронов. На основе принципа минимума энергии должна образоваться такая система вихрей, которая была бы однородна и обеспечила бы максимальное расстояние между ними, так как вихри отталкиваются друг от друга. Таким условиям удовлетворяет система вихрей, несущих по два кванта магнитного потока. Каждый квант потока изменяет спин вихря на $1/2$ и композитная частица $1e + 2\,\Phi_0$ должна иметь дробный спин и быть *композитным фермионом*. Всё внешнее магнитное поле конденсируется внутри вихрей так, что композитные фермионы находятся в условиях эффективного нулевого магнитного поля. Будучи фермионами, они заполняют соответствующую систему уровней до некоторого значения, определяющего энергию Ферми композитных фермионов, т. е. распределяются по энергетическим состояниям так же как обычные электроны при $B = 0$.

При приложении электрического поля, композитные фермионы, несмотря на внешнее магнитное поле, движутся как электроны в нулевом магнитном поле по прямолинейным траекториям, что наблюдается экспериментально. Масса композитных фермионов определяется величиной магнитного поля и силами взаимодействия между частицами и не имеет ничего общего с массой свободного электрона. Так как при образовании фермионов спектр остаётся непрерывным, при $i = 1/2$ зависимости ρ_{xx} и ρ_{xy} от внешнего магнитного поля не имеют никаких особенностей. Композитные фермионы при $i = 1/2$ образуют систему заряженных частиц, аналогичную системе обычных электронов в нулевом магнитном поле.

При $i = 1/3$ аналогично образуются композитные бозоны $1e + 3\,\Phi_0$, которые испытывают бозе-конденсацию, приводящую к образованию щели в энергетическом спектре и, соответственно, появляется плато в зависимости $\rho_{xy}(B)$ нулевой особенности в магнетосопротивлении $\rho_{xx}(B)$.

При $i = 1/4$ образуются композитные фермионы $1e + 4\,\Phi_0$. Ситуация аналогична возникающей при $i = 1/2$. Таким образом, композитные частицы, несущие чётное число квантов магнитного потока, являются композитными фермионами, нечётное — композитными бозонами.

Остановимся теперь на промежуточных значениях магнитного поля. Сначала рассмотрим интервалы магнитных полей между значением, равным 0 и B при $(i = 1)$, B при $(i = 1)$ и B при $(i = 2)$, и так далее. Кроме плато на кривой $\rho_{xy}(B)$ при $i = 2, 3, 4, \ldots$, обусловленных квантованием Ландау, в интервале от $B = 0$ до B при $(i = 1)$ ферми-жидкостные эффекты могут привести к дополнительным особенностям, связанным с образованием композитных частиц на не полностью заполненных электронами уровнях Ландау. Это особенности, например, при $i = 4/3, 5/3$. При $i = 4/3$ верхний уровень Ландау заполнен электронами на $1/3$, что приводит к образованию композитных бозонов при $i = (4/3)1e + 3\,\Phi_0$ и их бозе-конденсации.

Рассмотрим $i = 5/2$. Два нижних уровня Ландау полностью заполнены электронами, а верхний — только на $1/2$. Высказывается предположение, что возникновение плато в данном случае связано с образованием композитных фермионов $1e + 2\Phi_0$ и их спариванием (по аналогии с образованием куперовских пар в сверхпроовдниках, см. гл. 7) в сложные бозе-частицы с последующей бозе-конденсацией. Возникающая при этом энергетическая щель приводит к появлению особенностей, характерных для дробного квантового эффекта Холла.

В остальных интервалах магнитных полей от $B(i = 1/2)$ до $B(i = 1/3)$, от $B(i = 1/4)$ до $B(i = 1/5)$ ситуация отличается только тем, что квантуются не исходные электроны, а композитные фермионы.

Как уже указывалось при $i = 1/2$, $i = 1/4$, ... образуются композитные фермионы $1e + 2\,\Phi_0$, $1e + 4\,\Phi_0$ и т. д., которые находятся в нулевом эффективном магнитном поле. Здесь имеются две возможности:

1. Система образовавшихся композитных фермионов при увеличении внешнего магнитного поля B от значения $B(i = 1/2)$ квантуется точно так же, как исходная система электронов в магнитных полях от 0 до $B(i = 1)$ с образованием уровней Ландау.

2. Образуются композитные бозоны $1e + 3\,\Phi_0$, число которых увеличивается при увеличении магнитного поля в интервале от $B(i = 1/2)$ до $B(i = 1/3)$, а число существующих фермионов $1e + 2\,\Phi_0$ — уменьшается. При этом все квазичастицы находятся в нулевом эффективном магнитном поле. Из этих двух возможностей реализуется первая, соответствующая состоянию с более низкой энергией. При увеличении магнитного поля от $B(i = 1/2)$ уровни Ландау квантованных композитных фермионов $1e + 2\,\Phi_0$ смещаются вправо (см. рис. 20.5.3) и на кривых $\rho_{xx}(B)$ и $\rho_{xy}(B)$ воспроизводятся особенности, характерные для интервала магнитных полей от 0 до $B(i = 1/2)$.

При переходе от $B(i = 1/2)$ к $B(i = 1/3)$ композитные фермионы, возникшие при $B(i = 1/2)$, захватывают по одному кванту магнитного потока и превращаются в композитные бозоны, находящиеся в нулевом эффективном магнитном поле и образующие правильную вихревую решётку. В результате бозе-конденсации возникает энергетическая щель, приводящая к образованию плато в зависимости $\rho_{xy}(B)$, соответствующего $i = 1/3$.

Иная картина наблюдается в интервалах магнитного поля от $B(i = 1/3)$ до $B(i = 1/4)$, от $B(i = 1/5)$ до $B(i = 1/6)$ и т. д. В исходных состояниях $i = 1/3, 1/5, \ldots$ композитные бозоны образуют бозе-конденсат. В этом состоянии энергия композитных частиц в нулевом эффективном магнитном поле минимальна. При увеличении магнитного поля от точного значения возникают избыточные кванты магнитного потока и могли бы образоваться композитные фермионы $1e + 4\,\Phi_0$, $1e + 6\,\Phi_0, \ldots$ Однако это привело бы к разупорядочению бозе-конденсата и увеличению энергии системы. Поэтому избыточные кванты магнитного потока проникают через двумерную систему, образуя области с пониженной электронной плотностью. Поскольку у каждого композитного бозона на один квант потока приходится 1/3, 1/5, и т. д. заряда электрона, то лишним квантам потока соответствуют области пониженной электронной плотности с дефицитом заряда $-e/3$, $-e/5$ и т. д. По сравнению с электронами — это квазичастицы с зарядами $+e/3$, $+e/5$ и т. д.

Мы видим, что каждый сорт квазичастиц существует лишь при определённых значениях магнитного поля, причём их поведение в интервалах магнитных полей, соответствующих интервалам фактора заполнения i (1–1/2), (1/3–1/4) и т. д. и (1/2–1/3), (1/4–1/5) и т. д. различается. Композитные фермионы квантуются аналогично квантованию электронов в целочисленном квантовом эффекте Холла, но это целочисленный квантовый эффект Холла композитных фермионов и он возникает при факторах заполнения $i = p/(2p \pm 1)$ $(p = 2, 3, 4, \ldots)$. Таким образом, объясняются серии плато с $i = 3/7$, $4/9$, $5/11, \ldots, 3/5$, $4/7$, $5/9, \ldots$

Если считать, что каждое квантованное значение холловского сопротивления $\rho_{xy}/(h/e^2)$ (рис. 20.5.5) определяет заряд квазичастицы, то полученные экспериментально плато соответствуют серии дробей 4/5, 3/5, 4/7, и 4/9, 3/7, и т. д., сгруппированные около $i = 1/2$, и определяют отрицательные заряды квазичастиц $-4e/5$, $-2e/3$, $-3e/5$, $-4e/7$, и $-4e/9$, $-3e/7$, $-2e/5$. Заметим, что заряд композитных фермионов всегда отрицателен.

Положительно и отрицательно заряженные композитные квазичастицы с зарядами $\pm|e|/3$, $\pm|e|/5$, $\pm|e|/7, \ldots, \pm 2|e|/3$, $\pm 2|e|/5$, $\pm 2|e|/7$ образуются на основе бозе-конденсата многочастичного состояния бозонов при $i = 1, 1/3, 1/5, 1/7$ и т. д..

Композитные квазичастицы можно рассматривать как элементарные возбуждения в двумерной электронной жидкости в сильном магнитном поле. Они представляют собой слабо неидеальный газ долгоживущих образований с определённым законом дисперсии, квазиимпульсом и эффективной массой, возрастающей при увеличении магнитного поля. Они сохраняются в ненулевом эффективном магнитном поле. Эти квазичастицы движутся в большом магнитном поле так же, как электроны в нулевом магнитном поле.

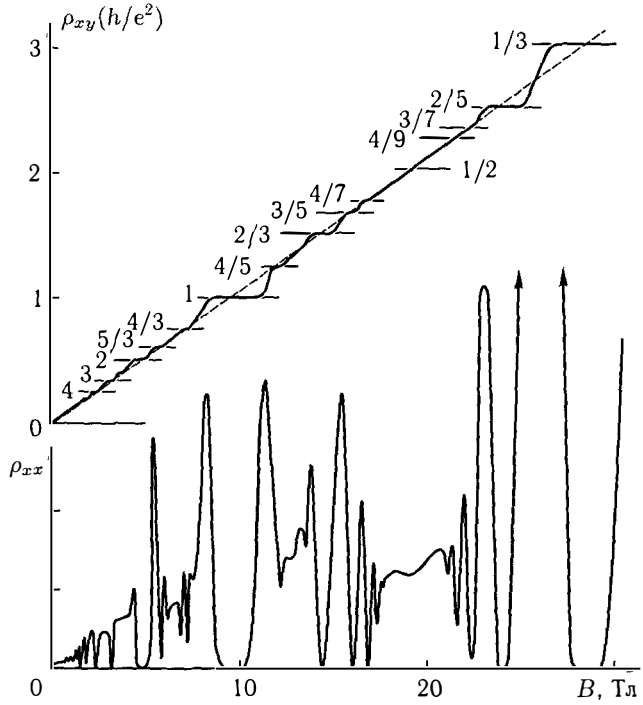


Рис. 20.5.5. Зависимости ρ_{xx} и ρ_{xy} от магнитного поля B в гетероструктуре GaAs/GaAlAs с высокой подвижностью электронов с целочисленными и дробными факторами заполнения i (указаны около соответствующих плато)

Композитные квазичастицы с зарядом $e/3$ наблюдались в экспериментах по туннелированию и при измерениях создаваемого ими электрического шума.

§ 20.6. Вортексоны

Вортексон — это связанное состояние свободного электрона и топологического вихря поля намагниченности. Как уже говорилось в § 19.3 топологический вихрь представляет собой такое пространственное распределение намагниченности ионов или атомов в магнитном кристалле, которое нельзя непрерывным преобразованием перевести в однородное состояние, отвечающее основному состоянию магнетика.

Электроны или дырки могут взаимодействовать с магнитными вихрями и образовывать связанные состояния — заряженные вихри. В зависимости от характера топологического вихря вортексоны, так же как и сами вихри, разделяются на две группы: локализованные и делокализованные.

Энергия взаимодействия заряда и вихря характеризуется обменной константой между магнитным вихрем и носителем заряда. При непосредственном взаимодействии магнитного момента носителя заряда с магнитным полем (вектором) вихря, магнитный вихрь может служить для носителя заряда потенциальной ямой, в которой он локализуется. Существенную роль в формировании связанного состояния может также играть магнитный поляронный эффект, при котором носитель заряда взаимодействует лишь с флуктуациями ферромагнитного момента (вектора) магнитной подсистемы, которые сами определяются присутствием носителя заряда. Таким образом, имеет место самосогласованное взаимодействие: носитель заряда генерирует флуктуации намагниченности вихря, с которыми и взаимодействует.

