

Министерство образования Республики Беларусь  
Учреждение образования  
«Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники»

Кафедра физики

**Н.Т. Квасов**

***ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ***

Учебно-методическое пособие

для лекционных, практических и лабораторных занятий  
для студентов всех специальностей и форм обучения БГУИР

Минск 2003

УДК 530.145(075.8)

ББК 22.314 я 73

К 32

Р е ц е н з е н т :

декан физического факультета БГУ, заведующий кафедрой физики  
твёрдого тела, д-р физ.-мат. наук, профессор В.М. Анищик

**Квасов Н.Т.**

К 32 Физика конденсированного состояния: Учебно-метод. пособие для лекционных, практических и лабораторных занятий для студентов всех специальностей и форм обучения БГУИР / Н.Т. Квасов. – Мн.: БГУИР, 2003. – 80 с.: ил.

ISBN 985-444-498-8.

В учебно-методическом пособии изложены основы современной физики твёрдого тела. Системно представлены наиболее известные в теории потенциалы парного взаимодействия и методика определения по ним макроскопических физических характеристик кристаллов (упругие и тепловые свойства, динамика решетки). С позиций классической, квантовой и статистической физики рассмотрены явления теплопроводности и электрической проводимости твёрдых тел. Кратко изложены основы физики реальных кристаллов.

УДК 530.145(075.8)

ББК 22.314 я 73

ISBN 985-444-498-8

© Квасов Н.Т., 2003

© БГУИР, 2003

## ВВЕДЕНИЕ

«Если в результате какой-то мировой катастрофы все накопленные научные знания оказались бы уничтоженными и к грядущим поколениям живых существ перешла бы только одна фраза, то какое утверждение, составленное из наименьшего количества слов, принесло бы наибольшую информацию? Я считаю, что это – атомная гипотеза (можно назвать ее не гипотезой, а фактом, но это ничего не меняет):

**ВСЕ ТЕЛА СОСТОЯТ ИЗ АТОМОВ – МАЛЕНЬКИХ ТЕЛЕЦ, КОТОРЫЕ НАХОДЯТСЯ В БЕСПРЕРЫВНОМ ДВИЖЕНИИ И ПРИТЯГИВАЮТСЯ НА НЕБОЛЬШИХ РАССТОЯНИЯХ, НО ОТТАЛКИВАЮТСЯ, ЕСЛИ ОДНО ИЗ НИХ ПЛОТНЕЕ ПРИЖАТЬ К ДРУГОМУ.**

В одной этой фразе, как вы убедитесь, содержится невероятное количество информации о мире, стоит лишь приложить к ней немного воображения и чуть соображения» (Р. Фейнман).

Настоящая работа – небольшая иллюстрация того, как «немного воображения и чуть соображения» ученых привели к созданию теории твердого тела, базирующейся на законах взаимодействия движущихся атомов, и как взаимодействующие атомы с их специфическими характеристиками образуют физические свойства конденсированного состояния. Она рекомендуется студентам технических университетов, и в первую очередь студентам БГУИР, где физика является базовой дисциплиной. Особое внимание уделяется главной задаче теории твердого тела: специфику поведения взаимодействующих атомов связать с макроскопическими свойствами твердых тел (упругие, электрические, магнитные, оптические).

Как происходит объединение отдельных атомов в кристаллическую систему? Кристаллизация – это фазовый переход, сопровождающийся выделением тепла и происходящий в среде, где ее термодинамические характеристики перешли критические значения (например, пересыщенный раствор или переохлажденный расплав).

Процесс кристаллизации осуществляется путем нахождения атомом энергетически выгодного места в результате большого числа ( $10^{12} - 10^{13}$  в секунду) подходов. При этом потенциальная энергия системы оказывается минимальной. Центрами кристаллизации являются зародыши, на которых при указанных условиях начинается рост кристалла. При соответствующих режимах роста грани кристалла перемещаются в направлении своих нормалей. При таком объединении атомов в связанную систему в зависимости от потенциальной энергии взаимодействия в природе реализуется 230 кристаллографических модификаций, каждая из которых имеет свою группу симметрии. Кроме того, закономерности взаимодействия атомов в твердом теле лежат в основе классификации кристаллов на ионные, ковалентные, металлические и молекулярные.

# 1. ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ И ТИПЫ СВЯЗЕЙ В КРИСТАЛЛАХ

Степень минимизации потенциальной полной энергии кристалла определяется видом потенциала парного взаимодействия  $U_{ij}$  между соседними  $i$ -м и  $j$ -м атомами, который в свою очередь зависит от строения электронных оболочек данных атомов. При взаимодействии двух РАЗЛИЧНЫХ атомов максимальная плотность электронного облака ( $e|\psi|^2 = \max$ , где  $\psi$  – волновая функция) формируется вблизи одного из атомов с бóльшим числом электронов на внешней оболочке. В системе двух взаимодействующих атомов такой атом становится отрицательным ионом, в то время как другой – положительным. Такой тип связи называется ионным. Для описания свойств ионных кристаллов Г. Ми в 1907 г. впервые предложил следующее выражение для  $U_{ij}$ :

$$U(r_{ij}) = -\frac{A_1}{r_{ij}^m} + \frac{B_1}{r_{ij}^n}, \quad (1)$$

где  $A_1$  и  $B_1$  – положительные величины;  $r_{ij}$  – расстояние между  $i$ -м и  $j$ -м соседними атомами.

В формуле (1) первое слагаемое характеризует притяжение, а второе – отталкивание. Для случая взаимодействия, например, атомов Na и Cl,  $A_1 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ ,  $m = 1$ ,  $n = 10$ .

Очевидно, что для других случаев максимум величины  $e|\psi|^2$  может в принципе локализоваться в произвольной точке пространства между взаимодействующими атомами, что приводит к образованию того или иного вида связи. Так, например, при взаимодействии ОДИНАКОВЫХ атомов (кристаллы кремния, германия и многие другие) связь осуществляется посредством обмена валентными электронами с противоположно направленными спинами. Это так называемая ковалентная связь, обладающая наибольшей прочностью (алмаз). Следует отметить, что способность к образованию ковалентной связи обусловлена наличием неспаренного электрона, находящегося вне замкнутых оболочек.

Кратко рассмотрим случай образования связанного состояния двух атомов водорода (молекула водорода). Для системы двух взаимодействующих атомов запишем стационарное уравнение Шрёдингера:

$$\hat{H}\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (2)$$

где оператор Гамильтона  $\hat{H}$  имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{12}}, \quad (3)$$

где  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ;  $h$  – постоянная Планка;  $r_{a1}$  – расстояние от ядра первого атома до первого электрона;  $r_{b2}$  – расстояние от ядра второго атома до второго электрона;  $r_{a2}$  – расстояние от ядра первого атома до второго электрона;  $r_{b1}$  – расстояние от ядра второго атома до первого электрона;  $r_{12}$  – расстояние между электронами ( $E \xrightarrow{R \rightarrow \infty} 2E_o$ ,  $E_o$  – энергия атома водорода в основном состоянии);  $\Delta$  – оператор Лапласа.

Волновую функцию молекулы водорода представим следующим образом:

$$\Phi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \varphi, \quad (4)$$

где  $\psi_1$  и  $\psi_2$  – волновые функции невзаимодействующих атомов, взятые в качестве нулевого приближения;  $\varphi$  – добавка к нулевому приближению.

Решение уравнения Шрёдингера  $\Phi$  может быть как симметричным  $\Phi_s$  ( $\Phi_s(\vec{r}) = \Phi_s(-\vec{r})$ ), так и антисимметричным ( $\Phi_a(\vec{r}) = -\Phi_a(-\vec{r})$ ). Состояние системы, описываемое функцией  $\Phi_a$ , есть состояние с параллельными спинами электронов, и, как показывает анализ, оно неустойчиво. Это связано с тем, что координатная часть волновой функции такого (триплетного) состояния обращается в нуль в плоскости, перпендикулярной линии, соединяющей ядра и проходящей по середине между ними.

Состояние системы, описываемое функцией  $\Phi_s$  (синглетное состояние), характеризуется антипараллельной ориентацией спинов электронов, и при этом образуется устойчивая молекула  $H_2$ . Координатная часть волновой функции  $\Phi_s$  в вышеупомянутой плоскости имеет максимальное значение, и положительно заряженные ядра притягиваются к области отрицательного заряда, образуя стабильную конфигурацию.

Энергия такого состояния  $W_s$  имеет следующий вид:

$$W_s = 2E_o + \left(\frac{e^2}{R} + K_o\right) + A_o - S_o^2 \frac{K_o + A_o}{1 + S_o^2}, \quad (5)$$

где  $K_o$  – средняя энергия электростатического взаимодействия атомов;  $0 \leq S_o \leq 1$ ,  $A_o$  – обменная энергия, являющаяся следствием принципиальной неразличимости (тождественности) электронов и обменом их положениями в различных атомах. Классического аналога обменная энергия не имеет;

$$A_o = e^2 \int \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}}\right) \psi_a(r_{a1}) \psi_b(r_{b2}) \psi_a(r_{a2}) \psi_b(r_{b1}) \times \\ \times dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2. \quad (6)$$

Тем не менее можно утверждать, что в конечном итоге силы, скрепляющие молекулу, представляют собой не что иное, как классические электростатические силы (теорема Хеллманна—Фейнмана). Суть этой теоремы состоит в том, что если рассчитать распределение электронов в молекуле (фактически определить волновую функцию, квадрат модуля которой определяет плотность заряда  $e|\psi|^2$ ), то вычисление силы взаимодействия атомных ядер представляет собой чисто классическую задачу. Естественно, что распределение электронов в пространстве может быть осуществлено только с позиций квантовой механики. Но если распределение электрического заряда известно из волновой функции электронов, то оставшаяся часть задачи является чисто классической. К сказанному о ковалентной связи следует добавить, что ковалентные силы быстро (экспоненциально) убывают в зависимости от расстояния, что обеспечивает свойства насыщенности. Это является следствием экспоненциального вида волновой функции основного состояния атома водорода, входящей в формулу (6).

Перемещение максимума электронной плотности из центра молекулы к одному из атомов (при комбинировании различными атомами) означает переход к ионной связи, которая является предельным случаем ковалентной. В некоторых кристаллах возможен также обмен электронами любой пары атомов (необязательно соседних). При этом электроны становятся принадлежащими всем ионам решетки одновременно и ионный остов оказывается погруженным в континуум электронного газа. Такая связь называется металлической.

Чем обусловлено отталкивание атомов при их сближении? При малом отклонении атома от положения равновесия  $\Delta r = r - a$  с достаточной степенью точности можно записать выражение для действующей на него силы  $F$ :

$$F = -K_1 \Delta r + K_2 \Delta r^2, \quad (7)$$

где  $K_1 = \left. \frac{d^2 U}{dr^2} \right|_{r=a}$ ,  $K_2 = -\frac{1}{2} \left. \frac{d^3 U}{dr^3} \right|_{r=a}$ .

Силы отталкивания, возникающие при сближении атомов или молекул в кристаллах (при этом происходит взаимопроникновение электронных оболочек), обусловлены в основном резким увеличением кинетической энергии  $\Delta E_k$  электронов, что связано с принципом неопределенности Гейзенберга. В системе объединяющихся электронов большую роль в этом отношении начинает играть также принцип Паули:

$$\Delta E_k = \beta_0 [(n_1 + n_2)^{5/3} - n_1^{5/3} - n_2^{5/3}], \quad (8)$$

где  $\beta_0 = \frac{\hbar^2}{10 m} (243\pi^4)^{1/3}$ ;  $m$  — масса электрона;  $n_1$ ,  $n_2$  — плотности электронов свободных первого и второго атомов.

Отталкивание обусловлено также взаимодействием сближающихся ядер. В самом общем виде потенциальная энергия отталкивания имеет вид

$$\tilde{A}e^{-r/r_s}, \quad (9)$$

где  $\tilde{A}$  и  $r_s$  – положительные постоянные величины.