При наличии только первого механизма взаимодействия, или его доминирующей роли, радиус связанного состояния носителя заряда r_0 всегда меньше радиуса R_0 топологического магнитного вихря. Если же доминирует магнитный поляронный эффект, то радиус локализации носителя заряда может быть больше радиуса R_0 локализации вихря. В зависимости от соотношения величин r_0 и R_0 вортексоны разделяются на два типа: вортексоны малого ($r_0 \leqslant R_0$) и вортексоны большого ($r_0 > R_0$) радиуса.

Общая энергия вортексона включает три слагаемых: кинетическую энергию носителя заряда, энергию взаимодействия магнитного поля частицы с намагниченностью вихря, энергию вихря без частицы. Рассмотрим сначала вортексон, образующийся на базе локализованного вихря. Такие вортексоны могут образоваться в слоистых высокотемпературных сверхпроводниках. В этом случае расчёт даёт следующее выражение для безразмерной энергии $W^{(1)}$ вортексона «дырка–вихрь»:

$$W^{(1)} = \frac{1}{\lambda^2}\left(\frac{32}{45\pi} I_1 - kU\right), \tag{20.6.1}$$

где

$$I_1 = \int\limits_0^\infty t^5(1+t)^4 \exp(-4t)\cos^2 f(\lambda t)\,dt, \tag{20.6.2}$$

$$\lambda = \frac{r_0}{R_0}, \quad U = 1 + \frac{3}{8}\nu^2, \quad k = \frac{\hbar^2}{J_0|\mu|d^2},$$

$$f(x) = \frac{(x^{2|\nu|}-1)^2}{(x^{2|\nu|}+1)^2}, \quad J_0 = J_1 J_{v-h}^2, \quad J_1 = g\mu_{\text{B}} M_0. \tag{20.6.3}$$

Здесь d — расстояние между слоями в слоистой, квазидвумерной структуре, ν — топологический заряд вортексона, r_0 — радиус локализации дырки, R_0 — радиус локализации вихря, M_0 — намагниченность насыщения, μ_{B} — магнетон Бора, g — g-фактор дырки, J_{v-h} — безразмерная обменная константа взаимодействия вихрь-дырка, μ — параметр, имеющий смысл эффективной массы носителя заряда. Минимизация выражения (20.6.1) по R_0 не изменяет энергию связи дырки

с вихрем, поэтому единственным вариационным параметром является величина r_0. Из условия

$$\frac{dW^{(1)}}{d\lambda} = 0, \tag{20.6.4}$$

получаем

$$k = \frac{128}{45\pi U}\left(I_1 - \frac{I_2}{2}\right), \tag{20.6.5}$$

где

$$I_2 = \int\limits_0^\infty t^7(1+t)^3 \exp(-4t) f(\lambda t)\, dt. \tag{20.6.6}$$

Зависимости λ и энергии вортексона $W^{(1)}$ от величины k приведены на рис. 20.6.1 для $\nu = 1$. Пунктир соответствует неустойчивому состоянию вортексона. Видно, что интервал значений k, в котором

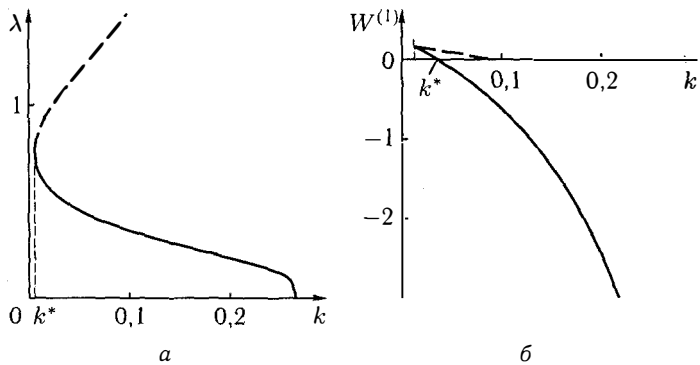


Рис. 20.6.1. Зависимость λ (*а*) и энергии $W^{(1)}$ (*б*) от величины k для вортексона с $|\nu| = 1$. Сплошная линия соответствует устойчивым вортексонам, пунктирная — неустойчивым

вортексон устойчиво существует, ограничен как снизу, так и сверху.

При $k > k^*$ энергия вортексона отрицательна. Поскольку энергия вихря, как энергия любого элементарного возбуждения, всегда положительна, а энергия вортексона при $k > k^*$ отрицательна, то отсюда следует, что в достаточно широком интервале значений параметра k энергия вортексона ниже энергии свободного магнитного вихря. При этом устойчивыми являются вортексоны с относительно малым радиусом локализации R_0. Таким образом, образование вортексонов является энергетически выгодным. Энергия связи (энергия диссоциации) для локализованных вортексонов может составлять $\approx$100 К.

20.6.1. Бивортексоны малого радиуса. *Бивортексон* — связанное состояние двух носителей заряда с противоположными проекциями спинов и двух топологических магнитных вихрей с противоположными топологическими зарядами (см. § 19.3). Вопрос о структуре бивортексонов пока окончательно не решён. При рассмотрении этого вопроса

необходимо учитывать, что при образовании бивортексонов энергетические состояния связанных носителей тока изменяются за счёт кулоновского отталкивания, которое существенно уменьшает энергию их связи с вихрем, а также в результате изменения сил обменного и поляронного взаимодействия с магнитной структурой вихрей. Обычно рассматриваются следующие модели.

В **первой** модели вихревая часть бивортексона представляется одним магнитным вихрем, т. е. связанным состоянием двух делокализованных вихрей с противоположными поляризациями. Носители электрического заряда, подобно электронам в атоме гелия, движутся по некоторым орбитам вокруг вихря на расстояниях, определяемых их радиусом локализации.

Во **второй** модели предполагается, что вихревая часть бивортексона состоит из двух отдельных делокализованных вихрей, различающихся знаком топологических зарядов ν. Эта модель напоминает молекулу водорода.

Численные оценки дают для энергии связи бивортексонов обоих типов один и тот же порядок величины, однако расчёты для первой модели значительно проще. В этой модели энергия $W^{(2)}$ бивортексона записывается в виде суммы кинетической энергии носителей электрического заряда, энергии их кулоновского отталкивания в поляризующейся среде и энергии их взаимодействия с магнитными вихрями. Безразмерная энергия связанного состояния пары носителей заряда на бивортексоне

$$W^{(2)} = \frac{\gamma}{\lambda} + \frac{\gamma_1}{\lambda^4} I_1 - \frac{kU}{\lambda^2}, \tag{20.6.7}$$

где

$$\gamma = \frac{4e^2 R\Delta}{45\pi^2 J_0 \varepsilon d^2}, \quad \gamma_1 \approx 0{,}0167 \left(\frac{d}{R_0}\right)^2. \tag{20.6.8}$$

Величины λ и I_1 определяются формулами (20.6.2), (20.6.3), ε — диэлектрическая проницаемость. Зависимость $\lambda(k)$, как и для вортексона (20.6.4), находится из условия экстремума

$$\frac{dW^{(2)}}{d\lambda} = 0, \tag{20.6.9}$$

которое приводит к выражению

$$k = \frac{2\gamma_1}{U\lambda^2}\left(I_1 - 2|\nu|\lambda^{2|\nu|} I_3\right) + \frac{\gamma\lambda}{2}, \tag{20.6.10}$$

$$I_3 = \int\limits_0^\infty t^{5+2\nu}(1+t)^4 \exp(-4t) \frac{(\lambda t)^{2|\nu|} - 1}{\left[(\lambda t)^{2|\nu|} + 1\right]^3}\, dt. \tag{20.6.11}$$

Зависимости λ и энергии бивортексона $W^{(2)}$ в квазидвумерном случае (например, слоистом высокотемпературном металлооксидном

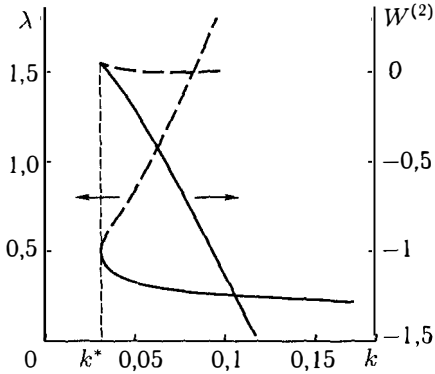


Рис. 20.6.2. Зависимости $\lambda(k)$ и $W^{(2)}(k)$ для бивортексона типа атома гелия с $|\nu| = 1$. Сплошная линия соответствует устойчивым бивортексонам, пунктирная — неустойчивым

сверхпроводнике) могут быть рассчитаны. Для высокотемпературных сверхпроводников $d \approx \approx 1$ нм, $J_{v-h} \approx 2\delta$, $\delta = J/(\mu_B M_0)$ (J — константа антиферромагнитного обменного взаимодействия между спинами ближайших ионов). Величины $J \approx \approx 0{,}14$ эВ; $R_0 \approx 10$ нм; $J_0 \approx \approx 1{,}1$ эВ; $\gamma \approx 5{,}4$; $\gamma_1 \approx 4{,}2 \cdot 10^{-3}$. При этих значениях параметров зависимости λ и $W^{(2)}$ от k приведены на рис. 20.6.2. Устойчивое состояние бивортексона существует при значениях $\lambda < 0{,}5$ и $k > 0{,}035$.

В отличие от вортексона (см. рис. 20.6.1) значения k ограничены только снизу. Энергия бивортексона отрицательна в области их существования, причём энергия связи носителей электрического заряда возрастает при увеличении k. Для $\nu = 1$, $\lambda \approx 0{,}4$ и $r_0 \approx 0{,}8$ нм энергия связи может достигать $\approx$100 К. Поскольку энергия связи носителей заряда в бивортексоне, образованном двумя делокализованными вихрями, превышает энергию связи одного носителя заряда в отдельном делокализованном вортексоне, образование бивортексонов становится энергетически более выгодным, чем образование вортексонов. Это приводит к тому, что при понижении температуры сразу же образуется газ бивортексонов, а отдельные делокализованные вортексоны могут образовываться только при достаточно низких температурах в результате диссоциации бивортексонов.

Таким образом, теоретически существует достаточно широкая область параметров двумерных ферромагнитных или антиферромагнитных структур, в которой есть устойчивые образования магнитных вихрей с электрическим зарядом $2|e|$ и энергией связи до 100 К.

В заключение отметим, что вортексоны могут образовываться как на неподвижных (связанных с кристаллической решёткой) так и на подвижных магнитных вихрях. В первом случае их образование при понижении температуры должно приводить к появлению квазиполупроводниковой зависимости сопротивления от температуры, При образовании подвижных вортексонов в энергетическом спектре электронов должна появиться зона тяжёлых носителей тока со своим законом дисперсии. Так как подвижность заряженных вортексонов значительно меньше подвижности свободных (не связанных) носителей тока, а их эффективная масса много больше, зона вортексонов должна быть достаточно узкой. Возникновение двух групп носителей заряда (тяжёлых

и лёгких) должно приводить к аномалиям гальваномагнитных и термодинамических характеристик таких систем.

Вортексоны, как носители электрического заряда, имеют спин 1/2 и заряд $-e$, если связывается электрон, и $+e$, если связывается дырка. В отличие от них, бивортексоны переносят заряд $-2e$ или $+2e$, соответственно.

Спин пары носителей электрического заряда в бивортексоне равен нулю, так что бивортексоны образуют систему бозе-частиц. Такие частицы могут конденсироваться в бозе-жидкость, обладающую сверхпроводимостью, природа которой аналогична природе сверхтекучести. По оценкам, температура конденсации бивортексонов в слоистых квазидвумерных системах может составлять около 100 К. Поэтому бивортексонная конденсация рассматривается в настоящее время как один из возможных механизмов высокотемпературной сверхпроводимости.

§ 20.7. Сегнетомагноны

Сегнетомагноны — квазичастицы, соответствующие квантам энергии спиново-поляризационных волн, возникающих при гибридизации спиновых волн и волн электрической поляризации в сегнетомагнетиках. *Сегнетомагнетики* — сравнительно новый класс веществ, исследования которого начались в начале 70-х годов. Это кристаллы, одновременно сочетающие в себе свойства сегнетоэлектриков (антисегнетоэлектриков) и ферромагнетиков (антиферромагнетиков).

Сегнетоэлектриками называются кристаллические диэлектрики или полупроводники, у которых в определённой области температур возникает спонтанная поляризация. В сегнетомагентиках молекулы имеют одновременно электрические и магнитные дипольные моменты и электрическое поле может вызывать не только электрическую поляризацию, но и магнитную. И наоборот, магнитное поле вызывает наряду с магнитной и электрическую поляризацию.

В настоящее время известно более семидесяти сегнетомагнитных веществ. Первые экспериментальные доказательства существования сегнетомагнетиков были получены Г. А. Смоленским, Г. С. Ждановым и Ю. Н. Веневцевым. Интерес к сегнетомагнетикам усилился после открытия Г. Радо, Ж. Феррари и В. Майсхом в 1984 г. у $TbPO_4$ магнитоэлектрического взаимодействия на порядок большего, чем у всех известных к тому времени сегнетомагнетиков.

При сегнетоэлектрическом переходе смещение ионов решётки меняет равновесные расстояния между магнитными ионами. При этом изменяются величины обменного магнитного взаимодействия и, следовательно, обменная и спин-орбитальная энергии. Существует и обратное явление: изменение поляризации при возникновении магнитного упорядочения. Оно является результатом того, что обменное магнитное поле производит зеемановское расщепление уровней энергии электронов, которое, в свою очередь, вследствие электрон-фононного взаимодей-

ствия сопровождается смещением ионов и изменением электрической поляризации.

Действие внешних электрических и магнитных полей на сегнетомагнетик характеризуется магнитной $\chi^{\text{М}} = \partial M/\partial H$ (M — магнитный момент вещества), диэлектрической $\chi^{\text{Э}} = \partial P/\partial E$ (E — электрический дипольный момент вещества) и магнитоэлектрической $\chi^{\text{МЭ}} = \partial M/\partial E$ восприимчивостями, которые, вообще говоря, являются тензорами. В случае изотропного сегнетоферромагнетика можно показать, что из условия минимума энергии следует неравенство $(\chi^{\text{МЭ}})^2 < \chi^{\text{М}}\chi^{\text{Э}}$, т. е. наибольшая величина магнитоэлектрической восприимчивости и, следовательно, магнитоэлектрических эффектов ожидается в кристаллах с большими значениями $\chi^{\text{М}}$ и $\chi^{\text{Э}}$, в сегнето-ферро(ферри) магнетиках.

Сегнетомагнетики имеют в общем случае две температуры перехода: температуру $\Theta_{\text{Э}}$ перехода в сегнето- (антисегнето-) электрическую фазу и $\Theta_{\text{М}}$ — перехода в магнитоупорядоченную фазу. В качестве примера можно привести соединение $BiFeO_3$ с сегнетоэлектрической температурой Кюри $\Theta_{\text{Э}} = 810\,°\text{C}$ и температурой Нееля $\Theta_{\text{М}} = 360\,°\text{C}$. При низких температурах ($T < \Theta_{\text{Э}}, \Theta_{\text{М}}$) малые колебания сегнетоэлектрического и магнитного моментов относительно равновесных положений распространяются в виде волн поляризации и спиновых волн, которые, вследствие их взаимодействия, называемого *магнитоэлектрическим взаимодействием*, оказываются связанными друг с другом. Уравнения движения электрического дипольного момента $\mathbf{P}$ и магнитного момента $\mathbf{M}$ (см. § 15.4) имеют вид

$$\frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} = f\mathbf{E}, \quad \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = g[\mathbf{M}\mathbf{H}], \tag{20.7.1}$$

где $\mathbf{E} = -\partial F/\partial \mathbf{P}$ — эффективное электрическое поле, $\mathbf{H} = \partial F/\partial M$ — эффективное магнитное поле, F — свободная энергия, g — гиромагнитное отношение, $f \sim Z^2/\mu \quad V_{\text{c}}$ (Z и μ — заряд и приведённая масса элементарной ячейки объёмом V_{c}). Элементарные возбуждения, описываемые уравнениями (20.7.1), в сегнетомагнетиках могут быть взаимосвязаны.

В сегнетомагнетиках с двумя и более магнитными подрешётками связь спиновых и поляризационных волн значительно сильнее, чем в сегнетоферромагнетиках, так как она осуществляется более сильным магнитоэлектрическим взаимодействием. Можно показать, что относительное изменение частоты ω_S спиновых волн в результате магнитоэлектрического взаимодействия имеет вид

$$\frac{\Delta\omega_S}{\omega_S} \sim \left(\frac{H}{H_e}\right)^2, \tag{20.7.2}$$

где H_e — обменное поле. Если в ферромагнетиках всегда $\Delta\omega_S \ll \omega_S$, то в антиферромагнетиках с двумя магнитными подрешётками $\Delta\omega_S$

может быть того же порядка, что и ω_S, но только в очень сильных полях порядка обменного поля.

Взаимодействие поляризационных и спиновых волн в сегнетоферромагнетиках и сегнетоантиферромагнетиках с двумя магнитными подрешётками существенно ослабляется из-за резко различных частот взаимодействующих ветвей. Так частота сегнетоэлектрических колебаний $\omega_Э$ намного больше частоты спиновых волн ω_S.

Если в сегнетоантиферромагнетике существует более двух магнитных подрешёток, то в нём есть высокочастотные ветви спиновых колебаний с энергией порядка обменной энергии и с частотой

$$\omega_S \sim gH_e \sim 10^{12} \text{ Гц}. \tag{20.7.3}$$

Эти частоты лежат в том же инфракрасном диапазоне, что и частоты сегнетоэлектрических колебаний, поэтому в многоподрешеточных сегнетоантиферромагнетиках взаимодействие спиновых и поляризационных ветвей может быть значительно сильнее, чем в двухподрешеточном сегнетоферромагнетике. В сегнето(антисегнето) ферритах верхняя спиновая ветвь лежит в том же инфракрасном диапазоне частот, что и поляризационные колебания.

Таким образом, в общем случае, характер магнитных и поляризационных возбуждений достаточно сложный. Однако качественно закон дисперсии связанных сегнетомагнонных колебаний можно получить на основе следующих соображений.

Решение уравнений (20.7.1) по отдельности позволяет получить законы дисперсии для спиновых волн и волн поляризации в кристаллической решётке. Общий вид зависимости частоты ω_S спиновых волн от волнового вектора $\mathbf{k}$ был получен ранее (см. рис. 15.4.3). Характерными особенностями функции $\omega_S(k)$ является наличие порогового значения частоты $\omega_S(0) \neq 0$ и возрастание частоты при увеличении k (в большинстве случаев пропорционально k^2 при малых k). Можно ожидать, что закон дисперсии $\omega_Э(k)$ волн поляризации будет иметь похожий вид. Наличие связи между электрическими и магнитными возбуждениями в сегнетомагнетиках приводит к изменению зависимостей $\omega_Э(k)$ и $\omega_S(k)$. При этом возможны два качественно различных случая.

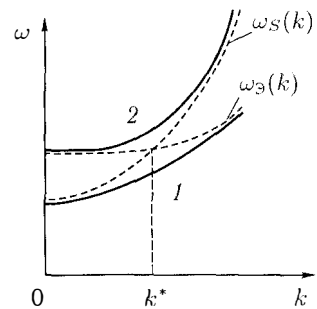


Рис. 20.7.1. Возникновение двух ветвей *1* и *2* сегнетомагнонов из спиновых волн ω_S и сегнетоэлекрических волн $\omega_Э$ (показаны пунктиром) при снятии вырождения в точке k^* в приложенных электрическом и магнитном полях

1. Колебания векторов поляризации и намагниченности происходят независимо, спектр является вырожденным, но частоты колебаний видоизменяются из-за взаимодействия.

2. Колебания электрической и магнитной подсистем связаны. Вырождение системы при некотором k^* снимается в результате взаимодействия, что приводит к гибридизации магнитных и электрических возбуждений (рис. 20.7.1) и появлению двух ветвей (1 и 2) сегнетомагнонов.

§ 20.8. Магнон-фононы

Магнон-фононы — гибридные квазичастицы смешанного типа. Возможность их существования связана с тем, что групповая скорость и энергия магнонов близки к соответствующим параметрам акустических фононов. Кроме того, импульсы квазичастиц обоих сортов определены во всей зоне Бриллюэна.

В ферромагнетиках и антиферромагнетиках колебания ионов решётки вызывают колебания их спинов. Другими словами, упругие волны сопровождаются спиновыми волнами. Поэтому в магнитоупорядоченных кристаллах распространяются не чисто упругие или магнитные волны, а магнитоупругие. Обычно связь между магнитными и упругими волнами невелика и становится существенной лишь при выполнении условий резонанса. Вдали от резонанса можно говорить лишь о раздельных, хотя и влияющих друг на друга упругих и спиновых волнах. Даже для волн малой амплитуды, т. е. линейных, изменение магнитного момента происходит не только благодаря действию магнитных сил, но и из-за деформации ферромагнетика, а изменение вектора смещения ионов (атомов) — не только из-за действия упругих сил, но и благодаря неоднородности магнитного поля и магнитного момента.

Если характеризовать состояние ферромагнетика магнитным моментом единицы массы $\mathbf{m}(\mathbf{r},t)$ ($\mathbf{m}_0$ — равновесное значение момента единицы массы) и вектором упругого смещения $\mathbf{u}(\mathbf{r},t)$, которые являются функциями координат $\mathbf{r}$ и времени t, то уравнения движения для $\mathbf{m}$ и $\mathbf{u}$ имеют вид

$$\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial t} + v_i \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial x_i} = g[\mathbf{m}\mathbf{H}], \tag{20.8.1}$$

$$\rho\left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + v_i \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial x_i}\right) = f, \tag{20.8.2}$$

где $g = 2\mu_{\text{B}}/\hbar$,

$$\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{u}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial x_i}\frac{\partial x_i}{\partial t} = \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + v_i \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial x_i}$$

— скорость элемента ферромагнетика, f — упругая сила, действующая на единицу массы ферромагнетика, ρ — плотность ферромагнетика.

Считаем, что состояние ферромагнетика однозначно определяется заданием в начальный момент времени распределения магнитного мо-

мента $\mathbf{m}$, векторов смещений $\mathbf{u}$ и скорости $\mathbf{v}$. Кроме того, справедливы уравнение непрерывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \mathbf{v} = 0 \tag{20.8.3}$$

и уравнения магнетостатики

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c}\mathbf{j}, \quad \operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial B}{\partial t}, \quad \operatorname{div} B = 0. \tag{20.8.4}$$

В общем случае, даже в линейном приближении, получить дисперсионное уравнение, связывающее между собой частоту ω и волновой вектор k связанных магнитоупругих волн достаточно сложно. Однако в простейшем случае ферромагнетика с изотропными упругими свойствами для поперечных магнитоупругих волн, распространяющихся вдоль лёгкой оси ферромагнетика без учёта релаксации, можно получить дисперсионные уравнения.