Обобщая вышеприведенные рассуждения, можно сказать, что все кристаллы должны иметь смешанные связи (например, 60% ковалентной связи, 25% – металлической и 15% – ионной). В ионно-ковалентных кристаллах, например, степень ионности  $S_i$  или степень ковалентности  $S_c = 1 - S_i$  определяется по разности электроотрицательности  $\varphi^s$  атомов (это способность атома в соединении к притяжению электронов). Для двух атомов в молекуле можно записать

$$\varphi_1^s - \varphi_2^s = 0,208[D_{12} - \frac{1}{2}(D_{11} + D_{22})]^{1/2}, \quad (10)$$

где  $D_{11}$  – энергия диссоциации молекулы, состоящей из атомов сорта 1;  $D_{22}$  – то же для атомов сорта 2;  $D_{12}$  – энергия диссоциации молекулы, состоящей из атомов сорта 1 и 2.

Степень ионности связей определяется в этом случае как

$$S_i = 1 - e^{-\frac{(\varphi_1^s - \varphi_2^s)^2}{4}}, \quad (11)$$

где  $(\varphi_1^s - \varphi_2^s)$  измеряется в электрон-вольтах.

При другом подходе предполагается, что у полупроводниковых кристаллов ширина запрещенной зоны состоит из гомополярной  $E_h$  и гетерополярной  $E_c$  частей. Причем величина  $E_h$  характеризует ковалентную связь, а  $E_c$  – ионную. Полная ширина зоны  $E_g$  определяется формулой

$$E_g^2 = E_h^2 + E_c^2. \quad (12)$$

Тогда соответствующие величины, характеризующие ковалентность и ионность связей в кристаллах, определяются следующим образом:

$$S_c = \frac{E_h^2}{E_g^2}, \quad S_i = \frac{E_c^2}{E_g^2}. \quad (13)$$

Для более точного описания свойств кристаллов необходимо кроме ковалентной и ионной связей учитывать также и металлическую. Металлическая связь (точнее, ее степень  $S_m$ ) может быть оценена из формулы

$$S_m = \frac{V_m}{(V_h^2 + V_c^2)^{1/2}}, \quad (14)$$

где  $V_m$  – энергия металлической связи;  $V_h$  – энергия ковалентной связи;  $V_c$  – энергия гетерополярной связи.

Для анализа «тонкой» структуры связей вводится параметр полярности связи:

$$v_p = \frac{V_c}{(V_h^2 + V_c^2)^{1/2}} \quad (15)$$

При этом ковалентность связи  $S_c$  определяется формулой

$$S_c = \frac{V_h}{(V_h^2 + V_c^2)^{1/2}} = (1 - v_p^2)^{1/2}. \quad (16)$$

Между  $S_i$  и  $v_p$  имеется следующая зависимость:

$$S_i = 1 - (1 - v_p^2)^{1/2}. \quad (17)$$

Определение процентного соотношения различных связей в кристалле является весьма сложной задачей, которая до настоящего времени полностью не решена. Вышеприведенные соотношения (7)–(16) описывают лишь небольшую совокупность полупроводниковых кристаллов.

Существуют также кристаллы с молекулярной связью, в основе которой лежит взаимодействие Ван-дер-Ваальса (так называемые дисперсионные силы). Потенциальную энергию ван-дер-ваальсовского взаимодействия двух атомов (1 и 2), находящихся на расстоянии  $r$  друг от друга, можно выразить следующей формулой:

$$W_{12}(r) = -\frac{W^o}{r^6}, \quad (18)$$

где  $W_{12}^o = \frac{1,5I_1I_2\alpha_1\alpha_2}{I_1 + I_2}$ ;  $I_1, I_2$  – потенциалы ионизации;  $\alpha_1, \alpha_2$  – поляризуемости атомов (молекул).

Эти силы, имеющие исключительно квантовую природу, действуют между атомами или молекулами, у которых отсутствуют как дипольные, так и более высшие электрические моменты. Появление этих сил связано с деформацией электронных оболочек за счет взаимного возбуждения колебаний электронов, что в свою очередь сопровождается понижением нулевой энергии атомов или молекул. Здесь взаимодействие осуществляется между возбужденными объектами и в итоге оказывается так, что основное энергетическое состояние уже связанной системы ниже суммы энергий основных состояний изолированных атомов или молекул.

К ван-дер-ваальсовским силам относятся также ориентационные силы, связанные с наличием у молекул или атомов постоянных дипольных моментов. Потенциальную энергию взаимодействия в этом случае можно записать следующим образом:

$$W_{12}^d = -\frac{W_o^d}{r^6}, \quad (19)$$



где  $W_o^d = \frac{p_e^4}{24\pi^2 \varepsilon_o^2 k_B T}$ ;  $p_e$  – дипольный момент;  $k_B$  – постоянная Больцмана;

$\varepsilon_o$  – электрическая постоянная;  $T$  – температура.

Если атомы (или молекулы) обладают высоким уровнем поляризуемости  $\alpha_p$ , то при сближении на одном из них индуцируется дипольный момент  $\vec{p}_i = \varepsilon_o \alpha_p \vec{E}$  ( $\vec{E}$  – напряженность электрического поля, создаваемая другой частицей (атомом или молекулой)). При этом возникают так называемые индукционные силы. Соответствующая потенциальная энергия взаимодействия определяется формулой

$$W_{12}^i = -\frac{W_o^i}{r^6}, \quad (20)$$

где  $W_o^i = \frac{\alpha_p p_i^2}{8\pi^2 \varepsilon_o^2}$ .

Индукционные силы иногда также относят к ван-дер-ваальсовским силам.

Для описания физических свойств различных кристаллов после Г. Ми было предложено большое количество других формул для потенциальной энергии парного взаимодействия атомов. Приведем наиболее известные выражения.

Борновский потенциал:

$$U(r_{ij}) = -\frac{z^2 e^2}{4\pi \varepsilon_o r_{ij}} + A_2 \frac{r_{ij}}{\rho_2^2}, \quad (21)$$

где  $z$  – эффективное зарядовое число;  $A_2$ ,  $\rho_2$  – соответственно константа взаимодействия и характерная длина взаимодействия.

Потенциал Леннарда—Джонса:

$$U(r_{ij}) = A_3 (B_3 r_{ij}^{-12} - r_{ij}^{-6}), \quad (22)$$

где  $A_3$  и  $B_3$  – физические постоянные, характеризующие взаимодействие.

Потенциал Морса:

$$U(r_{ij}) = -\frac{z^2 e^2}{r_{ij}} + \frac{z^2 e^2 \rho_3}{4\pi \varepsilon_o a^2} e^{-\left(\frac{r_{ij}-a}{\rho_3}\right)}, \quad (23)$$

где  $a$  – равновесное расстояние между атомами;  $\rho_3$  – характеристическая длина взаимодействия.

Потенциал Морзе:

$$U(r_{ij}) = D_o \left[ e^{-2\alpha_o (r_{ij}-a)} - 2e^{-\alpha_o (r_{ij}-a)} \right], \quad (24)$$

где  $\frac{1}{\alpha_o}$  – характеристическая длина взаимодействия;  $D_o$  – потенциальная энергия в точке минимума при  $r = a$ . Значения  $\alpha_o$ ,  $a$  и  $D_o$  для некоторых веществ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Элемент	$\alpha_o, \text{нм}^{-1}$	$a, \text{нм}$	$D_o, \text{эВ}$
Al	0,11646	0,3253	0,2703
Cu	0,13588	0,2866	0,3429
Ag	0,13690	0,3115	0,3323
Ni	0,14199	0,2780	0,4205
Pb	0,11836	0,3733	0,2348
Cr	0,15721	0,2754	0,4414
Fe	0,13885	0,2845	0,4174
Mo	0,15079	0,2976	0,8032
W	0,14116	0,3032	0,9906
K	0,04977	0,6369	0,05424
Na	0,05899	0,5336	0,06334
Rb	0,04298	0,7207	0,04644

Для алмазоподобных структур академик Н.Н. Сирота с сотрудниками предложили следующий потенциал парного взаимодействия:

$$U(r_{ij}) = \frac{1 + \beta_3 e^{-\gamma_1 r_{ij}} + \beta_4 r_{ij} e^{-\gamma_2 r_{ij}}}{r_{ij}}, \quad (25)$$

где  $\beta_3 = 5,0$ ;  $\beta_4 = 8,4$ ;  $\gamma_1 = 3,49$ ;  $\gamma_2 = 2,22$ .

Большую роль вид потенциала парного взаимодействия играет в методе молекулярной динамики, когда для определения физических свойств твердых тел формируется модельный кристаллит, состоящий из  $N$  взаимодействующих между собой атомов ( $N \sim 10^3$ ). Такая связанная система атомов описывается системой  $lN$  уравнений:

$$\frac{du_{ke}(t)}{dt} = v_{ke}(t), \quad (26)$$

$$m \frac{d^2 u_{ke}(t)}{dt^2} = F_{ke}(t), \quad (27)$$

где  $k=1, 2, 3, \dots, N$ ;  $l = 1, 2, 3$ ;  $u_{ke}$  – смещение.

Это уравнения движения вдоль  $l$ -й координатной оси для произвольного  $k$ -го атома модельного кристаллита. Сила  $F_{ke}(t)$  определяется из потенциальной энергии взаимодействия по известной процедуре. К уравнениям (26) и (27) добавляются еще граничные условия для поверхностных атомов

модельного кристаллита.

В результате такого подхода оказывается возможным в модельном эксперименте достаточно адекватно описывать структурные и фазовые изменения в объеме кристалла и на его поверхности при различных внешних энергетических воздействиях (температура, давление, радиация и др.). Силы, действующие на атом, определяются для конкретной кристаллической структуры из выражения для потенциальной энергии двух-, трех- и более частичного взаимодействия.

Парный потенциал Борна—Майера—Бора:

$$U(r_{ij}) = A_4 e^{-\frac{r_{ij}}{a}} + \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^2} e^{-\frac{r_{ij}}{a}}. \quad (28)$$

Парный потенциал Борна—Майера—Хуччина (Huggins):

$$U(r_{ij}) = A_5 e^{-\frac{r_{ij}}{\rho_5}} + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \operatorname{erf}\left(\frac{r_{ij}}{a}\right), \quad (29)$$

где  $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$ .

Потенциал Терсоффа:

$$U(r_{ij}) = \varphi(r_{ij}) \left[ A_6 e^{-\lambda_1 r_{ij}} - B_{ij} e^{-\lambda_2 r_{ij}} \right], \quad (30)$$

где  $\varphi(r_{ij})$  — функция обрезания потенциала;  $B_{ij} = B_0 e^{-\frac{\chi_{ij}}{b_1}}$ ;

$\chi_{ij} = \sum_{k \neq i, j} \left[ \frac{\omega(r_{ik})}{\omega(r_{ij})} \right]^n \left[ C + e^{-d \cos \Theta_{ijk}} \right]^{-1}$ ;  $\omega(r_{ij}) = \varphi(r_{ij}) e^{-\lambda_2 r_{ij}}$  — параметр, определяющий ковалентную связь;  $\chi_{ij}$  описывает вклад окружения в связь  $ij$ , а параметр  $b_1$  определяет, насколько быстро прочность связи убывает с увеличением расстояния между атомами  $i$  и  $j$ . Параметр  $n$  определяет степень сближения соседних атомов для образования ковалентной связи,  $\Theta_{ijk}$  характеризует угловую зависимость между связями  $ik$  и  $ij$ . При  $\lambda_1 = 2\lambda_2$  потенциал Терсоффа превращается в потенциал Морзе.