Предположим, что векторы смещения $\mathbf{u}$ магнитного момента $\mathbf{m}$ изменяются со временем по закону $\exp[-i(\omega t - \mathbf{kr})]$, где ω и $\mathbf{k}$ — частота и волновой вектор связанных магнетоупругих волн. Исходя из уравнений (20.8.1)–(20.8.4), после линеаризации и учёта только поперечных акустических фононов с частотой $\omega_\perp(k)$ можно получить следующие дисперсионные уравнения:

$$(\omega^2 - \omega_\perp^2(k))(\omega - \omega_S(k)) - \lambda g M_0 \omega_\perp^2(k) = 0, \tag{20.8.5}$$

$$(\omega^2 - \omega_\perp^2(k))(\omega + \omega_S(k)) + \lambda g M_0 \omega_\perp^2(k) = 0, \tag{20.8.6}$$

где $\lambda = q^2 M_0^2/\rho_0 v_\perp^2$, ρ_0 — плотность ферромагнетика в отсутствие деформаций, $M_0 = \rho_0 m_0$ — равновесный магнитный момент единицы объёма ферромагнетика, q — некоторая постоянная, $\omega_S(k)$ — частота спиновых волн.

Первое из этих уравнений определяет частоты магнитоупругих волн с одной круговой поляризацией (назовём эту поляризацию «левой»), а второе — частоты магнитоупругих волн с противоположной круговой поляризацией (назовём её «правой»). Если в уравнениях положить $\lambda = 0$, то дисперсионные уравнения распадаются на уравнения, определяющие частоты двух поперечных упругих волн и частоту спиновой волны. Поэтому величина λ называется параметром связи упругих и спиновых волн. Обычно в ферромагнетиках $q = 3$–10, $M_0 \approx 1000$ Гс, $\rho_0 \approx 10$ г/см^3, $v_\perp \approx 3 \cdot 10^3$ м/с, тогда $\lambda \approx 10^{-5}$–10^{-4}. Отсюда видно, что связь упругих и магнитных волн достаточно слабая.

Учитывая малость величины λ, из уравнений (20.8.5) и (20.8.6) имеем

$$\omega = \omega_\perp(k)\left(1 - \frac{1}{2}\frac{\lambda g M_0}{\omega_S(k) - \omega_\perp(k)}\right), \tag{20.8.7}$$

$$\omega = \omega_\perp(k)\left(1 - \frac{1}{2}\frac{\lambda g M_0}{\omega_\perp(k) + \omega_S(k)}\right). \tag{20.8.8}$$

Из этих формул видно, что взаимодействие поперечной звуковой волны с «левой» поляризацией со спиновой волной в области резонанса $\omega_\perp(k^*) \approx \omega_S(k^*)$ приводит к более существенному изменению частоты ω магнетоупругих волн по сравнению со звуковой волной с «правой» поляризацией. Гибридизация спиновых и поперечных упругих волн показана схематически на рис. 20.8.1.

Ветви *1* и *2* соответствуют взаимодействующим спиновой и поперечной звуковой с левой круговой поляризацией волнам. В области малых волновых векторов $k < k^*$ ветвь *1* соответствует звуковой волне, а ветвь *2* — спиновой волне. В области $k > k^*$ ветвь *1* соответствует спиновой волне, а ветвь *2* — звуковой.

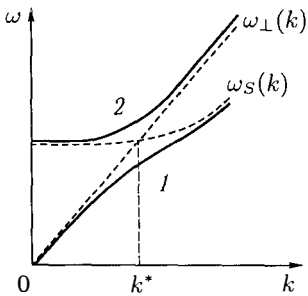


Рис. 20.8.1. Образование гибридных связанных магнон-фононов (ветви *1* и *2*) из ветви поперечных акустических $\omega_\perp(k)$ и спиновых волн $\omega_S(k)$ волн (показаны пунктиром). При $k = k^*$ величины $\omega_S(k^*) = \omega_\perp(k^*)$

Продольная звуковая волна $\omega_\parallel(k)$ практически не взаимодействует со спиновой волной.

Если в ферромагнетике возбудить звуковые волны, то они вызовут появление магнитных волн и наоборот, если возбудить магнитные колебания, то они вызовут появление звуковых волн. Возбуждение носит резонансный характер и амплитуда колебаний будет большой в том случае, если частоты спиновых и поперечных звуковых волн совпадут: $\omega_S(k) = \omega_\perp(k)$.

Для длинных волн закон дисперсии спиновой волны квадратичен (см. § 15.4) и может быть записан в виде (см. (15.4.18))

$$\omega_S(k) = gM_0(\alpha k^2 + \beta), \tag{20.8.9}$$

где $\alpha = k_\text{B}T_C a^2/\mu_\text{B}M_0$, $\beta \approx 1$. Закон дисперсии звуковых волн линеен $\omega_\perp(k) = v_\perp k$ (см. гл. 5). Тогда частоты магнетоакустического резонанса определяются условием

$$v_\perp k = gM_0(\alpha k^2 + \beta), \tag{20.8.10}$$

откуда можно найти соответствующее значение волнового вектора $\mathbf{k}$

$$k_{1,2} = \frac{v_\perp}{2\alpha g M_0} \pm \sqrt{\frac{1}{4}\left(\frac{v_\perp}{\alpha g M_0}\right)^2 - \frac{\beta}{\alpha}}. \tag{20.8.11}$$

Так как обычно $v_\perp^2/\alpha(gM_0)^2 \gg 1$, то $k_1 \approx \beta g M_0/v_\perp$ и $k_2 \approx v_\perp/\alpha g M_0$. Отсюда получаем резонансные частоты

$$\omega_1 \approx \beta g M_0 \quad \text{и} \quad \omega_2 \approx v_\perp^2/\alpha g M_0.$$

Обычно величины составляют: $M_0 \approx 10^3$ Гс, $v_\perp \approx 3 \cdot 10^3$ м/с, $\alpha \approx 10^{-4}$ м^2. Тогда для резонансных частот получим следующие числен-

ные оценки: $\omega_1 \approx 10^{10}$ Гц и $\omega_2 \approx 10^{13}$ Гц. Таким образом, резонансные частоты взаимодействия магнонов и фононов лежат в области ультразвука и гиперзвука.

В рассмотренном выше случае изотропного по упругим свойствам ферромагнетика продольные звуковые волны, распространяющиеся вдоль лёгкой оси ферромагнетика, не взаимодействуют со спиновой волной. Если же такая волна распространяется по любому направлению, то спиновая волна будет взаимодействовать с ней. В случае анизотропного по упругим свойствам ферромагнетика спиновая волна взаимодействует со всеми ветвями упругих колебаний.

§ 20.9. Геликон-фононы

20.9.1. Геликоны. *Геликоном* называется квазичастица, соответствующая кванту энергии слабо затухающей электромагнитной волны, распространяющейся в магнитном поле вдоль направления поля в газовой плазме или электронной плазме твёрдых тел (см. гл. 12).

Название геликон связано с круговой поляризацией волны. Вращение вектора электрического поля для геликона в электронной плазме твёрдого тела происходит в направлении, совпадающем с направлением циклотронного вращения электронов в магнитном поле. Отличительной особенностью геликона является то, что он может распространяться в плазме твёрдого тела в широком диапазоне значений постоянных магнитных полей.

Рассмотрим плазму твёрдого тела с одним типом носителей тока, для определённости — электронами с концентрацией N. Ограничимся рассмотрением простейшего случая распространения электромагнитной волны низкой частоты $\omega\tau \ll 1$ (τ — время релаксации электронов проводимости) в изотропном немагнитном металле в постоянном внешнем магнитном поле H_0, направленном вдоль оси z. При низкой частоте электромагнитной волны можно не учитывать токи смещения в уравнениях Максвелла

$$\operatorname{rot}\mathbf{H} = \frac{4\pi}{c}\mathbf{j}, \quad \operatorname{rot}\mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial\mathbf{H}}{\partial t}. \tag{20.9.1}$$

Кроме того, можно использовать стационарный тензор проводимости σ_{ij}, который в данном случае записывается в виде

$$\sigma_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & & \sigma_{zz} \end{pmatrix}. \tag{20.9.2}$$

Электрический ток j_α определяется через компоненты электрического поля E_β

$$j_\alpha = \sigma_{\alpha\beta}E_\beta, \tag{20.9.3}$$

где α и β принимают значения x, y, z.

Компоненты тензора (20.9.2) для электронов в постоянном магнитном поле H_0 имеют вид

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{\sigma_0}{1+(\omega_c\tau)^2}, \quad \sigma_{yx} = -\sigma_{xy} = \frac{\omega_c\tau\sigma_0}{1+(\omega_c\tau)^2}, \quad \sigma_{zz} = \sigma_0 = \frac{Ne^2\tau}{m^*}, \tag{20.9.4}$$

где $\omega_c = \dfrac{eH_0}{m^*c}$ (СГС) $= \dfrac{eB_0}{m^*}$ (СИ) — циклотронная частота электрона с эффективной массой m^*.

При низких температурах в хороших монокристаллах длина свободного пробега $l = v\tau$ электронов может составлять 0,1–0,01 см. Лорморовский радиус прецессии электрона $r_H = \dfrac{cm^*v}{eH_0}$ (СГС) $= \dfrac{m^*v}{eB_0}$ (СИ) в магнитном поле $H_0 = 10^4$ Э ($B_0 = 1$ Тл) имеет величину $\approx 10^{-3}$ см, т. е. выполняется условие $l \gg r_H$, что эквивалентно условию $\omega_c\tau \gg 1$. Тогда из (20.9.4) следует, что $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} \ll |\sigma_{xy}| = |\sigma_{yx}|$.

Пусть распространяется волна с волновым вектором $\mathbf{k} \parallel \mathbf{H}_0$ вида $\mathbf{A} = \exp[i(kz - \omega t)]$, $\mathbf{A} = (A_x, A_y, 0)$. Использовав систему уравнений (20.9.1) и (20.9.3), имеем

$$\begin{gathered} -\frac{dH_y}{dz} = \frac{4\pi}{c}\sigma_{xy}E_y, \quad \frac{dH_x}{dz} = -\frac{4\pi}{c}\sigma_{xy}E_x, \\ -\frac{dE_y}{dz} = \frac{i\omega}{c}H_x, \quad \frac{dE_x}{dz} = \frac{i\omega}{c}H_y. \end{gathered} \tag{20.9.5}$$

Отсюда для вторых производных компонент E_x и E_y получаем

$$\frac{d^2E_x}{dz^2} = -\frac{i4\pi\omega}{c^2}\sigma_{xy}E_y, \quad \frac{d^2E_y}{dz^2} = \frac{i4\pi\omega}{c^2}\sigma_{xy}E_x. \tag{20.9.6}$$

Будем искать решение уравнений (20.10.6) в виде круговых волн правой и левой поляризации. Для этого произведём замену переменных $E_\pm = E_x \pm iE_y$. Тогда (20.10.6) приводится к стандартному для волнового уравнения виду

$$\frac{d^2E_\pm}{dz^2} + \frac{\omega^2}{c^2}E_\pm\eta_\pm = 0, \tag{20.9.7}$$

где $\eta_\pm = \pm 4\pi\sigma_{xy}/\omega$. Решение (20.9.7) для волны левой поляризации приводит к мнимому значению волнового вектора, т. е. такая волна экспоненциально затухает и не может распространяться в металле, так как в этом случае направление вращения вектора электрического поля волны противоположно направлению прецессии электронов в магнитном поле. Для круговой волны правой поляризации получается действительное значение волнового вектора $k = \sqrt{4\pi\sigma_{xy}\omega/c^2}$, отвечающее распространению волны без затухания. Таким образом, закон дисперсии геликона с учётом (20.9.4) при $\omega_c\tau \gg 1$ записывается в виде

$$\omega = \frac{cH_0}{4\pi N|e|}k^2. \tag{20.9.8}$$

Дисперсия геликона в плазме с одним типом носителей тока не зависит от массы носителей. Фазовая скорость геликона $\omega/k \sim k$, т. е. она уменьшается с ростом длины волны $\lambda = 2\pi/k$.

20.9.2. Геликон-фононы. *Геликон-фононами* называются гибридные элементарные возбуждения, отвечающие связанным фононной (см. гл. 5) и геликонной (см. (20.9.8)) модам. Для связывания волн необходимо, чтобы их фазовые скорости без учёта взаимодействия совпадали. Как показано в предыдущем разделе, геликоны в твёрдом теле представляют собой электромагнитную волну с круговой поляризацией, распространяющуюся вдоль приложенного магнитного поля H_0. Вращение вектора электрического поля в геликоне совпадает с направлением циклотронного вращения электронов в магнитном поле.

Рассмотрим твёрдое тело с электронной проводимостью и изотропными упругими свойствами. Для простоты ограничимся поперечными фононами, которым соответствует частота $\omega_\perp$. Будем считать, что длина волны фононов $\lambda \gg a$, где a — параметр решётки, а решётка образована положительно заряженными ионами с зарядом $+e$. Колебания решётки в этом случае описываются волновым уравнением

$$\rho\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2} = \rho\omega_\perp^2\Delta\xi + \mathbf{F}, \tag{20.9.9}$$

где $\boldsymbol{\xi} = \boldsymbol{\xi}(\mathbf{r}, t)$ — смещение элемента объёма решётки, ρ — плотность, $\mathbf{F}$ — сила, действующая на единичный объём ионной решётки со стороны электронов и внешних полей. Если твёрдое тело находится во внешнем магнитном поле H_0 и длины звуковой и электромагнитной волн малы по сравнению с циклотронным радиусом r_H вращения электрона, то выражение для силы $\mathbf{F}$ можно записать в виде

$$\mathbf{F} = Ne(\mathbf{E} + \frac{1}{c}\left[\frac{\partial\boldsymbol{\xi}}{\partial t}\mathbf{H}_0\right], \tag{20.9.10}$$

где N — концентрация ионов, равная концентрации коллективизированных электронов. Второе слагаемое в (20.9.10) есть сила Лорентца, действующая на смещающиеся ионы.

Для циркулярно-поляризованных монохроматических волн вида $\xi \sim \sim \exp[i(kz - \omega t)]$ из (20.9.9) с учётом (20.9.10) при отсутствии затухания получается следующее дисперсионное соотношение:

$$\left(1 - \frac{k^2v_\perp^2}{\omega^2}\right)\left(\frac{4\pi Nev_\perp^2}{\omega H_0 c} \pm \frac{k^2v_\perp^2}{\omega^2}\right) = \frac{NeH_0}{\rho c\omega}. \tag{20.9.11}$$

Здесь $v_\perp = \partial\xi/\partial t = \omega_\perp/k$ — скорость поперечной фононной моды. Знаки $+$ и $-$ соответствуют волнам разной круговой поляризации. При небольшой концентрации электронов $N \ll \rho c\omega/(eH_0)$, из уравнения (20.9.11), полагая $NeH_0/(\rho c\omega) = 0$, находим два решения, полу-

чающиеся из равенства нулю выражений в круглых скобках. Первое решение описывает возбуждения типа поперечного звука

$$\omega = kv_\perp. \tag{20.9.12}$$

Равенство нулю второй круглой скобки выражения (20.9.11) даёт два решения. Одно действительное решение (поляризация со знаком минус), приводит к дисперсионной формуле (20.9.8), описывающей закон дисперсии геликона. Второе решение для поляризации со знаком плюс даёт мнимый волновой вектор нерезонансной электромагнитной волны, которая затухает на длине волны.

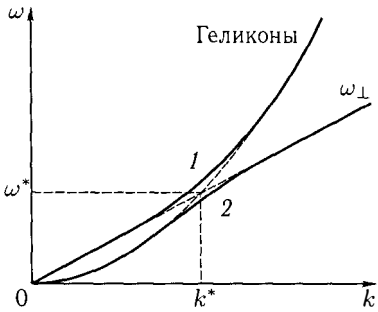


Рис. 20.9.1. Гибридизация геликонов и поперечных фононов с образованием гибридных геликон-фононных ветвей *1* и *2*, ω^* — резонансная частота

Частота поперечного звука (см. (20.9.12)) линейно зависит от k, а частота геликонов (см. (20.9.8)) — пропорциональна k^2. Поэтому обе зависимости пересекаются при некотором $k = k^*$, вблизи которого вырождение снимается и образуются две ветви геликон-фононов (рис. 20.9.1).

Приравнивая выражения (20.9.12) и (20.9.8), находим

$$k^* = \frac{4\pi Nev_\perp}{H_0 c}, \tag{20.9.13}$$

и резонансную частоту (из уравнений (20.9.13) и (20.9.12))

$$\omega^* = \frac{4\pi Nev_\perp^2}{H_0 c} = \frac{\omega_{po}^2 v_\perp^2}{\omega_c c^2}, \tag{20.9.14}$$

где $\omega_c = eH_0/(m^* c)$ — циклотронная частота электронов с эффективной массой m^*, ω_{p0} — плазменная частота (см. формулу (12.1.7)).

Введём безразмерные параметры $\alpha = kv_\perp/\omega$, $\beta = NeH_0/(\rho c\omega)$, $1 + \delta = 4\pi Nev_\perp/(\omega H_0 c)$. Тогда дисперсионное уравнение (20.9.11) можно записать в виде

$$(1 - \alpha^2)(1 + \delta \pm \alpha^2) = \beta. \tag{20.9.15}$$

Решение биквадратного относительно α уравнения (20.9.15) записываются в виде

$$\alpha_{1,2}^2 = 1 + \frac{\delta}{2} \pm \sqrt{\delta^2/4 + \beta}, \tag{20.9.16}$$

$$\alpha_{3,4}^2 = -\frac{\delta}{2} \pm \sqrt{(1 + \delta/2)^2 - \beta}. \tag{20.9.17}$$

Формула (20.9.16) даёт решение для резонансных волн с поляризацией минус, формула (20.9.17) — для нерезонансных волн с поляриза-

цией плюс. Около резонанса разделение волн на звуковую и электромагнитную теряет смысл. При выполнении условия $\delta^2 \ll \beta$ из (20.9.16) получаем две ветви гибридных колебаний

$$\alpha_{1,2}^2 = 1 \pm \sqrt{\beta}. \tag{20.9.18}$$

Вдали от резонанса, при $\delta^2 \gg \beta$, дисперсионные зависимости имеют следующий вид

$$\alpha_{1,2}^2 = 1 + \delta \quad (\delta > 0), \tag{20.9.19}$$

$$\alpha_{1,2}^2 = 1 - \frac{\beta}{\delta} \quad (\delta < 0). \tag{20.9.20}$$

Итак, если нет взаимодействия электронов с решёткой, в металле имеется звуковая волна и слабо-затухающая электромагнитная волна с квадратичным спектром. Учёт взаимодействия приводит к расщеплению волн. При $\delta > 0$ ($k < k^*$) волна *2* является электромагнитной, а при $\delta < 0$ ($k > k^*$) переходит в звуковую. Наоборот, волна 1 при $\delta > 0$ является звуковой и переходит в электромагнитную при $\delta < 0$. При $\delta \to \to 0$ возникает резонанс и две ветви гибридных колебаний. Численные оценки показывают, что в металлах при $\omega_{p0} \approx 10^{16}$ Гц в магнитном поле $H_0 \approx 40$ кЭ ($B \approx 4$ Тл) резонанс возникает на частотах $\omega/2\pi \approx 10^8$ Гц.

§ 20.10. Экситон-поляроны

Экситон-поляроны — это квазичастицы, представляющие собой связанные экситон-поляронные возбуждения.

20.10.1. Экситон-поляроны большого радиуса. Аналогично электрону, положительно заряженные квазичастицы также могут создавать области локальной поляризации кристалла, имеющие, в отличие от создаваемых электроном, избыточный положительный заряд. Таким образом, электронный полярон имеет отрицательный заряд, дырочный полярон — положительный заряд. Поэтому электронный и дырочный поляроны малого радиуса притягиваются друг к другу и могут образовывать систему из двух связанных поляронов, так называемый *экситон-полярон* большого радиуса (Ванье–Мотта).

Экситон-поляроны в кристалле являются нейтральными квазичастицами с целочисленным спином и описываются статистикой Бозе–Эйнштейна. При низких температурах, в совершенных кристаллах экситон-поляроны обладают достаточно большим временем жизни и характеризуются энергией и импульсом, как и другие квазичастицы.

20.10.2. Экситон-поляроны малого радиуса. У ряда соединений переходных и редкоземельных элементов энергия возбуждения катионов решётки невелика. Поэтому зонный электрон, двигаясь в решётке может возбуждать отдельные атомы, рождая экситоны малого радиуса или, как их принято называть, экситоны Френкеля (см. § 10.1). В принципе могут возбуждаться как экситоны с нулевым, так и с ненулевым

спином. В первом случае принято говорить о рождении синглетных экситонов (спин $S = 0$), во втором — триплетных (спин $S = 1$). Рассмотрим изменение состояния зонного электрона при его взаимодействии с синглетными экситонами, рождающимися на диамагнитных атомах.

Итак, рассмотрим электрон движущийся в диамагнитной решётке, состоящей из атомов, у которых возможны дипольные экситонные переходы, т. е. переходы электронов с заполненных электронных орбиталей на более высокие энергетические уровни. Характер взаимодействия зонного электрона с возбуждаемыми им экситонными состояниями атомов решётки определяется соотношением времени, необходимого для возбуждения атома, и времени, в течении которого это возбуждение осуществляется. Первое определяется расстоянием между основным и возбуждённым энергетическими уровнями атома $\hbar\omega_{\text{ex}}$, где ω_{ex} — частота экситонных переходов. Соответствующее частоте ω_{ex} время возбуждения электрона в атоме составляет $\sim 1/\omega_{\text{ex}}$. Время, в течении которого зонный электрон взаимодействует с атомом равно приблизительно a/V, где a — межатомное расстояние, V — скорость движения зонного электрона.

Если время, необходимое для возбуждения атома, много меньше времени пролёта зонного электрона, т. е. выполняется условие $\omega_{\text{ex}} \gg V/a$, то поляризация электронных оболочек атомов (или ионов) решётки адиабатически следует за движением электрона. Связанные состояния электрона с экситоном представляет собой *экситон-полярон* малого радиуса. Фактически в этой ситуации электронные частоты ω, определяющие энергию электрона $\hbar\omega$, меньше энергии экситонного возбуждения: $\hbar\omega \ll \hbar\omega_{\text{ex}}$.

В противоположной ситуации низкочастотных экситонов Френкеля, когда выполняется условие $\omega_{\text{ex}} \ll \omega$, электрон пролетает мимо атомов решётки настолько быстро, что его поле не успевает возбудить экситоны и связанные экситон-поляронные состояния не образуются. Однако, если электрон локализован в некоторой части пространства, то он будет поляризовать окружающие его атомы решётки, даже при условии $\omega_{\text{ex}} << \omega$.