Потенциал Климовича—Нелаева определяет эффективное взаимодействие двух атомов в ковалентном кристалле и представляется как сумма энергии парного взаимодействия  $U(r_{ij})$  и ковалентной составляющей  $U_c$ :

$$U(r_{ij}) = \frac{z_1^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \left\{ 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \left[ \frac{v^0 q^2 \omega_0(q)}{4\pi z_1 e^2} \right]^2 \frac{\epsilon(q) - 1}{1 + [\epsilon(q) - 1][1 - f(q)]} \frac{\sin qr_{ij}}{q} dq \right\}, \quad (31)$$

$$U_c = \frac{ze^2}{2\epsilon_0} \sum_{k=1}^4 \left[ \frac{z_b(\tau_{jk})}{\left[ \frac{1}{2}\tau_{jk} + r_{ij} \right]} + \frac{z_b(\tau_{ik})}{\left[ \frac{1}{2}\tau_{ik} - r_{ij} \right]} \right] + \frac{e^2}{4\epsilon_0} \sum_{k,k'} \frac{z_b(\tau_{ik})z_b(\tau_{jk})}{\left[ \frac{1}{2}\tau_{ik'} - \frac{1}{2}\tau_{jk} - r_{ij} \right]}, \quad (32)$$

где  $r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$ ;  $\tau_{ik} = |\vec{r}_k - \vec{r}_i|$ ;  $z_1 = (1 + \alpha_f)$  — эффективная валентность;  $v^0$  — атомный объем;  $\omega_0(q)$  — форм-фактор псевдопотенциала ионного остова (Фурье-образ электронной плотности);  $\epsilon(q)$  — функция диэлектрического экранирования;  $f(q)$  — функция, определяющая обменно-корреляционные поправки.

Потенциал Стиллинджера—Вебера представляется в виде суммы вкладов одно-, двух-, трех- и т.д. частичных взаимодействий:

$$U = \sum_i U_1(i) + \sum_{i,j(i<j)} U_2(ij) + \sum_{i,j,k(i<j<k)} U_3(i,j,k) + \dots + \sum V_n(1,2,\dots,N). \quad (33)$$

Потенциал Циглера:

$$U(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \sum_{k=1}^4 c_k e^{-\frac{b_k r_{ij}}{a_0}}, \quad (34)$$

где  $c_k$ ,  $b_k$  — константы;  $a_0$  — длина экранирования.

В современной физике твердого тела также эффективно «работают» потенциалы Китинга, Кара—Паринелло, Бисваса—Хаманна, Хора—Дас—Сарма, Пирсона—Такаи—Гализиогла (Halisijglu)—Тиллера (РТНТ), Хейне—Абаренкова—Анималу.

## 2. СИММЕТРИЯ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Свойства симметрии кристаллического пространства должны приводить к существованию сохраняющихся физических величин. Так, например, для обычного пространства из его однородности следует закон сохранения импульса; закон сохранения энергии является следствием однородности времени; свойство изотропности пространства лежит в основе сохранения момента импульса.

В связи с этим рассмотрим подробно систему упорядоченно расположенных атомов как специфическое пространство, в котором протекают различные физические процессы (движение электронов, распространение электромагнитных и акустических волн, теплопередача и др.). Пусть  $V(\vec{r})$  является потенциальной энергией электрона в идеальном кристалле. При его смещении на вектор

$$\vec{a}_k = k_1\vec{a}_1 + k_2\vec{a}_2 + k_3\vec{a}_3, \quad (35)$$

(где  $\vec{a}_i$  – трансляционные векторы решетки;  $k_i$  – целые числа,  $i = 1, 2, 3$ ) должно соблюдаться условие

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{a}_k). \quad (36)$$

Из выражения (36) следует, что точка  $\vec{r} + \vec{a}_k$  физически эквивалентна точке  $\vec{r}$ . Очевидно, что это свойство кристалла является следствием периодического расположения атомов в решетке.

Формулу (35) можно рассматривать как множество векторов, определяющих узлы кристаллической решетки. На данном множестве в качестве бинарной операции «умножения» (см. определение группы) введем геометрическое сложение векторов  $\vec{a}_k$ . Очевидно, что любой новый вектор, полученный сложением двух других, принадлежит множеству (35). Элементом, обратным  $\vec{a}_k$ , является вектор  $(-\vec{a}_k)$ . Единичный элемент группы  $E = \vec{a}_0 = 0$ . Такая группа называется группой трансляции. Кроме трансляционной симметрии простые решетки обладают еще симметрией точечной группы. Точечная группа представляет собой возможную совокупность поворотов вокруг осей, имеющих общую точку пересечения, и отражений в плоскостях, содержащих эту точку и приводящих к самосовмещению тел. В качестве элементов симметрии следует указать также винтовую ось  $n$ -го порядка и плоскость зеркального скольжения.

Комбинация (или совмещение) трансляционной и точечной симметрии приводит к тому, что из множества решеток, обладающих точечной симметрией, трансляционная симметрия «выбирает» только семь видов (сингоний). Этим сингониям соответствуют 14 типов простых решеток, называемых решетками Браве. Более сложные решетки, которыми обладают большинство кристаллических веществ в конденсированном состоянии, имеют симметрию ниже, чем указанные решетки Браве. Такие решетки получают дополнительным заполнением элементарной ячейки простой решетки атомами. Очевидно, что группа, описывающая такую решетку, будет подгруппой сингонии простой решетки. Анализ показывает, что таких подгрупп будет 32, и они называются классами.

Следует отметить, что каждый класс представляет собой подгруппу нескольких сингоний. Введение дополнительных элементов симметрии (винтовые оси, плоскости зеркального скольжения) приводит к окончательному «расщеплению» классов на 230 пространственных групп (табл. 2).

Таблица 2

Сингонии	Решетки Браве	Классы	Полное число пространственных групп
Триклинная	Триклинная	2	2
Моноклинная	Простая моноклинная, двухгранецентрированная, моноклинная	3	13
Ромбическая или ортогональная	Простая ромбическая, двухгранецентрированная ромбическая, центрированная ромбическая, объемно центрированная ромбическая	3	59
Тетрагональная или квадратная	Простая тетрагональная, объемно центрированная тетрагональная	7	68
Ромбическая или тригональная	Тригональная	5	25
Гексагональная	Гексагональная	7	27
Кубическая	Простая кубическая, гранецентрированная кубическая, объемно центрированная кубическая	5	36
	14	32	230
Итого: 7			

Важной характеристикой кристаллов является координационное число  $n_k$ , определяющее количество ближайших соседей атома. Ниже приведены значения  $n_k$  для простых кристаллических структур:

- 4 – алмаз;
- 6 – простая кубическая;
- 8 – объемно центрированная кубическая;
- 12 – гранецентрированная кубическая;
- 12 – гексагональная с плотной упаковкой.

В результате фазовых переходов, происходящих при внешних воздействиях (например, при изменении температуры), координационное число может изменяться. С уменьшением  $n_k$  объем, приходящийся на один атом, увеличивает-

ся. Так, например, при нагревании железа выше  $900^{\circ}\text{C}$  оно из объемно центрированной структуры ( $\alpha - \text{Fe}$ ) переходит в гранецентрированную кубическую структуру ( $\gamma - \text{Fe}$ ). До точки перехода при нагревании имело место тепловое расширение, как и следует из теории, однако при достижении температуры перехода образец внезапно сжимается, что связано с перестройкой атомов, в конфигурацию с более плотной упаковкой.

Каждая элементарная ячейка характеризуется числом атомов  $n_a$ , входящих в нее. Величина  $n_a$  определяется количеством атомов, полностью находящихся внутри ячейки, и суммой частей атомов, расположенных в ее узлах и на гранях. Для некоторых структур значения  $n_a$  приведены ниже:

- 8 – алмаз;
- 4 – гранецентрированная кубическая;
- 2 – объемно центрированная кубическая;
- 2 – гексагональная с плотной упаковкой;
- 1 – простая кубическая.

Сложные кристаллы, состоящие из атомов различных элементов, характеризуются стехиометрическим соотношением компонент химического соединения. В твердых растворах одни узлы заняты атомами одного сорта, а другие – атомами другого. Эти вещества не являются химическими соединениями в точном смысле этого слова.

Симметрия кристалла оказывает существенное влияние на его физические свойства, причем симметрия физических свойств кристалла связана с его точечной группой симметрии. Симметрия какого-то физического свойства кристалла определяется симметрией тензорной поверхности, которая описывает это физическое свойство.

Как известно, тензор валентности  $s$  может быть определен полилинейной формой степени  $s$  как совокупность коэффициентов  $\alpha_{ijk\dots m}$ , имеющих  $s$  индексов и образующих соответствующую матрицу. Причем каждый индекс принимает три значения. Так, например, билинейную форму  $f = f(\vec{x}, \vec{y})$  можно записать в следующем виде:

$$f = \alpha_{ij} x_i y_j, \quad (37)$$

где коэффициенты  $\alpha_{ij}$  образуют квадратичную матрицу третьего порядка или матрицу билинейной формы  $M$ :

$$M = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix}. \quad (38)$$

Так как билинейная форма (37) является инвариантом при преобразовании базисов координат с матрицей косинусов  $\alpha_{i'i}$ , то элементы матрицы  $\alpha_{ij}$  преобразуются по закону

$$\alpha_{i'j'} = \alpha_{i'i} \alpha_{j'j} \alpha_{ij}. \quad (39)$$

Симметричным тензорам можно дать также геометрическую интерпретацию. Возьмем, к примеру, тензор с компонентами  $\alpha_{ij}$  и построим соответствующую ему билинейную форму  $\alpha_{ij} x_i x_j$ . Рассмотрим множество векторов  $\vec{\alpha}$ , выходящих из начала координат, концы которых лежат на поверхности, удовлетворяющей уравнению

$$\alpha_{ij} x_i x_j = 1. \quad (40)$$

Это уравнение описывает так называемую характеристическую поверхность тензора  $\alpha_{ij}$ . Как видно, для нашего конкретного случая – это поверхность второго порядка с центром симметрии в начале координат.

Для единичного тензора  $\delta_{ij}$  уравнение тензорной поверхности может быть записано следующим образом:

$$\delta_{ij} x_i x_j = 1. \quad (41)$$

Очевидно, что это уравнение тензорной поверхности единичного тензора представляет собой уравнение сферы единичного радиуса.

Можно определить также тензорную поверхность и для произвольного тензора, но описывать она будет только его симметричную часть.

Связь между симметрией кристалла и симметрией его физических свойств устанавливает принцип Неймана, который утверждает, что группа симметрии любого физического свойства кристалла будет включать в себя точечную группу симметрии кристаллической решетки. Определенные свойства симметрии могут быть приданы кристаллу с помощью внешнего воздействия. При этом у находящегося под воздействием кристалла будут те элементы симметрии, которые являются общими для кристалла без воздействия и воздействия в отсутствие кристалла. Это так называемый принцип Кюри.

## 2.1. Обратная решетка и элементы кристаллографии

Введем систему координат, оси которой  $\eta_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) направлены вдоль трансляционных векторов  $\vec{a}_i$ . В общем случае эта система координат косоугольная, хотя для определенных типов кристаллических решеток она может быть и прямоугольной. Разложим периодическую функцию (36) в ряд Фурье:

$$V(\vec{r}) = \sum_{m_1=-\infty}^{+\infty} \sum_{m_2=-\infty}^{+\infty} \sum_{m_3=-\infty}^{+\infty} V_{m_1, m_2, m_3} e^{i \sum m_i q_i \eta_i}, \quad (42)$$

где  $m_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ,  $q_i = \frac{2\pi}{a_i}$ .

В разложении (42) перейдем к прямоугольным координатам  $x_i$  ( $x_1 = x$ ,  $x_2 = y$ ,  $x_3 = z$ );  $\eta_i = \gamma_{ij} x_j$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ). Здесь  $\gamma_{ij}$  – компоненты матрицы перехода. Тогда (42) переписывается следующим образом:



$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{b}} V_{\vec{b}} e^{i\vec{b}\vec{r}}, \quad (43)$$

где  $\vec{b} = \{b_1, b_2, b_3\}$ ,  $\vec{r} = \{x_1, x_2, x_3\}$ . Компоненты вектора  $\vec{b}$  определяются значениями  $m_i$ ,  $\gamma_{ij}$  и  $a_i$ .

Из условия периодичности следует, что:

$$\sum_{\vec{b}} V_{\vec{b}} e^{i\vec{b}\vec{r}} e^{i\vec{b}\vec{a}_k} = \sum_{\vec{b}} V_{\vec{b}} e^{i\vec{b}\vec{r}}. \quad (44)$$

Для выполнения этого соотношения необходимо, чтобы  $e^{i\vec{b}\vec{a}_k}$  было равно 1:

$$e^{i\vec{b}\vec{a}_k} = 1. \quad (45)$$

Такое условие может быть выполнено только в том случае, если

$$\vec{b}\vec{a}_1 = 2\pi n_1, \quad \vec{b}\vec{a}_2 = 2\pi n_2, \quad \vec{b}\vec{a}_3 = 2\pi n_3,$$

где  $n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ .

Разложим вектор  $\vec{b}$  по векторам  $\vec{c}_1$ ,  $\vec{c}_2$  и  $\vec{c}_3$  (где  $\vec{c}_1 = [\vec{a}_1 \times \vec{a}_2]$ ,  $\vec{c}_2 = [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]$ ,  $\vec{c}_3 = [\vec{a}_3 \times \vec{a}_1]$ ):

$$\vec{b} = u\vec{c}_1 + v\vec{c}_2 + \omega\vec{c}_3. \quad (46)$$

Множители  $u$ ,  $v$  и  $\omega$  определим из условия (45):

$$\begin{aligned} \vec{b}\vec{a}_1 &= u\vec{c}_1\vec{a}_1 + v\vec{c}_2\vec{a}_1 + \omega\vec{c}_3\vec{a}_1 = v\vec{c}_2\vec{a}_1, \\ \vec{b}\vec{a}_2 &= u\vec{c}_1\vec{a}_2 + v\vec{c}_2\vec{a}_2 + \omega\vec{c}_3\vec{a}_2 = \omega\vec{c}_3\vec{a}_2, \\ \vec{b}\vec{a}_3 &= u\vec{c}_1\vec{a}_3 + v\vec{c}_2\vec{a}_3 + \omega\vec{c}_3\vec{a}_3 = u\vec{c}_1\vec{a}_3. \end{aligned} \quad (47)$$

Все остальные слагаемые, содержащие два одинаковых вектора, равны нулю. Очевидно, что равенство (45) удовлетворяется при условии

$$\begin{aligned} v\vec{c}_2\vec{a}_1 &= 2\pi n_1, \\ \omega\vec{c}_3\vec{a}_2 &= 2\pi n_2, \\ u\vec{c}_1\vec{a}_3 &= 2\pi n_3, \end{aligned} \quad (48)$$

при этом  $\vec{c}_1\vec{a}_3 = \vec{c}_2\vec{a}_1 = \vec{c}_3\vec{a}_2 = v_0$ ;  $v_0$  – объем элементарной ячейки, построенной на векторах  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{a}_3$ .

Из (48) получим

$$u = \frac{2\pi}{v_0} n_3, \quad v = \frac{2\pi}{v_0} n_1, \quad \omega = \frac{2\pi}{v_0} n_2. \quad (49)$$

Подставим (49) в (46)

$$\vec{b} = n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3, \quad (50)$$

$$\text{где } \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{v_0} [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3], \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{v_0} [\vec{a}_3 \times \vec{a}_1], \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{v_0} [\vec{a}_1 \times \vec{a}_2]. \quad (51)$$

Определенный таким образом вектор  $\vec{b}$  называется трансляционным вектором обратной решетки, и он удовлетворяет следующему соотношению:

$$\vec{a}_i \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & i \neq j, \\ 2\pi & i = j. \end{cases} \quad (52)$$

Если теперь на векторах  $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$ ,  $\vec{b}_3$  построить параллелепипед, то мы получим элементарную ячейку обратной решетки, объем которой  $\vec{b}_1 [\vec{b}_2 \times \vec{b}_3]$  равен  $\frac{(2\pi)^3}{v_0}$  и имеет размерность  $m^{-3}$ .

Любая кристаллическая система характеризуется плоскостями и направлениями. Плоскость, проходящая через узлы кристаллической решетки, называется кристаллографической плоскостью. В произвольной системе координат (косоугольной, прямоугольной) уравнение плоскости имеет следующий вид:

$$\vec{p} \vec{r} = m, \quad (53)$$

где  $\vec{r}$  – радиус-вектор произвольной точки плоскости;  $\vec{p}$  – вектор, перпендикулярный плоскости;  $m$  – число.

Если проекции вектора  $\vec{p}(h, k, l)$  и число  $m$  имеют целочисленные значения, то уравнение (53) определяет бесчисленное множество целочисленных решений.

Пусть в уравнении (53)  $y = z = 0$ . Тогда  $x = \frac{m}{h}$  – координата точки, в которой плоскость пересекает ось  $x$ . Аналогично можно получить, что по осям  $y$  и  $z$  соответствующие плоскости отсекают отрезки  $\frac{m}{k}$  и  $\frac{m}{l}$ .

Если числа  $h$ ,  $k$  и  $l$  разделить на их общий наибольший делитель, то полученные числа (мы их опять обозначим  $h$ ,  $k$  и  $l$ ) полностью определяют направление (или ориентацию) плоскости и называются индексами Миллера кристаллической плоскости, пишутся в круглых скобках  $(hkl)$ . На рис. 1 приведены примеры плоскостей  $(100)$ ,  $(110)$  и  $(111)$ . Совокупность физически эквивалентных плоскостей обозначается символом  $\{hkl\}$ .

Вдоль данного конкретного направления в кристалле, проходящего через совокупность атомов, построим вектор  $\vec{A}$ , проекции которого на оси координат составляют  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ . Если величины  $\frac{A_1}{a_1}$ ,  $\frac{A_2}{a_2}$ ,  $\frac{A_3}{a_3}$  являются наименьшими из возможных целых чисел, то такое направление в кристалле обозна-

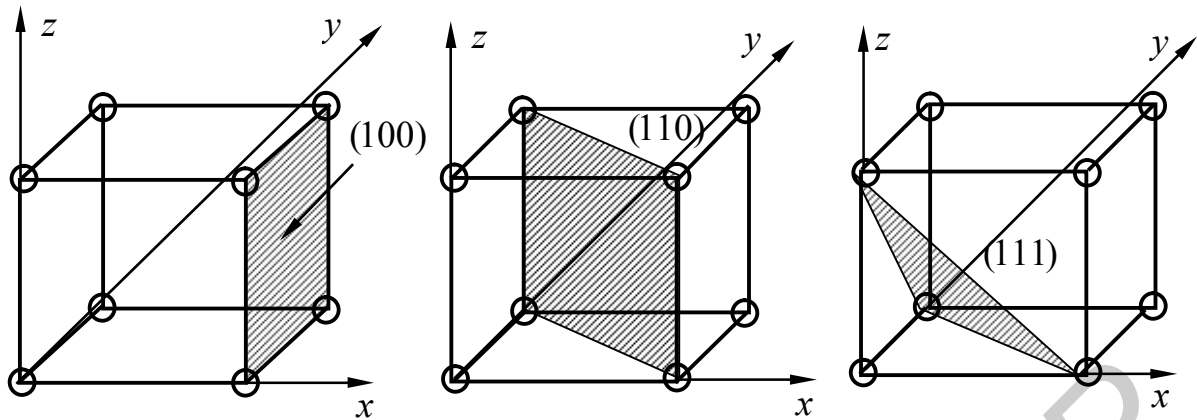


Рис.1

чается  $[m, n, l]$ , где  $m = \frac{A_1}{a_1}$ ;  $n = \frac{A_2}{a_2}$ ;  $l = \frac{A_3}{a_3}$ . Физически эквивалентные направления в кристалле обозначаются  $\langle mnl \rangle$ . Эти  $m$  не путать с  $m$  в формуле (53).

## 2.2. Описание движения электронов в кристаллическом пространстве

Как известно, физическая величина  $F$  сохраняется (или является интегралом движения), если она явно не зависит от времени и соответствующий ей оператор  $\hat{F}$  коммутирует с оператором Гамильтона  $\hat{H}$ :

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \left[ \hat{H}, \hat{F} \right] = \frac{1}{i\hbar} \left( \hat{F}\hat{H} - \hat{H}\hat{F} \right) = 0. \quad (54)$$

Так как движение электрона в кристалле происходит не в свободном пространстве, а в потенциальном поле решетки, то к обычному оператору импульса  $-i\hbar\vec{\nabla}$  должна быть некоторая добавка, которая будет стремиться к нулю при соответствующем стремлении к нулю внутрикристаллического поля  $V(\vec{r})$  (т.е. при переходе к обычному «пустому» пространству). Соответствующий анализ показывает, что оператор квазиимпульса  $\hat{P}$  может быть представлен в следующем виде:

$$\hat{P} = -i\hbar\vec{\nabla} + i\hbar[\vec{\nabla} \ln \varphi(\vec{r})], \quad (55)$$

где  $\varphi(\vec{r})$  – амплитуда волны Блоха ( $\psi(\vec{r}) = \varphi(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}$ ).

Функция  $\varphi(\vec{r})$  имеет период потенциального поля  $V(\vec{r})$ . Блоховская функция, как известно, является решением уравнения Шредингера для движения электрона в периодическом поле кристаллической решетки.

Квазиимпульс (55) как и обычный импульс может быть выражен через квазиволновой вектор  $\vec{k}$  (в дальнейшем для кристаллического пространства будем называть его просто волновым вектором)

$$\vec{P} = \hbar \vec{k}. \quad (56)$$

Для оператора Гамильтона  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$  ( $\hat{T}$  – оператор кинетической энергии) и оператора квазиимпульса  $\hat{P}$  можно получить

$$\hat{P} \hat{H} - \hat{H} \hat{P} = 0. \quad (57)$$

Из (57) и (54) следует, что

$$\frac{d\hat{P}}{dt} = 0. \quad (58)$$

Таким образом, квазиимпульс  $\vec{P}$  является сохраняющейся величиной. Если на периодическое поле  $V(\vec{r})$  решетки наложить некоторое дополнительное поле  $V_1(\vec{r})$ , которое не обладает свойством периодичности, то оператор Гамильтона запишется следующим образом:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_1. \quad (59)$$

В этом случае

$$\frac{d\hat{P}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \left( \hat{P} \hat{H} - \hat{H} \hat{P} \right) = -\vec{\nabla} V_1 = \vec{F}, \quad (60)$$

где  $\vec{F}$  – сила, действующая на электрон со стороны поля  $V_1$ .

Таким образом, при наличии неперiodического поля (определенным образом распределенные дефекты, деформированные участки, внешние воздействия, изменяющие структуру кристалла, и т.п.) импульс не сохраняется, а его изменение связано с действием поля  $V_1$ , обусловленного любым нарушением периодического поля кристалла.

Очевидно, что энергия электрона должна быть четной функцией квазиимпульса или в соответствии с (56) – волнового числа  $\vec{k}$ . Вид функции  $E(\vec{k})$  может быть найден по известной процедуре при решении уравнения Шредингера. Находясь в потенциальном ящике в кристаллической решетке с периодически меняющейся потенциальной энергией  $V(\vec{r})$ , электрон может иметь как максимальное, так и минимальное значение энергии. На зависимости  $E(\vec{k})$  имеется множество экстремальных точек, число которых определяется симметрией потенциальной энергии  $V(\vec{r})$ . Уравнение  $E(\vec{k}) = const$  определяет изоэнергетическую поверхность.

Рассмотрим поведение функции  $E(\vec{k})$  вблизи экстремальной точки  $\vec{k} = \vec{k}_0$ , разложив  $E(\vec{k})$  в ряд Тейлора:

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}_o) + \left. \frac{dE(\vec{k})}{d\vec{k}} \right|_{\vec{k}_o} (\vec{k} - \vec{k}_o) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 E(\vec{k})}{d\vec{k}^2} \right|_{\vec{k}_o} (\vec{k} - \vec{k}_o)^2 + \dots$$

В точке экстремума  $\left. \frac{dE(\vec{k})}{d\vec{k}} \right|_{\vec{k}_o} = 0$ , и поэтому

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}_o) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 E(\vec{k})}{d\vec{k}^2} \right|_{\vec{k}_o} (\vec{k} - \vec{k}_o)^2 + \dots \quad (61)$$

Компоненты вектора  $\frac{dE}{d\vec{k}}$  находятся как  $\frac{\partial E}{\partial k_x}$ ,  $\frac{\partial E}{\partial k_y}$ ,  $\frac{\partial E}{\partial k_z}$ . Компоненты тензора

$\frac{d^2 E}{d\vec{k}^2}$  определяются из выражений  $\frac{d}{d\vec{k}} \frac{\partial E}{\partial k_x}$ ,  $\frac{d}{d\vec{k}} \frac{\partial E}{\partial k_y}$ ,  $\frac{d}{d\vec{k}} \frac{\partial E}{\partial k_z}$  и представляют

девять элементов тензора второго ранга.