Различие в свойствах фонон-поляронов в ионных кристаллах (связанных состояний электрона с полярными оптическими колебаниями решётки) и экситон-поляронов заключается в том, что при экситонной поляризации на каждом атоме может быть возбуждён только один экситон, в то время как при поляризации ионной решётки электрон может возбуждать неограниченное число полярных оптических фононов.

Для экситон-поляронов аналогом константы электрон-фононной связи (см. § 11.2) является величина

$$\lambda = \frac{4\pi d^2 e^2 \sqrt{2m^* \omega_{\text{ex}}}}{a^3 \varepsilon_\infty \omega_{\text{ex}}}, \tag{20.10.1}$$

где ed — дипольный момент экситонного перехода при поляризации ионной решётки. При $m^* = m_0$, $\varepsilon_\infty = 10$, $a = 0{,}3$ нм, $\hbar\omega_{\text{ex}} = 0{,}3$ эВ,

$d = 0{,}05$ нм получим $\lambda \approx 4$. Для этого значения λ энергия основного состояния экситона, которая определяет величину экситонного сдвига дна зоны проводимости $E_{\text{ex}} = -\lambda\hbar\omega_{\text{ex}} \approx 1{,}2$ эВ, т. е. очень велика.

Эффективная масса экситон-полярона может быть оценена по формуле (см. (11.2.12))

$$m_{ex-p} = \frac{m^*}{1 - \lambda/6} \approx 6m_0(6 - \lambda) \approx 3m_0, \tag{20.10.2}$$

где m_0 — масса свободного электрона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твёрдого тела. — М.: Мир, 1979. — Т. 1 — 399 с. Т. 2 — 422 с.
2. *Киттель Ч.* — Введение в физику твёрдого тела. — М.: Наука, 1978. — 792 с.
3. *Елютин П.В., Кривченков В.Д.* Квантовая механика. — М.: Наука, 1976. — 334 с.
4. Физическая химия. В 2 т. / Под ред. К. С. Краснова. — М.: Высш. школа, 1995. — Т. 1 — 512 с., Т. 2 — 320 с.
5. *Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С.* Физическая химия. — М.: Высшая школа, 1990. — 416 с.
6. *Грей Г.* Электроны и химическая связь. — М.: Мир, 1967. — 236 с.
7. *Уизем Дж.* Линейные и нелинейные волны / Пер. с анг. В. В. Жаринова; Под ред. А. Б. Шабата. — М.: Мир, 1977. — 560 с.
8. *Степанов Н.Ф.* Квантовая механика и квантовая химия. — М.: Мир, Изд-во МГУ, 2001. — 520 с.
9. *Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П.* Основы кристаллографии. — М.: Наука, 1979. — 640 с.
10. *Брандт Н.Б., Чудинов С.М.* Энергетические спектры электронов и фононов в металлах. — М.: Изд-во МГУ, 1980. — 342 с.
11. *Пайнс Д.* Элементарные возбуждения в твёрдых телах. — М.: Мир, 1965. — 382 с.
12. *Каганов М.И., Лифшиц И.М.* Квазичастицы. — М.: Наука, 1989. — 95 с.
13. *Каганов М.И., Лифшиц И.М.* Квазичастицы. — М.: Наука, 1976. — 79 с.
14. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. — М.: Наука, 1964. — 567 с.
15. *Валянский С.И.* Квазичастичный метод. Методы научного познания и физика. — М.: Наука, 1985. — 302 с.
16. *Займан Дж.* Электроны и фононы. — М.: ИЛ, 1962. — 488 с.
17. *Займан Дж.* Принципы теории твёрдого тела. — М.: Мир, 1966, 1978. — 416 с.
18. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теория упругости. — М.: Наука, 1965. — 204 с.
19. *Андреев А.Ф., Компанеец Д.А.* // ЖЭТФ. 1971. Т. 61. С. 2459.
20. *Atkins K.R.* // Physica. 1957. V. XXIII. P. 1143.
21. *Rutledge I.E.* // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. P. 2155.
22. *Тилли Д.Р., Тилли Дж.* Сверхтекучесть и сверхпроводимость. — М.: Мир, 1978. — 304 с. (*Tilley D.R., Tilley J.* Superfluidity and superconductivity. — N. Y., Cincinnati, Toronto, L., Melburne: van Nostrand Reinhold company, 1974).

23. Elementary exitations in Solids, Molecules, and Atoms. Part B / Ed. by J. T. Devreese, A. B. Kunz and T. C. Collins. — London, N. Y.: Plenum Press, 1974. — 385 pp.
24. *Ляв А.* Математическая теория упругости. — М.: ОНТИ НКТП СССР, 1935. — 674 с.
25. *Лайтхилл Д.* Волны в жидкостях. — М.: Мир, 1981. — 598 с.
26. *Халатников И.М.* Теория сверхтекучести. — М.: Наука, 1971. — 320 с.
27. *Либенсон М.Н.* Поверхностные электромагнитные волны в оптике. — Л.: Знание РСФСР, 1990. — 24 с.
28. *Минаев В.П.* // УФН. 1983. Т. 139. С. 303.
29. *Лифшиц И.М., Азбель М.Я., Каганов М.И.* Электронная теория металлов. — М.: Наука, 1971. — 416 с.
30. *Брандт Н.Б., Чудинов С.М.* Электроны и фононы в металлах. — М.: Изд-во МГУ, 1990. — 334 с.
31. *Брандт Н.Б., Чудинов С.М.* Электронная структура металлов. — М.: Изд-во МГУ, 1973. — 332 с.
32. *Басс Ф.Г., Бочков В.С., Гуревич Ю.Г.* Электроны и фононы в органических полупроводниках. — М.: Наука, 1984. — 287 с.
33. *Абрикосов А.А.* Основы теории металлов. — М.: Наука, 1987. — 517 с.
34. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. — М.: Наука, 1982. — 624 с.
35. *Крэкнелл А., Уонг К.* Поверхность Ферми. — М.: Атомиздат, 1978. — 350 с.
36. *Kulbachinskii V.A., Ionov S.G., Lapin S.A., de Visser A.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 51, № 16. 10313.
37. *Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е.* Методы квантовой теории поля в статистической физике. — М., 1962.
38. *Шмидт В.В.* Введение в физику сверхпроводников. — М.: МЦНМО, 2000. — 397 с.
39. *Кресин В.З.* Сверхпроводимость и сверхтекучесть. — М.: Наука, 1978. — 190 с.
40. *Андреев А.Ф.* // ЖЭТФ. 1966. Т. 51. С. 1510.
41. *Вайскопф В.* // УФН. 1983. Т. 140. С. 117.
42. *Гинзбург В.Л., Ландау Л.Д.* // ЖЭТФ. 1950. Т. 20. С. 1069.
43. *Гинзбург В.Л.* // УФН. 1950. Т. 42. С. 169.
44. *Брандт Н.Б., Гинзбург Н.И.* // УФН. 1969. Т. 98. С. 95.
45. *Вонсовский С.В.* Магнетизм. — М.: Наука, 1971. — 1032 с.
46. *Кулик И.О., Янсон И.К.* Эффект Джозефсона в сверхпроводящих туннельных структурах. — М.: Наука, 1970. — 272 с.
47. *Kulbachinskii V.A., Miura N., Nakagawa H. et al.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 59, № 24. P. 15733.
48. *Роуз-Инс А., Родерик Е.* Введение в физику сверхпроводимости. — М.: Мир. — 272 с.
49. *Brandt N.B., Moshchalkov V.V.* // Advance in Physics. 1984. V. 33, № 5. P. 373–468.
50. *Хомский Д.И.* Необычные электроны в кристаллах. — М.: Знание, 1987. — 64 с.

51. *Brandt N.B., Moshchalkov V.V.* // Advance in Physics. 1984. V. 33, № 3. P. 193–256.
52. *Мощалков В.В., Брандт Н.Б.* // УФН. 1986. Т. 149. С. 585.
53. *Stewart G.R.* // Rev. Mod. Phys. 1984. V. 56. P. 755.
54. *Steglich F.* // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. P. 1892.
55. *Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г.* Физика полупроводников. — Наука, 1977. — 672 с.
56. *Райс Т., Хенсен Дж., Филмекс Т., Томас Г.* Электронно-дырочная жидкость в полупроводниках. — М.: Мир, 1980. — 349 с.
57. *Покровский Я.Е.* Взаимодействие электронов и дырок. — М.: Знание, 1985. — 64 с.
58. *Френкель П.И.* Введение в теорию металлов. — М.: Физматлит, 1958. — 368 с.
59. *Нокс Р.* Теория экситонов. — М.: Мир, 1966. — 220 с.
60. *Агранович В.М.* Теория экситонов. — М.: Наука, 1968. — 384 с.
61. *Келдыш Л.В.* // УФН. 1970. Т. 100. С. 514.
62. *Кулаковский В.Д., Пикус Г.Е., Тимофеев В.Б.* // УФН. 1981. Т. 135. С. 237.
63. *Силин А.П.* // УФН. 1985. Т. 147. С. 485.
64. *Келдыш Л.В., Копаев Ю.В.* // ФТТ. 1964. Т. 6. С. 2791.
65. *Isihara A.* Electron liquids. — Springer-Verlag, 1993. — 302 pp.
66. *Рашба Э.И.* Экситоны. — М.: Наука, 1985. — 535 с.
67. *Keldysh L.V.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1997. V. 164. P. 3.
68. *Днепровский В.С., Жуков Е.А., Муляров Е.А., Тиходеев С.Г.* // ЖЭТФ. 1998. Т. 114. С. 700.
69. *Бабиченко В.С., Келдыш Л.В., Силин А.П.* // ФТТ. 1980. Т. 22. С. 1238.
70. *Кашкаров П.К., Каменев Б.В., Константинова Е.А. и др.* // УФН. 1997. V. 168. P. 577.
71. *Чаплик А.В., Энтин М.В.* // ЖЭТФ. 1971. Т. 61. С. 2469.
72. *Heitz H., Veit M., Ledentsov N.N. et al.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. 10435.
73. *Марч Н., Паринелло М.* Коллективные эффекты в твёрдых телах и жидкостях. — М.: Мир, 1986. — 320 с.
74. *Левинсон И.Б., Рашба Э.И.* // УФН. 1973. Т. 11, № 4. С. 683.
75. *Винецкий В.Л.* // ЖЭТФ. 1961. Т. 40. С. 1459.
76. *Scott J.C.* ESR studies of pirrole polymers: evidence for bipolarons // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 2140.
77. *Владимиров В.В., Волков А.Ф., Мейлихов Е.З.* Плазма полупроводников. — М.: Атомиздат, 1979. — 253 с.
78. *Либенсон М.Н. и др.* Поверхностные электромагнитные волны в оптике. — Л.: Знание РСФСР, 1990. — 24 с.
79. *Rothenhausler B., Knoll W.* // Nature. 1988. V. 332. P. 615.
80. *Tchernyshov O., Pryadko L.* Holons on a meandering stripe: Quantum numbers // Phys. Rev. B. 2000. V. 61, № 18. P. 12503.
81. *Schulz H.J.* Fermi liquids and non-Fermi liquids // E-print arXiv: cond-mat/9503150. V. 2.