Перепишем (61) для квазиимпульса  $\vec{P}$ :

$$E(\vec{P}) = E(\vec{P}_o) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 E}{d\vec{P}^2} \right|_{\vec{P}_o} (\vec{P} - \vec{P}_o)^2 + \dots \quad (62)$$

Обозначим величину  $\frac{d^2 E}{d\vec{P}^2}$  через  $\frac{1}{m^*}$ , тогда формула (62) перепишется в следующем виде:

$$E(\vec{P}) = E_o + \frac{(\vec{P} - \vec{P}_o)^2}{2m^*}. \quad (63)$$

Формула (63) по форме аналогична выражению для кинетической энергии свободной частицы с импульсом  $(\vec{P} - \vec{P}_o)$  и массой  $m^*$ . Масса  $m^*$  называется эффективной массой и определяется тензором, обратным  $\frac{1}{m^*}$ , из условия:

$$(m^*) = \left( \frac{1}{m^*} \right)^{-1}, \quad (64)$$

$$\text{где } \left( \frac{1}{m^*} \right) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial P_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial P_x \partial P_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial P_x \partial P_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial P_y \partial P_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial P_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial P_y \partial P_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial P_z \partial P_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial P_z \partial P_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial P_z^2} \end{pmatrix}, \quad (65)$$

$i, j = 1, 2, 3$ .

Для простоты часто рассматривают диагональный тензор. К диагональному виду симметричную матрицу (65) можно привести путем ортогонального преобразования  $A = \alpha_{i' i}$  базиса системы координат  $\vec{e}_i$ :

$$\vec{e}_{i'} = \alpha_{i' i} \vec{e}_i, \quad (66)$$

где  $\vec{e}_{i'}$  – новый базис.

Тогда для диагональной матрицы  $(m^*)'$  можно записать

$$(m^*)' = A(m^*)A^{-1}. \quad (67)$$

Новый ортонормированный базис, в котором матрица  $(m^*)$  будет иметь диагональный вид, находится путем нормирования собственных векторов этой матрицы. Для нахождения ее собственных векторов матрицы составим характеристическое (или вековое) уравнение

$$\begin{vmatrix} m_{11}^* - \lambda & m_{12}^* & m_{13}^* \\ m_{21}^* & m_{22}^* - \lambda & m_{23}^* \\ m_{31}^* & m_{32}^* & m_{33}^* - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad (68)$$

где  $\lambda$  – собственные значения.

Из (68) следует:

$$\prod_{i=1}^3 (m_{ii}^* - \lambda) + B\lambda + C = 0, \quad (69)$$

где  $B = m_{23}^* m_{32}^* + m_{12}^* m_{21}^* + m_{13}^* m_{31}^*$ ,  $C = m_{12}^* m_{23}^* m_{31}^* - m_{11}^* m_{23}^* m_{32}^* - m_{12}^* m_{21}^* m_{33}^* + m_{13}^* m_{32}^* m_{21}^* - m_{13}^* m_{31}^* m_{22}^*$ .

Из решения (69) в общем случае получим собственные значения  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ . Запишем в пространстве квазиимпульсов систему уравнений, из которой определяются координаты  $P_i$  собственных векторов нашей задачи:

$$\begin{aligned} (m_{11}^* - \lambda)P_1 + m_{12}^* P_2 + m_{13}^* P_3 &= 0, \\ m_{21}^* P_1 + (m_{22}^* - \lambda)P_2 + m_{23}^* P_3 &= 0, \\ m_{31}^* P_1 + m_{32}^* P_2 + (m_{33}^* - \lambda)P_3 &= 0. \end{aligned} \quad (70)$$

Для волнового вектора  $\vec{k}$  система уравнений (70) переписется аналогично:

$$\begin{aligned} (m_{11}^* - \lambda)k_1 + m_{12}^* k_2 + m_{13}^* k_3 &= 0, \\ m_{21}^* k_1 + (m_{22}^* - \lambda)k_2 + m_{23}^* k_3 &= 0, \\ m_{31}^* k_1 + m_{32}^* k_2 + (m_{33}^* - \lambda)k_3 &= 0. \end{aligned} \quad (71)$$

В (71) вместо  $\lambda$  подставим величину  $\lambda_1$ . Решая систему уравнений (71) для этого случая, получим координаты собственного вектора  $\vec{x} = (x_1, x_2, x_3)$ . Соответствующий базисный вектор:

$$\vec{e}_1' = \frac{\vec{x}}{\sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2}}. \quad (72)$$

При подстановке в (71) значения  $\lambda_2$  аналогично получим собственный вектор  $\vec{y} = (y_1, y_2, y_3)$ . Соответствующий орт:

$$\vec{e}_2' = \frac{\vec{y}}{\sqrt{y_1^2 + y_2^2 + y_3^2}}. \quad (73)$$

По такой же процедуре, подставляя в (71) значение  $\lambda_3$ , определим собственный вектор  $\vec{z}$  и соответственно орт  $\vec{e}_3'$ :

$$\vec{e}_3' = \frac{\vec{z}}{\sqrt{z_1^2 + z_2^2 + z_3^2}}. \quad (74)$$

$\vec{e}_3'$  можно определить так же, как  $[\vec{e}_1' \times \vec{e}_2']$ .

Очевидно, что собственные векторы  $\vec{x}$ ,  $\vec{y}$ ,  $\vec{z}$  являются не чем иным, как волновыми векторами, удовлетворяющими уравнению на собственные функции (векторы) и собственные значения.

Для краткости обозначим:

$$\sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2} = \xi_1^{-1}, \quad \sqrt{y_1^2 + y_2^2 + y_3^2} = \xi_2^{-1}, \quad \sqrt{z_1^2 + z_2^2 + z_3^2} = \xi_3^{-1}.$$

Тогда матрицу ортогонального преобразования (66)  $A = (\alpha_{i'i})$  запишем следующим образом:

$$A = (\alpha_{i'i}) = \begin{pmatrix} \xi_1 x_1 & \xi_1 x_2 & \xi_1 x_3 \\ \xi_2 y_1 & \xi_2 y_2 & \xi_2 y_3 \\ \xi_3 z_1 & \xi_3 z_2 & \xi_3 z_3 \end{pmatrix}. \quad (75)$$

Подставляя (75) в (67) и произведя соответствующие операции перемножения матриц, получим

$$(m^*)' = \begin{pmatrix} m_1^* & 0 & 0 \\ 0 & m_2^* & 0 \\ 0 & 0 & m_3^* \end{pmatrix}. \quad (76)$$

Введение эффективной массы  $m^*$  позволяет пользоваться уравнениями для частицы, движущейся в свободном пространстве. Кристалл со всеми его элементами симметрии и спецификой потенциального поля  $V(\vec{r})$  «вбирает» в себя эффективная масса  $m^*$ .

Скорость движения  $\vec{v}$  электрона в кристалле можно определить как

$$\vec{v} = \frac{1}{m^*}(\vec{P} - \vec{P}_0). \quad (77)$$

Ускорение  $\vec{a}$  соответственно имеет вид

$$\vec{a} = \frac{1}{m^*} \vec{F}, \quad (78)$$

где  $\vec{F}$  определяется формулой (60).

Следует заметить, что эти выражения справедливы до тех пор, пока энергия квадратично зависит от квазиимпульса (63).

Еще раз следует подчеркнуть, что введение эффективной массы позволило описывать движение частиц в кристаллическом пространстве с помощью известных уравнений классической физики (77), (78) для свободной частицы, хотя сущность используемых здесь понятий носит квантово-механический характер.

### 2.3. Зоны Бриллюэна, ячейка Вигнера—Зейтца

Выше уже отмечалось, что движение электрона в кристалле описывается волновой функцией Блоха:

$$\psi(\vec{r}) = \varphi(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad (79)$$

которая представляет собой модулированную с периодом внутрикристаллического поля плоскую волну. Очевидно, что при трансляции на вектор  $\vec{a}_k$  волновая функция (79) не должна измениться, т.е.

$$\psi(\vec{r} + \vec{a}_k) = \psi(\vec{r}), \quad (80)$$

что свидетельствует об эквивалентности физического состояния в этих точках пространства. Из (80) следует, что

$$e^{i\vec{k}\vec{a}_k} = 1. \quad (81)$$

Сравнивая (81) и (45) и повторяя рассуждения о формировании обратной решетки, можно говорить о пространстве волнового вектора  $\vec{k}$ . Очевидно, что в этом пространстве состояния, характеризуемые векторами  $\vec{k}$  и  $\vec{k} + \vec{b}$ , физически эквивалентны. Из этого, в частности, следует, что энергии электронов, обладающих такими волновыми числами, будут одинаковы:

$$E(\vec{k} + \vec{b}) = E(\vec{k}). \quad (82)$$

Для обратной решетки в пространстве волнового вектора, как и в случае прямой решетки, также можно построить элементарную ячейку, повторением которой оказывается возможным образовать «обратный» кристалл.

Если любой узел обратной решетки взять в качестве начала координат, то вокруг него можно построить так называемую ячейку Вигнера—Зейтца. Для этого начало координат соединим отрезками прямой линии с ближайшими узлами решетки. Через середины этих отрезков проведем перпендикулярные к ним плоскости. В результате получим некоторый многогранник, ограниченный этими плоскостями и являющийся элементарной ячейкой обратной решетки.



С другой стороны, совокупность физически различных точек (состояний) обратного пространства можно ограничить следующими условиями:

$$\begin{aligned} -\pi &\leq \vec{k}\vec{a}_1 \leq \pi, \\ -\pi &\leq \vec{k}\vec{a}_2 \leq \pi, \\ -\pi &\leq \vec{k}\vec{a}_3 \leq \pi. \end{aligned} \tag{83}$$

Такой параллелепипед в  $\vec{k}$ -пространстве называется первой зоной Бриллюэна. Так же, как и ячейка Вигнера—Зейтца, он содержит в себе начало координат. Первая зона Бриллюэна и ячейка Вигнера—Зейтца эквивалентны друг другу и определяются только симметрией кристаллической решетки. Следует отметить, что впервые решетка Вигнера—Зейтца, обладающая всей симметрией кристалла, была построена для прямой решетки.

Для чего вводится абстрактное обратное  $k$ -пространство? В общем случае переходы из прямого пространства в обратное и наоборот есть не что иное как Фурье-преобразования. Оказывается, что ОПИСАНИЕ физических процессов в обратном пространстве можно осуществить более простыми математическими способами, чем в прямом. Так, например, решение дифференциального уравнения Шредингера для электрона, движущегося в сложном потенциальном рельефе кристалла, в прямом пространстве аналитически невозможно. Однако при переходе в обратное  $k$ -пространство из этого уравнения получается система алгебраических уравнений. Путем Фурье-преобразований решения этой системы переводятся в прямое пространство.

### 3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Пространственная структура потенциальной энергии взаимодействия атомов и специфика группы симметрии, характеризующей данный кристалл, определяют в основном его физические свойства. Это связано с тем, что симметрия сил, действующих между атомами, приводит к определенной симметрии в расположении атомов в решетке. Так, например, сферически симметричные атомы восьмой группы таблицы Менделеева при кристаллизации образуют плотно упакованную гранцентрированную кубическую структуру. Несимметричные молекулы органических веществ формируются в структуры более низкой симметрии. Как указывалось выше симметрия кристаллов и их физические свойства тесно связаны. К физическим свойствам твердых тел можно отнести электропроводность, теплопроводность, упругие, оптические и магнитные свойства.

#### 3.1. Упругие свойства твердых тел

При приложении внешних сил или изменении внутреннего состояния (при нагревании, радиационном облучении и других воздействиях) расстояние между атомами решетки изменяется и тело переходит в термодинамически неравновесное состояние. В связи с нарушением равновесия в твердом теле возникают силы, стремящиеся вернуть его в исходное состояние. Эти внутренние силы в расчете на единицу площади называются внутренними напряжениями. На микроскопическом уровне они имеют электростатическую природу, но будучи «проинтегрированными» по макроскопическому объему «становятся» упругими, приобретая свой собственный статус. Микроскопические законы взаимодействия между атомами в их совокупности (твердое тело) определяют макроскопические физические свойства. С другой стороны, исследование макроскопических свойств может дать информацию о природе междучастичных взаимодействий в решетке.

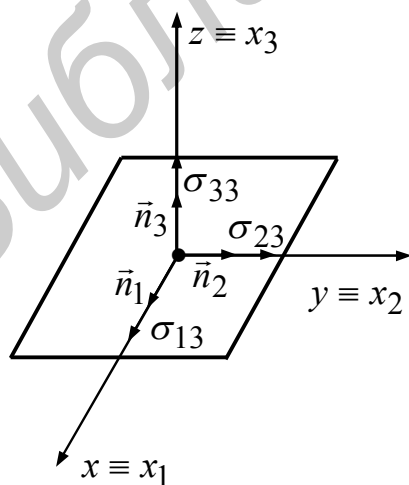


Рис. 2

Напряжения в твердом теле в общем случае характеризуются тензором напряжений  $\sigma_{i,j}$ . Индекс  $i$  здесь относится к конкретному координатному направлению силы (1 – вдоль оси  $x$ , 2 – вдоль оси  $y$ , 3 – вдоль оси  $z$ ). Индекс  $j$ , в свою очередь, определяет координатное направление нормали к площадке, на которую действует сила (рис.2).

Компоненты тензора  $\sigma_{ij}$ , действующие вдоль координатных осей, называются диагональными или нормальными. Когда  $i \neq j$  – это касательные или сдвиговые напряжения, действующие в плоскости площадки. Положительными нормальными напряжениями называются напряжения растяжения. Сдвиговые деформации считаются положительными, если в процессе деформации происходит уменьшение угла между линейными элементами, выделенными в недеформированном кристалле. Причем эти линейные элементы параллельны координатным осям системы координат.

Тензор напряжений определяется через термодинамические характеристики кристалла:

$$\sigma_{ij} = \left( \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_T, \quad (84)$$

где  $\tilde{F}$  – свободная энергия единицы объема кристалла;  $\varepsilon_{ij}$  – тензор деформации.

В рамках линейной теории упругости свободную энергию деформированного кристалла можно представить через  $u_{ij}$ :

$$\tilde{F} = \frac{1}{2} \sigma_{ij} u_{ij}, \quad (85)$$

где  $u_i = x'_i - x_i$ ,  $x_i$  – координаты точки тела до деформации;  $x'_i$  – координаты той же точки после деформации.

Если компоненты вектора смещения  $u_i$  являются линейными функциями координат, то такие деформации называются однородными:

$$u_i = e_{ij} x_j. \quad (86)$$

Тензор смещения  $e_{ij}$  в общем случае несимметричен и по известной процедуре может быть представлен в виде суммы симметричной  $l_{ij}$  и несимметричной  $\omega_{ij}$  частей:

$$e_{ij} = l_{ij} + \omega_{ij}, \quad (87)$$

причем

$$l_{ij} = l_{ji} = \frac{1}{2} (e_{ij} + e_{ji}), \quad (88)$$

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2} (e_{ij} - e_{ji}) = -\omega_{ji}. \quad (89)$$

Деформации как таковые описываются тензором  $l_{ij}$ .

Объемная деформация  $\Delta V/V$  может быть определена как

$$\Delta V/V = \sum_{i=1}^3 l_{ii}. \quad (90)$$

Разложим свободную энергию  $\tilde{F}$  в ряд по степеням вектора смещений и ограничимся двумя слагаемыми:

$$\tilde{F} = \tilde{F}_0 + \frac{\lambda}{2} u_{ii} + \mu u_{ij}^2, \quad (91)$$

где  $\lambda$  и  $\mu$  – коэффициенты Ламэ.

Закон Гука для анизотропных материалов может быть записан в следующем виде:

$$\sigma_{ij} = \alpha_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl}, \quad (92)$$

где  $\alpha_{ijkl}$  – упругие постоянные кристалла.

Для кристаллов существует в общем случае 36 коэффициентов. Однако с учетом симметрии их число значительно уменьшается. В результате этого оказывается возможным заменить индексы  $ij$  одним индексом  $m$ , а индексы  $kl$  – индексом  $n$ . Компоненты тензора  $\alpha_{ijke}$  переходят, таким образом, в компоненты матрицы  $\alpha_{mn}$ , где  $m$  и  $n$  принимают значения от 1 до 6. Упругие постоянные  $\alpha_{mn}$  или их еще называют коэффициентами жесткости, в общем случае определяются из формулы

$$\alpha_{mn} = \frac{1}{\nu_0} \left\{ \frac{\partial^2 V_k}{\partial \varepsilon_m \partial \varepsilon_n} + \frac{\partial^2 A_k}{\partial \varepsilon_m \partial \varepsilon_n} \right\}, \quad (93)$$

где  $\nu_0$  – объем элементарной ячейки;  $V_k$  – потенциальная энергия кристалла;  $A_k$  – энергия колебаний атомов.

Каждый коэффициент  $\alpha_{mn}$  является мерой сопротивления кристалла нагрузке, приложенной в направлении  $m$ . В матричной форме закон Гука будет иметь следующий вид:

$$\sigma_m = \sum_{n=1}^6 \varepsilon_n \alpha_{mn}. \quad (92^*)$$

Наиболее часто в расчетах встречаются модуль упругости Юнга  $E$  и модуль сдвига  $G$ . Для кристаллов кубической симметрии, используя коэффициенты  $\alpha_{mn}$ , можно записать:

$$E = (\alpha_{11} - \alpha_{12})(\alpha_{11} + 2\alpha_{12}) / (\alpha_{11} + \alpha_{12}), \quad (94)$$

$$G = \alpha_{44}.$$

При растяжении твердого тела его относительная деформация  $\varepsilon_l$  вдоль оси растяжения определяется как  $(l - l_0) / l_0$  (где  $l_0$  – исходная длина образца). Такого рода деформация, в свою очередь, приводит к изменению поперечных размеров образца. Пусть  $d_0$  – поперечный размер тела до деформации, а  $d$  – то же, после деформации. Тогда относительное поперечное изменение размера  $\varepsilon_d$  можно записать как  $(d - d_0) / d_0$ . Как показывает опыт, отношение  $\varepsilon_l / \varepsilon_d$  для данного материала имеет одно и то же значение, т.е. является характеристикой

данного конкретного материала. Величина  $\nu_o = -\varepsilon_d / \varepsilon_l$  называется коэффициентом Пуассона.

Используя коэффициенты  $\alpha_{ij}$ , можно записать:

$$\nu_o = \alpha_{12} / (\alpha_{11} + \alpha_{12}) = -\frac{u_{xx}}{u_{zz}}. \quad (95)$$

Упругие характеристики изотропных твердых тел можно выразить через коэффициенты Ламэ:

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu}, \quad (96)$$

$$\nu_o = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}, \quad (97)$$

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu_o)}. \quad (98)$$

Модуль объемного сжатия  $K$  равен:

$$K = \lambda + \frac{2}{3}\mu = \frac{E}{3(1 - 2\nu_o)}, \quad (99)$$

$$\nu_o = \frac{1}{2} \frac{3K - 2\mu}{3K + \mu}. \quad (100)$$

Рассмотрим энергетическую сторону процесса деформации. Для этого в деформированном теле выделим куб, сторона основания которого равна  $a_K$ . На плоскость куба, перпендикулярную к направлению растяжения, со стороны прилегающей к ней области действует сила  $f$ :

$$f = \sigma a_K^2 = E\varepsilon a_K^2. \quad (101)$$

При перемещении куба на расстояние  $\Delta x$  совершается работа  $\Delta A$ :

$$\Delta A = E\varepsilon a_K^2 \Delta x, \quad (102)$$

причем  $\Delta x = a_K \Delta\varepsilon$ .

Полную работу  $A$  при изменении деформации от 0 до  $\varepsilon$  можно определить как

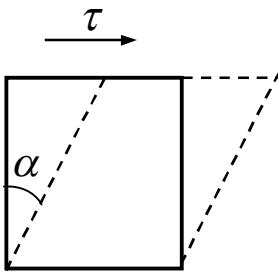
$$A = E a_K^3 \int_0^\varepsilon \varepsilon d\varepsilon = \frac{1}{2} a_K^3 E \varepsilon^2. \quad (103)$$

Это работа, которая была затрачена на деформацию элемента объема в виде куба со стороной  $a_K$ . В области действия закона Гука эта работа переходит в энергию упругой деформации  $U$  для выбранного объема. Плотность энергии упругой деформации  $\omega$  может быть определена из соотношения  $\frac{A}{a_K^3}$ :

$$\omega = \frac{\sigma^2}{2E} = \frac{1}{2} \varepsilon^2 E. \quad (104)$$

Полная энергия  $U$  определяется как интеграл от (104) по всему объему:

$$U = \int \omega dV. \quad (105)$$



При сдвиге за счет касательных (или скалывающих) напряжений происходит перемещение верхней плоскости относительно нижней (рис.3). При малых деформациях такой процесс характеризуется углом  $\alpha$  (аналог деформации  $\varepsilon$  при сжатии или растяжении). При этом  $\tau = G\alpha$ .

Рис.3

Пусть на грань куба с ребрами  $a_K$  действует сила  $f = \tau a_K^2$ . Перемещение на величину  $\Delta x = a_K \alpha$  приводит к совершению работы  $\Delta A = f\Delta x = Ga_K^3 \alpha \Delta \alpha$ . При изменении угла от нуля до  $\alpha$  совершается работа  $A$ , определяемая по формуле

$$A = \int_0^{\alpha} dA = \frac{1}{2} Ga_K^3 \alpha^2. \quad (106)$$

Соответствующая плотность энергии упругой деформации  $\omega = A/a_K^3$  может быть оценена из соотношения

$$\omega = \frac{1}{2} G \alpha^2. \quad (107)$$

### Определение модуля упругости Юнга

Теоретическое определение упругих характеристик кристаллов представляет собой актуальную, но весьма трудную задачу. Ниже будут приведены рассуждения, обобщение которых может определенным образом решить данную проблему. Определим модуль упругости Юнга кристалла, используя для этого потенциальную энергию парного взаимодействия. Возьмем, к примеру, потенциал Леннарда—Джонса (22)

$$U(r) = A_3(B_3 r^{-12} - r^{-6}). \quad (108)$$

Для удобства индексы  $i$  и  $j$  писать не будем.

Величину  $A_3$  можно оценить, зная экспериментально определенное значение энергии связи  $U_{св}$ . В свою очередь энергия связи может быть представлена как

$$U_{св} = -N_o U_{\min}, \quad (109)$$

где  $N_o$  – число Авогадро;  $U_{\min} = U(r)|_{r=a}$ ;  $a$  – межатомное расстояние.

Так как в положении равновесия (когда  $r = a$ ) сила, действующая на атом, равна нулю, то из условия  $\left. \frac{dU(r)}{dr} \right|_{r=a} = 0$  получим

$$B_3 = \frac{1}{2} a^6. \quad (110)$$

С учетом этого

$$U_{\min} = -\frac{A_3}{2} a^{-6}. \quad (111)$$

Из (109) и (111) следует, что

$$A_3 = \frac{2U_{cв} a^6}{N_0}. \quad (112)$$

Рассмотрим линейную (вдоль оси  $x$ ) цепочку атомов в кристалле, к концам которой приложены одинаковые по абсолютной величине растягивающие ее силы  $F$  (рис.4).