82. *Bernevig B.A., Guliano D., Laughlin R.B.* Spinon Attraction in Spin-1/2 Antiferromagnetic chains // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86, № 15. P. 3392.
83. *Roth S., Bleier H.* Solitons in polyacetylen // Adv. in Phys. 1987. V. 36. P. 385–462.
84. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теория поля. — М.: Наука, 1967. — 460 с.
85. Электроника органических материалов / Под ред. А. А. Овчинникова. — М.: Наука, 1985. — 416 с.
86. *Su W.P., Schrieffer J.R., Heeger A.J.* // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 42. P. 1698.
87. *Kastner M.A., Birgeneau R.J., Shirane G., Endoh Y.* // Rev. Mod. Phys. 1998. V. 70. P. 897.
88. *Voit J.* One-dimensional Fermi liquids // Rep. Prog. Phys. 1994. V. 57. P. 977.
89. *Протогенов А.П.* // УФН. 1992. Т. 162, вып. 1.
90. *Haldane F.D.M.* // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67, № 8. P. 937.
91. *Wilczek F.* Quantum Mechanics of Fractional-Spin Particles // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49, № 14. P. 957.
92. *Wilczek F.* Magnetic Flux, Angular Momentum, and Statistics // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48, № 17. P. 1144.
93. *Haldane F.D.M.* // J. Phys. C. 1981. V. 14. P. 2585.
94. *Tanaka S.* // Progr. Theor. Phys. 1960. V. 24. P. 171.
95. *Гуревич А.Г., Мелков Г.А.* Магнитные колебания и волны. — М.: Наука, 1994. — 459 с.
96. *Ахиезер А.И., Барьяхтар В.Г., Пелетминский С.В.* Спиновые волны. — М.: Наука, 1967. — 368 с.
97. *Нагаев Э.Л.* Физика магнитных полупроводников. — М.: Наука, 1979. — 431 с.
98. *Каганов М.И.* Электроны, фононы, магноны. — М.: Наука. — 192 с.
99. *Kulbachinskii V.A., Kaminskii A. Yu., Kindo K. et al.* // Physics Letters A. 2001. V. 285. P. 173.
100. *Львов В.С.* Нелинейные спиновые волны. — М.: Наука, 1987. — 270 с.
101. *Пекар С.И.* // ЖЭТФ. 1946. Т. 16. С. 341.
102. *Кривоглаз М.А.* // УФН. 1973. Т. 111. С. 617.
103. *Neveu A.* // Pepts. Progr. Phys. 1977. V. 40. P. 709.
104. *Кривоглаз М.А.* // ФТТ. 1969. Т. 11. С. 2230.
105. *Kulbachinskii V.A., Maryanchuk P.D., Churilov I.A. et al.* // Semicond. Sci. Technol. 1995. V. 10. P. 463–468.
106. *Hara Y., Negishi H., Sasaki M. et al.* // J.M.M.M. 1995. V. 145. P. 157.
107. *Нагаев Э.Л.* Спин-поляроны // ЖЭТФ. 1969. Т. 56. С. 1013.
108. *Абрикосов А.А.* Магнитные примеси в немагнитных металлах // УФН. 1969. Т. 97. С. 403.
109. *Барьяхтар В.Г., Иванов Б.А.* В мире магнитных доменов. — Киев: Наукова думка, 1986. — 159 с.
110. *Кривоглаз М.А.* // УФН. 1973. Т. 111. С. 617.
111. *Андреев А.Ф.* Квантовые кристаллы. — М.: Мир, 1975.
112. *Андреев А.Ф.* // УФН. 1976. Т. 118. С. 251.

113. *Томпсон М.* Дефекты и радиационные повреждения в металлах. — М., 1971.
114. *Смирнов А.А.* Теория сплавов внедрения. — М.: Наука, 1979. — 366 с.
115. *Вавилов В.С., Кив А.Е., Ниязов О.Р.* Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. — М.: Наука, 1981. — 368 с.
116. *Гегузин Я.Е.* Микроскопические дефекты в металлах. — М.: Наука, 1962. — 252 с.
117. *Филиппов А.Ф.* Многоликий солитон. — М.: Наука, 1990. — 287 с.
118. *Косевич А.М., Иванов Б.А., Ковалёв А.С.* Нелинейные волны намагниченности. Динамические и топологические солитоны. — Киев: Наукова думка, 1988. — 189 с.
119. *Ребби К.* Солитоны // УФН. 1980. Т. 130, вып. 2. С. 329.
120. *Mikeska H.-J., Steiner M.* // Adv. in Phys. 1991. P. 192.
121. *Roth S., Bleier H.* Solitons in polyacetylene // Adv. in Phys. 1987. V. 36, № 4. P. 385.
122. *Уизем Дж.* Линейные и нелинейные волны. — М.: Мир, 1977. — 624 с.
123. *Раджараман Р.* Солитоны и инстантоны в квантовой теории поля. — М.: Мир, 1985.
124. *Feinberg G.* // Phys. Rev. 1967. V. 159. P. 1089.
125. *Recati E.* // Rev. del Nuovo Cim. 1974. V. 4. Ser. 2, P. 209.
126. *Барашенков В.С.* // УФН. 1974. Т. 114. С. 133.
127. *Крюков П.Г., Летохов В.С.* // УФН. 1969. Т. 99. С. 169.
128. *Ораевский А.Н.* // Изв. Вузов, Прикладная нелинейная динамика. 1996. Т. 4. С. 3.
129. Солитоны в действии / Под ред. К. Лангрена, Э. Скотта. — М.: Мир, 1981. — 312 с.
130. *Шен И.Р.* Принципы нелинейной оптики. — М.: Наука, 1989. — 560 с.
131. *Ахманов С.А., Выслоух В.А., Чиркин А.С.* Оптика фемтосекундных лазерных импульсов. — М.: Наука, 1988. — 310 с.
132. *Агравал Г.П.* Нелинейная волоконная оптика. — М.: Мир, 1996. — 323 с.
133. *Бучельников В.Д., Васильев А.Н.* // УФН. 1992. Т. 162, № 3. С. 89.
134. *Васильев А.Н., Гайдуков Ю.П.* // УФН. 1983. Т. 141, № 3. С. 431.
135. *Константинов О.В., Перель В.И.* // ЖЭТФ. 1960. Т. 38. С. 161.
136. *Максфелд Б.* // УФН. 1971. Т. 103, вып. 2.
137. *Kaner E.A., Skobov V.G.* // Adv. Phys. 1968. V. 17. P. 605.
138. Поверхностные поляритоны / Под ред. В.М. Аграновича, Д.Л. Миллса. — М.: Наука, 1985. — 346 с.
139. *Mills D.L., Burstein E.* // Repts. Progr. Phys. 1974. V. 37. P. 817.
140. *Keldysh L.V.* // Superlatt. and Microstr. 1988. V. 4. P. 637.
141. *Bonch-Bruevich A.M., Libenson M.N., Makin V.S., Trubaev V.V.* // Opt. Eng. 1992. V. 31. P. 718.
142. *Блинц Р., Жекш Б.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решётки. — М.: Мир, 1975. — 398 с.
143. Сегнетомагнитные вещества / Под ред. Ю.Н. Веневцева, В.Н. Любимова. — М.: Наука, 1990. — 184 с.
144. *Веневцев Ю.Н., Гагулин В.В., Любимов В.Н.* Сегнетомагнетики. — М.: Наука, 1982. — 224 с.

145. *Барьяхтар В.Г., Чупис И.Е.* // ФТТ. 1968. Т. 10. С. 3547.
146. *Садовников Б.И., Харрасов М.Х., Абдуллин А.У.* // ВМУ, сер.3, физика, астрономия. 1995. Т. 36, № 4. С. 63.
147. *Савченко М.А.* // ФТТ. 1964. Т. 6, № 3. С. 864.
148. *Савченко М.А., Хабахпашев М.А.* // ФТТ. 1976. Т. 18, № 9. С. 2699.
149. *Каганов М.И., Пустырник Н.Б., Шалаева Т.И.* // УФН. 1997. Т. 167, № 2. С. 191.
150. *Белов К.П.* Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнетиках. — М.: Изд-во технико-теоретической лит., 1957. — 280 с.
151. *Кукушкин И.В., Тимофеев В.Б.* // ЖЭТФ. 1985. Т. 89, вып. 5(11). С. 1692.
152. *Пудалов В.М., Семенчинский С.Г.* // Поверхность, физ. хим. мех. 1984. № 4. С. 5.
153. *Гирвин С.* Квантовый эффект Холла. — М., Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. — 156 с.
154. Новости физики твёрдого тела // Вып. 12. Квантовый эффект Холла. — М.: Мир, 1986. — 232 с.
155. *Von Klitzing K.* The Quantum Hall Effect: Nobel Lecture. Stockholm, December 9 (1985) (см. перевод: *Клитцинг К.Ф.* Квантованный эффект Холла // УФН. Т. 150, № 1. С. 107–126).
156. *Андо Т., Фаулер А., Стерн Ф.* — Электронные свойства двумерных систем. — М.: Мир, 1982.
157. *Ezawa Z.F.* Quantum Hall Effects. — Singapore: World Scientific, 2000. — 302 pp.
158. Composite Fermions / Ed. by O. Heinonen. — Singapore: World Scientific, 1998. — 490 pp.
159. *Vasko F.T., Kuznetsov A.V.* Electronic States and Optical Transitions in Semiconductor Heterostructures. — Springer, 1999. — 400 pp.
160. *Рашба Э.И., Тимофеев В.Б.* // ФТП. 1986. Т. 20. № 6. С. 977.
161. *Кульбачинский В.А.* Двумерные, одномерные, нульмерные структуры и сверхрешётки. — М.: Изд-во МГУ, 1998. — 165 с.
162. Nobel lectures // Reviews of Modern Physics. 1999. V. 71, № 4. *Laughlin R.B.* Fractional quantization. P. 863–874; *Stormer H.* The Fractional Quantum Hall Effect. P. 875–889; *Tsui D.C.* Interplay of disorder and interaction in two-dimensional electron gas in intense magnetic fields. P. 890–895. См. перевод в УФН. *2000. Т. 170, № 3. (Нобелевские лекции по физике)* *Лафлин Р.Б.* Дробное квантование. С. 292–303; *Штермер Х.* Дробный квантовый эффект Холла. С. 304–319; *Цуи Д.* Соотношение беспорядка и взаимодействия в двумерном электронном газе, помещённом в сильное магнитное поле. С. 320–325.
163. *Нагаев Э.Л.* // ЖЭТФ. 1969. Т. 56. С. 1013.
164. Spin Dependent Transport in Magnetic Nanostructures, ed. by S. Maekawa and T. Shinjo, Taylor and Francis 2002. — 282 pp.
165. *Брандт Н.Б., Кульбачинский В.А., Лозовик Ю.Е. и др.* // ФТТ. 1989. Т. 31, № 3. С. 73.
166. *Брандт Н.Б., Кульбачинский В.А., Лукьянов Е.А. и др.* // Поверхность, физ. хим. мех. 1988. Т. 3, № 5. С. 79.

167. *Кульбачинский В.А., Лунин Р.А., Рогозин В.А. и др.* // ФТТ. 2003. Т. 45, № 4. С. 725.
168. *Kulbachinskii V.A., Lunin R.A., Rogozin V.A. et al.* // Physica E. 2003. V. 18. P. 116.
169. *Абдуллин А.У., Савченко М.А., Харрасов М.Х.* // ДАН. 1995. Т. 342, № 6. С. 753.
170. *Скобов В.Г., Канер Э.А.* // ЖЭТФ. 1964. Т. 46. С. 273.
171. Физическая акустика / Под ред. У. Мезона. Т. 4А. 1969.
172. *Белявский В.И., Копаев Ю.В., Павлов С.Т. и др.* // ФТТ. 1995. Т. 37, № 10. С. 3147.
173. *Миронова Г.А.* Конденсированное состояние вещества: от структурных единиц до живой материи. Т. 1. — М.: Изд-во физич. фак. МГУ, 2004. — 532 с.
174. *Savvvidis P.G., Baumberg J.J., Stevenson R.M. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 14. P. 1547.
175. *Zimmerman U., Keck K.* // Z. Phys. B. 1996. P. 555.
176. *Blonder G.E., Tinkham M., Klapwijk T.M.* // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. P. 4515.
177. *Kummer R., Gunsenheimer U., Nikolsky R.* // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 3992.
178. *Андреев А.Ф.* // ЖЭТФ. 1964. Т. 19. С. 1228.
179. *Mohr P.J., Taylor B.N.* // Rev. Mod. Phys. 2000. V. 72. P. 351.
180. Фундаментальные физические постоянные // УФН. 2003. Т. 173, № 3. С. 339.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

g-фактор 66

Ангармонизм колебаний 137
Анионы 451, 456
Антисолитоны 537
Античастицы 181, 182

Базис кристаллической структуры 81
Бивортексоны 604
Бионы 545
Биполяроны 407
Бифлуктуоны 492
Биэкситоны 385
Бозоны композитные 592, 599
Бризеры 545

Вакансионы 525
Вектор трансляций 80
Взаимодействие дисперсионное 71
— индукционное 70
— магнитоэлектрическое 608
— неупругое 239
— обменное 468
— ориентационное 69
— Рудемана–Киттеля–Касуи–Иосиды 343
— упругое 239
Взаимодействия Ван дер Ваальса 67
— ионные 67
Вихрь джозефсоновский 562
— магнитный топологический 454
— намагниченности делокализованный 550
— — локализованный 550
— топологический 546
Волна бегущая 92
— стоячая 91
Волновая функция свободного электрона 175
Волны капиллярные 169
— Лява 155
— поперечные 98
— продольные 98
— Рэлея 155
— спиновые 462, 475
— электромагнитные поверхностные 426
Вортексон 602

Геликон-фононы 615
Геликоны 613
Гибридизация d^2sp^3 45
— dsp^2 45
— dsp^3 45
— sp^2 44
— sp^3 44
— sp_z 44
Главное квантовое число 29
Голстоуны 460

Димеризация 442
Диэлектрик экситонный 379
Длина когерентности 305
— магнитная 384, 594
— свободного пробега средняя 241
Домены в ферромагнетиках 553
Дырки в полупроводниках 357

Единицы Дебая 62

Жидкость квантовая спиновая 454
— электронно-дырочная 388

Закон Дебая 149
— дисперсии 87

— Дюлонга–Пти 149
— Ома 245
Заряд топологический 459, 547
— — отрицательный 549
— — положительный 549
Зоны Бриллюэна 96, 191
— — повторяющиеся 219
— — расширенные 219
— энергетические 206

Инстантоны 571
Интеграл кулоновский 470
— обменный 470
Истощение бозе-эйнштейновского конденсата 27

Капли ферронные 521
— электронно-дырочные 388
Квазиимпульс 87, 190
Квазичастицы 13, 86
— гибридные 583
— композитные 583
Квант магнитного потока 297, 561, 595
Квантовое число азимутальное 29
— — магнитное 30
— — орбитальное 29
— — спиновое 66
Колебания нулевые 90
— оптические 123
Комплексы экситон-примесные 393
Конденсированное состояние вещества 19
Кондо-решётки немагнитные 350
Кондо-системы немагнитные 349
Константа электрон-фононного взаимодействия 313, 397
Коэффициент трения электронный 410
Краудионы 532
Кристаллы ионные 76
— квантовые 529
— ковалентные 77
— молекулярные 76
— с комбинированными типами связей 76
Критерий сверхтекучести Ландау 166
Куперовская пара 305

Лиганды 61

Магнетон Бора 66
— ядерный 23, 66
Магнон-поляритоны 584
Магнон-фононы 610
Магноны 462, 487
Максоны 162
Масса циклотронная 275, 278, 280, 384
— электрона зонная 498
— эффективная квазиосциллятора 510
— — квазичастицы 88, 236
— — магнитного флуктуона 518
— — плотности состояний 256
— — — — для двумерной системы 258
— — продольная 290
— — спиновая 291
— — ферромагнонов 484
— — ферронов 519
— — флуктуонов 500
Металлы 78
Метод валентных связей 53
— молекулярных орбиталей 53
— Харрисона 213
Микроскоп на поверхностных плазмонах 433
Минусоны 319
Момент атома магнитный 464
— — — орбитальный 465
— — — спиновый 465
— — механический 464
— дипольный молекулы 62
— магнитный орбитальный 464
— — собственный 66
— — спиновый 464

Нити квантовые 376

Окружность Харрисона 215
Орбитали δ 51
— атомные 32
Орбиталь π 49

— σ 49
— гибридная 39
— молекулярная 46
— несвязывающая 59
— разрыхляющая 47
— связывающая 47
Оси лёгкого намагничивания 551
Особенности ван Хова 114, 262
Отражение андреевское 339

Пары электронов неподелённые 64
Переход Пайерлса 442
Период трансляций 81
Плазмон-поляритоны 584
Плазмоны 408
— звуковые 421
— поверхностные 425, 426
— — цилиндрические 430
Плотность состояний для двумерной системы 257
— — зонная 262
— — спектральная 254
— спектральная фононов 105
Плюсоны 319
Поверхности конгруэнтные 382
Поверхность Ферми 203
— — алюминия 226
— — свинца 229
Подвижность фазонов 524
— флуктуона 499
Показатель преломления 411
Поле синус-Гордона 564
Поля Янга–Миллса 570
Поляритоны 584
Поляроны 396
— большого радиуса 402
— малого радиуса 400
Постоянная тонкой структуры 467
Потенциал Леннарда–Джонса 72
— термодинамический раствора 494
— эффективный 206
Правило Хунда второе 37
— — первое 37
Приближение адиабатическое 188
— квазиклассическое 286
— одноэлектронное 35
Принцип неопределённости Гейзенберга 20
Проницаемость диэлектрическая 411

Радиус Бора 30
— Ван дер Ваальса 72
— окружности Харрисона 217
— сферы Харрисона 215
— экранирования Дебая 418, 423
Распределение Бозе–Эйнштейна 26
Распределении Ферми–Дирака 26
Рассеяние, процессы нормальные 141
— , — переброса 141
Расщепление уровней орбитальное 287
— — спиновое 287
Резонанс Абрикосова–Сула 345, 348
Решётка Браве 80
— обратная 84
— примитивная 81
Решётки с комбинированными типами связи 78
Рипплоны 167
Ротоны 161

Сверхтекучее состояние 158
Связи валентные резонирующие 444
Связь водородная 73
Сегнетомагнетики 607
Сегнетомагноны 607
Семионы 456, 458
Сингония гексагональная 81
— кубическая 81
— моноклинная 81
— ромбическая 81
— тетрагональная 81
— триклинная 81
Система с тяжёлыми фермионами 342
Скорость групповая 93, 95
— критическая 166
— сверхтекучей компоненты 165
Соединения комплексные 59
Солитон магнитный 559
Солитоны 443, 534
— двумерные 534
— магнитные 546
— — в ферромагнетике 553

— одномерные 534
— оптические 573
— трёхмерные 534
— Френкеля–Конторовой 537
Сопротивление тепловое 151, 265
Состояние вещества бесщелевое 380
— электрона квазиосцилляторное 507, 508
— — ферронное 507
— — феррон-поляронное 513
Состояния экситон-поляритонные 591
Спектральная плотность ферромагнонов 481
Спин 66
Спиноны 437, 439, 446, 452, 459
Спин-полярон 503
Сродство к электрону 39
Стекло спиновое 344
Структурные единицы 22
Сфера Харрисона 215, 230

Тахионы 577, 582
Температура бозе-конденсации 159
— Дебая 120
— Кондо 345
Тензор обратных эффективных масс 237
— проводимости 246
— удельного сопротивления 246
Теорема Блоха 190
Теория сверхпроводимости БКШ 308
Теплоёмкость антимферромагнонов 489
— , интерполяционная формула 149
— магнонная 486
— электронная 264, 265, 330
Теплопроводность фононная 151, 265
— электронная 265
Ток сверхпроводящий 333
Тритоны 546

Удвоение периода решётки *см.* димеризация 442
Уравнение синус-Гордона 565
— Ферелла–Прейнджа 561
— Шрёдингера 28
Уровни Ландау 291, 292
Условие Вульфа–Брегга 95

Фаза димерная 452
Фазоны 522
Фактор заполнения 595
Ферми-жидкость 178
Фермионы композитные 592, 599
— тяжёлые 342
Ферромагноны 479
Ферроны 510, 514
Флуксоны 559, 562
Флуктуоны 491, 492
— магнитные *см.* ферроны 514
Фокусоны 532
Фонон-поляритоны 584
Фононы 92
— акустические 95
— квазилокальные 133, 137
— локальные 133
— оптические 123
— поверхностные 93, 154, 156
Формула Дебая интерполяционная 148
— Лифшица 250
Фрустрации 454

Холон 439
Холоны 437, 446, 447, 450, 452, 459

Цилиндры Ландау 294

Частицы 181
Частота дебаевская 121
— плазменная 409
— собственная связанных электронов 415
— циклотронная 594
Число координационное 83

Экситон-поляритоны 584, 589, 592
Экситон-поляроны 617, 618
Экситоны 365
— большого радиуса 365
— Ванье–Мотта 365, 367

— малого радиуса 365
— непрямые 368
— прямые 368
— Френкеля 365
Электроны фермиевские 178
Электроотрицательность 63
Элементарная ячейка 81
Энергия нулевых колебаний 90
— связи квазичастиц в паре 317
— — пары 307
— — средняя в куперовской паре 311
— Ферми 26, 177
Эффект де Гааза—ван Альфена 301
— Зеемана 383
— Кондо 344
— Холла дробный квантовый 598
— Шубникова—де Гааза 301

Ямы квантовые 375
Ячейка Вигнера–Зейтца 83

Научное издание

БРАНДТ Николай Борисович
КУЛЬБАЧИНСКИЙ Владимир Анатольевич

КВАЗИЧАСТИЦЫ В ФИЗИКЕ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Редактор *О.В. Салецкая*
Оригинал-макет: *В.В. Худяков*
Оформление переплета: *А.Ю. Алехина*

ЛР №071930 от 06.07.99. Подписано в печать 06.03.07.
Формат 60×90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 39,5. Уч.-изд. л. 43,0. Тираж 1500 экз. Заказ № 469

Издательская фирма «Физико-математическая литература»
МАИК «Наука/Интерпериодика»
117997, Москва, ул. Профсоюзная, 90
E-mail: fizmat@maik.ru, fmlsale@maik.ru;
http://www.fml.ru

Отпечатано с готовых диапозитивов
в ООО «Чебоксарская типография № 1»
428019, г. Чебоксары, пр. И. Яковлева, 15

ISBN 978-5-9221-0813-3

Брандт Николай Борисович - доктор физико-математических наук, заведующий отделением физики твердого тела физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, заслуженный профессор МГУ, лауреат Государственных премий СССР и РФ, Ломоносовских премий МГУ, премии им. Н.Д. Папалекси и золотой медали им. П.Л. Лебедева. Действительный член нескольких академий и член редколлегий многих журналов, автор более 500 научных работ, 8 учебников и монографий, двух крупных научных открытий и 30 изобретений, заслуженный деятель науки РФ, основатель крупной научной школы РФ.

Кульбачинский Владимир Анатольевич - доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Член Международного термоэлектрического общества. Награжден медалью и дипломом Кембриджа «За достижения в физике в 20 веке». Неоднократный лауреат грантов Москвы в области наук и технологий в сфере образования. Автор монографии, ряда изобретений и более 250 статей в ведущих научных журналах.

интернет-магазин
OZON.ru
18396134