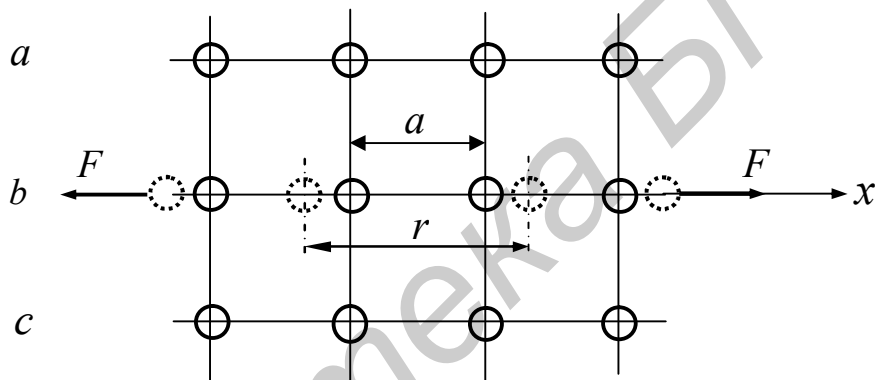


Рис.4

В результате действия сил расстояние между атомами изменится от  $r = a$  до  $r = a + x$ . Очевидно, что величина  $x$  будет определяться не только взаимодействием атомов, расположенных вдоль оси  $x$  (слой « $b$ »), но и воздействием со стороны атомов в слоях « $a$ » и « $c$ ». Этот факт учтем введением параметра  $\mu_{ac}$  в формуле для потенциальной энергии (22)

$$U(r) = \mu_{ac} A_3 (B_3 r^{-12} - r^{-6}). \quad (113)$$

Для ионных кристаллов величина  $\mu_{ac}$  имеет порядок  $5 \cdot 10^{-2}$ . Для повышения точности расчетов следовало бы различать также расстояние между атомами  $a_0$  в молекуле и  $a$  – между атомами в кристалле ( $a > a_0$ ).

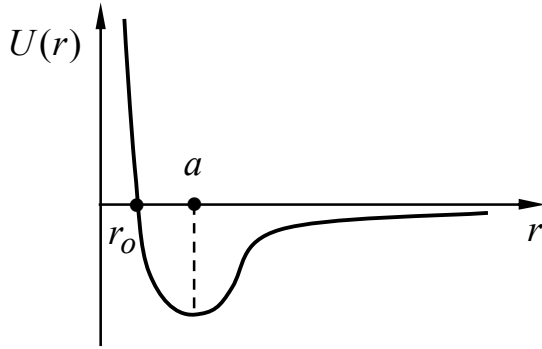


Рис.5

На рис.5 приведен вид потенциальной энергии (113) для кристалла  $NaCl$  ( $a = 0,281 \text{ нм}$ ;  $A_3 = 12,63 \cdot 10^{-76}$ ;  $B_3 = 2,46 \cdot 10^{-58}$ ;  $U_{св} = 7,7 \cdot 10^5$  Дж/моль;  $r_0 = 0,25$  нм, все величины определены в системе СИ).

Из (113) следует, что увеличение расстояния между атомами, связанное с приложением внешней нагрузки  $F$ , приводит к возникновению сил притяжения  $F'$ , уравнивающих в какой-то момент силы  $F$ . Из (113) имеем

$$F' = -\frac{dU(r)}{dr} = 6\mu_{ac}A_3(a^6r^{-13} - r^{-7}). \quad (114)$$

Введем относительную деформацию  $\varepsilon = x/a$ . Тогда  $r = a(1 + \varepsilon)$ . С учетом этого

$$F' = 6\mu_{ac}A_3a^7[(1 + \varepsilon)^{-13} - (1 + \varepsilon)^{-7}]. \quad (115)$$

Возникновение силы  $F'$  как реакции кристалла на внешнее воздействие приводит в итоге к его равновесному состоянию, когда  $F = F'$ . Из (115) следует, что при произвольных деформациях сила  $F$  не является линейной функцией  $\varepsilon$ , как это имеет место в законе Гука ( $\sigma = E\varepsilon$ ). Однако закон Гука выполняется только в области малых деформаций ( $\varepsilon \ll 1$ ), и поэтому в формуле (115) возможны значительные упрощения. Разложим функции  $(1 + \varepsilon)^{-13}$  и  $(1 + \varepsilon)^{-7}$  в ряд Тейлора в окрестности точки 0:

$$f(\xi) = f(0) + \frac{1}{1!} \left( \frac{df(\xi)}{d\xi} \right)_{\xi=0} \xi + \frac{1}{2!} \left( \frac{d^2f(\xi)}{d\xi^2} \right)_{\xi=0} \xi^2 + \frac{1}{3!} \left( \frac{d^3f(\xi)}{d\xi^3} \right)_{\xi=0} \xi^3 + \dots \quad (116)$$

Тогда

$$(1 + \varepsilon)^{-13} = 1 - 13\varepsilon + 91\varepsilon^2 - \dots, \quad (117)$$

$$(1 + \varepsilon)^{-7} = 1 - 7\varepsilon + 28\varepsilon^2 - \dots \quad (118)$$

Подставим (117) и (118) в (115):

$$F' = -6\mu_{ac}A_3a^{-7}(6\varepsilon - 63\varepsilon^2). \quad (119)$$

Для случая малых деформаций в формуле (119) пренебрежем слагаемым с  $\varepsilon^2$ . Тогда сила притяжения  $F'$  запишется следующим образом:

$$F' = -36\mu_{ac}A_3a^{-7}\varepsilon. \quad (120)$$



Напряжения  $\sigma$  могут быть оценены как  $\sigma = \frac{F}{S}$ , где  $S$  – поперечное сечение цепочки атомов  $\left( S = \pi \left( \frac{a}{2} \right)^2 \right)$ . С учетом этого можно записать

$$\sigma = E\varepsilon, \quad (121)$$

где

$$E = \frac{144\mu_{ac}A_3}{\pi a^9}, \quad (122)$$

$E$  – модуль упругости Юнга.

Выражение (121) представляет собой закон Гука. Определение модуля упругости  $E$  как характеристики всего кристалла через потенциальную энергию парного взаимодействия является важным результатом теории твердого тела. Для ионного кристалла  $NaCl$  из формулы (122) можно получить  $E = 2,6 \cdot 10^{11}$  Па, что весьма близко к экспериментальному значению модуля упругости.

Для других кристаллографических структур используются более сложные модели взаимодействия атомов, учитывающие как центральное, так и нецентральное взаимодействия. Нецентральные силы в таких моделях определяются (как указывалось в разд. 1) ковалентной связью.

### 3.2. Тепловые свойства твердых тел

Если различные части твердого тела имеют разную температуру, то возникает поток тепла из более нагретых мест в менее нагретые. Причем этот поток направлен в сторону, противоположную градиенту температуры

$\vec{\nabla}T(\vec{r}, t)$ :

$$\vec{W} = -K\vec{\nabla}T, \quad (123)$$

где  $W$  – плотность потока энергии;  $K$  – коэффициент теплопроводности, численно равный количеству энергии, проходящему в единицу времени через единичное поперечное сечение образца, на концах которого создана разность температур в один градус ( $\text{Дж/с} \cdot \text{м}^2 \cdot ^\circ\text{К}$ ).

Перенос тепловой энергии осуществляется двумя различными механизмами. Если в твердом теле имеется градиент температуры, то атомы, колеблющиеся с большей амплитудой в более нагретой части, передают энергию атомам, колеблющимся с меньшей амплитудой и расположенным в менее нагретой части. Механизм передачи тепла, связанный с колебаниями атомов решетки, называется решеточным или фононным и определяется величиной  $K_R$ . Перенос тепла осуществляется также за счет движения электронов в металлах и электронов и (или) дырок в полупроводниках. Такой механизм теплопроводности характеризуется величиной  $K_Q$ . Суммарная теплопроводность характеризуется аддитивной величиной  $K$ :

$$K = K_R + K_Q. \quad (124)$$

Очевидно, что величина  $K_R$  тесно связана с упругими свойствами твердого тела. Механизм теплопроводности, определяемый  $K_Q$ , по понятным причинам связан с электропроводностью вещества и соответственно с концентрацией и подвижностью носителей заряда.

В рамках классической теории теплопроводности поле температур и плотность теплового потока  $\vec{W}(\vec{r}, t)$  описываются уравнением баланса тепла:

$$c\rho \frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \vec{W}(\vec{r}, t) = 0 \quad (125)$$

и обобщенным законом Фурье:

$$\vec{W}(\vec{r}, t) + \tau \frac{\partial \vec{W}(\vec{r}, t)}{\partial t} = -K \vec{\nabla} T(\vec{r}, t), \quad (126)$$

учитывающим также быстропротекающие нестационарные процессы теплообмена. В формуле (126) величина  $\tau$  характеризует время релаксации этих процессов. Уравнения (125) и (126) предполагают отсутствие источников или стоков тепла.

Для анализа тепловых свойств твердых тел в первую очередь необходим формализм для адекватного описания колебаний кристаллической решетки. При этом следует учитывать тот факт, что в результате колебаний кристаллической решетки происходит обмен энергией между ионным остовом и электронной подсистемой. В результате этого в кристалле устанавливается термодинамическое равновесие, характеризуемое некоторой температурой, которая определяет в свою очередь амплитуду колебаний атомов.

### 3.2.1. Фононы

Описание движения совокупности жестко связанных  $N$  атомов представляет собой, в принципе, не решаемую задачу. В связи с этим вводится система так называемых нормальных или главных координат. Сущность такого приема рассмотрим на простом примере цепочки взаимодействующих атомов одинаковой массы  $m$  (рис.6).

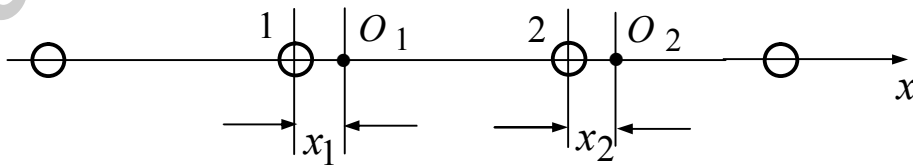


Рис.6

Положения равновесия атомов 1 и 2 определяются соответственно как  $O_1$  и  $O_2$ . Отклонения частиц от положений равновесия обозначим  $x_1$  и  $x_2$ . Квазиупругие силы, действующие на частицы, и притягивающие их к положениям  $O_1$  и  $O_2$  будут соответственно равны  $F_1 = -\beta_1 x_1$  и  $F_2 = -\beta_1 x_2$  ( $\beta_1 \equiv B_1$ ). Взаимодейст-

вие атомов между собой может быть представлено силой  $F_3 = \pm\beta_2(x_1 - x_2)$ . Для первого атома запишем уравнение движения

$$-\beta_1 x_1 - \beta_2(x_1 - x_2) = m \frac{d^2 x_1}{dt^2}. \quad (127)$$

Соответственно для второго атома

$$-\beta_1 x_2 + \beta_2(x_1 - x_2) = m \frac{d^2 x_2}{dt^2}. \quad (128)$$

Отклонения  $x$  и силы, действующие на атомы, считаются положительными, если их направления совпадают с положительным направлением оси координат, и отрицательными – в противоположном случае.

Решение системы дифференциальных уравнений (127) и (128) ищем в следующем виде:

$$x_1 = a_1 e^{i\omega t}, x_2 = a_2 e^{i\omega t}. \quad (129)$$

Подставляя эти выражения в уравнения (127), (128), получим систему уравнений для определения амплитуд  $a_1$  и  $a_2$ :

$$\begin{aligned} (\omega_\alpha^2 - \omega^2)a_1 - \omega_\beta^2 a_2 &= 0, \\ -\omega_\beta^2 a_1 + (\omega_\alpha^2 - \omega^2)a_2 &= 0, \end{aligned} \quad (130)$$

где  $\omega_\alpha^2 = \frac{\beta_1 + \beta_2}{m}$ ;  $\omega_\beta^2 = \frac{\beta_2}{m}$ .

Из (130) получим корни уравнений:

$$\omega_1^2 = \frac{\beta_1 + 2\beta_2}{m}; \quad \omega_2^2 = \frac{\beta_1}{m}. \quad (131)$$

Для случая корня  $\omega_1$  отношение  $a_1$  к  $a_2$  равно  $-1$ . Отсюда можно записать  $\beta_1' = -\beta_2' = b_1$ . Соответственно для  $\omega_2$  отношение  $a_1$  к  $a_2$  равно  $+1$  и  $\beta_1'' = \beta_2'' = b_2$ .

Смещения  $x_1$  и  $x_2$  можно теперь представить следующим образом:

$$\begin{aligned} x_1 &= b_1 e^{i\omega_1 t} + b_2 e^{i\omega_2 t}, \\ x_2 &= -b_1 e^{i\omega_1 t} + b_2 e^{i\omega_2 t}. \end{aligned} \quad (132)$$

В таких координатах каждый из двух атомов колеблется с частотой, представляющей комбинацию частот  $\omega_1$  и  $\omega_2$ . Однако можно выбрать такие координаты  $\xi_1$  и  $\xi_2$ , в которых колебания каждого атома подчиняются гармоническому закону с определенной частотой. Это и есть нормальные координаты, определяемые следующим образом:

$$\xi_1 = \frac{x_1 - x_2}{\sqrt{2}}; \quad \xi_2 = \frac{x_1 + x_2}{\sqrt{2}}. \quad (133)$$

В нормальных координатах смещение  $\xi_1$  происходит с частотой  $\omega_1$ , а колебания  $\xi_2$  – с частотой  $\omega_2$ . Величины  $\omega_1$  и  $\omega_2$  называются собственными частотами.

Гамильтониан системы частиц в этом случае представляет собой сумму независимых гамильтонианов для каждой частицы:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i. \quad (134)$$

Из уравнения Шредингера

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (135)$$

легко получить известное решение для гармонического осциллятора:

$$E_i = (n_i + \frac{1}{2})\hbar\omega_i, \quad (136)$$

где  $n_i = 0, 1, 2, \dots$

Полная энергия  $E$  кристалла в нормальных координатах представляется суммой энергий гармонических осцилляторов, каждый из которых колеблется с частотой  $\omega_i$ :

$$E = \sum_i E_i = \sum_i \hbar\omega_i (n_i + \frac{1}{2}). \quad (137)$$

Этот результат трудно переоценить! Энергия СИЛЬНО ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ между собой атомов (ионов, молекул) может быть совершенно адекватно заменена суммой энергий НЕ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ друг с другом осцилляторов.

Как известно, квантовый осциллятор с энергией  $E_i$  (136) может изменять значение этой энергии на величину  $\Delta E_i = \hbar\omega_i \Delta n_i$ . Согласно правилам отбора, для квантового числа  $n_i$  при передаче энергии  $\hbar\omega_i$  решеткой носителям заряда  $\Delta n_i = -1$ . В этом случае говорят об излучении фонона с энергией  $\hbar\omega_i$ . В случае поглощения решеткой энергии  $\hbar\omega_i$  изменение  $\Delta n_i = +1$  и говорят о поглощении решеткой фонона. Фононы образуют фононный газ, в котором существует  $n_i$  фононов каждого сорта.

Введение фононов с формальной точки зрения позволяет рассматривать твердое тело как замкнутый резервуар, наполненный газом фононов. При этом фононы как частицы обыкновенного газа движутся от стенки к стенке, сталкиваясь между собой. Очевидно, что фонон может существовать только в решетке и за ее пределы он не «выходит». В рамках фононного формализма значительно облегчается рассмотрение многих физических процессов и явлений в кристаллах.

Среднее значение энергии равновесного осциллятора  $\overline{E}_i$  описывается известной формулой:

$$\overline{E}_i = \frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}} - 1}. \quad (138)$$

Так как фононы являются Бозе-частицами, то их среднее число каждого типа определяется как

$$\overline{n}_i = \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}} - 1}. \quad (139)$$

Следует отметить, что в отличие от фотонов, переносящих импульс  $\hbar\vec{k}$ , фононы как квазичастицы не обладают импульсом. Однако, приписывая фонону квазиимпульс, можно рассматривать движение носителей заряда (электронов и дырок) в среде с сопротивлением как рассеяние их на фононах, т.е. описание может быть проведено на языке корпускулярных представлений.

В зависимости от соотношения фаз колебаний атомов в элементарной ячейке колебания в кристалле подразделяются на акустические и оптические. Соответственно фононы также бывают акустические и оптические. При акустических колебаниях смещения двух соседних атомов одинаковы, т.е. происходят в фазе, и поэтому ячейка деформируется как единое целое. При оптических колебаниях атомы смещаются в противоположных направлениях, в результате чего в элементарной ячейке возникает электрический дипольный момент. Расчеты показывают, что в первом приближении частоты оптических колебаний лежат в инфракрасной части спектра излучения.

При понижении температуры количество оптических фононов резко (по экспоненте) уменьшается. Это связано с тем, что при низких температурах тепловой энергии решетки не хватает для рождения элементарной порции колебательной энергии – фонона. Акустические фононы при этих температурах также рождены не все (не хватает энергии), т.е. при понижении температура имеет место «вымерзание» фононов. При высоких температурах число фононов пропорционально температуре, а при очень низких температурах их количество уменьшается пропорционально третьей степени температуры, как это следует из теории Дебая.

Порядок частоты колебаний отдельного атома в решетке можно оценить исходя из потенциальной энергии парного взаимодействия. Если атом представить в качестве осциллятора с действующей на него силой (120):

$$F' = -K_1 X, \quad (140)$$

где  $K_1 = 36\mu_{ac}A_3a^{-8}$ ,

то частоту его колебаний  $\nu$  можно оценить из известной формулы:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K_1}{m}} = \frac{3}{\pi} \sqrt{\frac{\mu_{ac}A_3}{a^8 m}}. \quad (141)$$

Формула (141) более соответствует случаю колебаний атомов в двухатомной молекуле и поэтому следует положить  $\mu_{ac} = 1$ . Для ионного кристалла NaCl  $m = \frac{1}{2}(m_{Na} + m_{Cl})$  и величина  $\nu$  имеет значение  $5,5 \cdot 10^{12}$  Гц. Длина волны соответственно равна  $\lambda = \frac{c}{\nu} = 54,5$  мкм.

### 3.2.2. Тепловое расширение твердых тел

Если колебания атомов имеют гармонический характер, то нормальные координаты являются независимыми и каждой координате при этом соответствует определенный набор фононов. При распространении по решетке в этом случае фононы между собой не взаимодействуют и представляют собой идеальный Бозе-газ. Средние смещения атомов при их гармонических колебаниях равны нулю и тепловое расширение отсутствует.

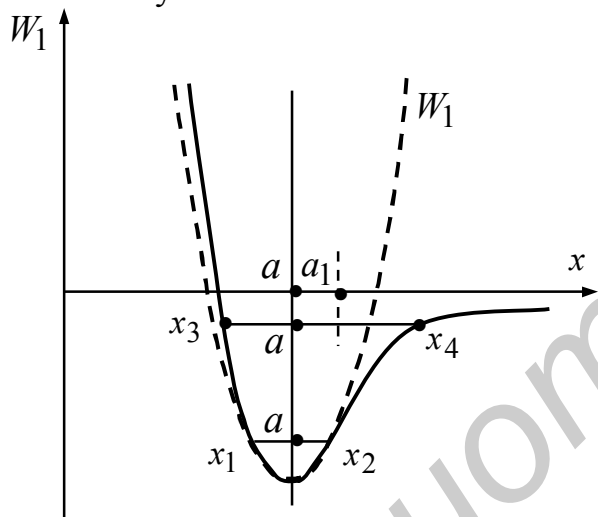


Рис.7

Так, из (140) следует, что потенциальная энергия взаимодействия  $W_1 = \int F dx$  выражается симметричным параболическим законом (рис.7):

$$U_1(x) = \frac{1}{2} K_1 x^2 + const. \quad (142)$$

Так как потенциал  $U_1$  симметричен, то амплитуда колебаний атома около положения равновесия будет одинакова для всех направлений в пространстве и поэтому расширения твердого тела при нагревании в рамках такой теории не будет иметь места. На самом деле потенциал парного взаимодействия несимметричен и амплитуда  $ax_4$  с ростом температуры становится больше  $ax_3$  (при низких температурах реальный потенциал хорошо описывается параболическим законом и  $ax_1 = ax_2$ ). В связи с этим система атомов организуется так, что положение равновесия  $a$  смещается вправо по оси  $x$  (в точку  $a_1$ ), что и приводит к расширению твердого тела при нагревании.

Для учета несимметричности потенциала воспользуемся формулой (119), учитывающей второе слагаемое в разложении в ряд Тейлора:

$$F' = -K_1 x + K_2 x^2, \quad (143)$$

где  $K_2 = 378 \mu_{ac} A_3 a^{-9}$ .

Очевидно, что среднее по времени значение силы, действующей на атом, должно равняться нулю. Это связано с тем, что атомы в среднем не уходят на большие расстояния и систему можно приближенно считать квазиравновесной:

$$-K_1 \bar{x} + K_2 \bar{x}^2 = 0. \quad (144)$$

Из (144) следует, что среднее смещение  $\bar{x} = a_1 - a$  будет равно

$$\bar{x} = \frac{K_2 \bar{x}^2}{K_1}. \quad (145)$$

Из закона равномерного распределения энергии по степеням свободы следует:

$$\frac{1}{2} K_1 \bar{x}^2 = \frac{1}{2} k_B T. \quad (146)$$

Тогда среднее смещение  $\bar{x}$  может быть определено из формулы

$$\bar{x} = \frac{K_2 k_B T}{K_1^2}. \quad (147)$$

Приближенное значение коэффициента теплового расширения  $\alpha_T$  можно получить из соотношения

$$\alpha_T = \frac{\bar{x}}{aT} = \frac{k_B K_2}{a K_1^2}. \quad (148)$$

Для кристалла NaCl значение коэффициента теплового расширения, рассчитанное по формуле (148), составляет  $3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , что близко к экспериментально определенному значению.

Таким образом, причиной теплового расширения твердых тел является ангармонизм колебаний. Осцилляторы (136), соответствующие нормальным координатам, также будут ангармоническими. При этом происходят взаимодействия фононов и их рассеяние друг на друге. При столкновениях либо два фонона превращаются в один, либо один фонон превращается в два.

Для высоких температур коэффициент теплопроводности  $K_R$  может быть представлен следующим образом:

$$K_R = R_1 \frac{m^3 v_3^7}{a^8 K_2^2 T}, \quad (149)$$

где  $R_1$  – постоянная величина;  $m$  – масса атома;  $v_3$  – скорость звука, определяемая из соотношения

$$\frac{1}{v_3^3} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{v_e^3} + \frac{2}{v_t^3} \right), \quad (150)$$

где  $v_e$  и  $v_t$  – скорости соответственно продольных и поперечных волн.

Определение коэффициента теплопроводности  $K_Q$ , связанного с переносом носителей заряда, является более сложной задачей. Теплопроводность металлов, очевидно, значительно выше, чем у диэлектриков, по

той причине, что в металлах перенос тепла осуществляется в основном электронами проводимости. Металлический образец можно представить себе как резервуар, наполненный «двухатомным газом» – фононами и электронами. Перенос энергии сталкивающимися между собой электронами и фононами из более нагретой части тела в менее нагретую представляет собой процесс теплопроводности. Электронная часть коэффициента теплопроводности  $R_Q$  в рамках такой модели может быть представлена следующей формулой:

$$K_Q = \frac{8k_B^2 \pi^3 T l P_F^2}{9h^3}, \quad (151)$$

где  $l$  – длина свободного пробега электрона между двумя столкновениями с фононами;  $P_F$  – радиус поверхности Ферми.

Направленный поток электрически заряженных частиц не только создает электрический ток плотности  $\vec{j}$ , но и обуславливает перенос энергии, плотность потока которой  $\vec{W}$ , как и  $\vec{j}$ , выражается через так называемые кинетические коэффициенты  $\tilde{L}_{ij}$  (значок  $\sim$  над  $L$  означает тензор):

$$\vec{W} = \left\{ e\tilde{L}_{21}\vec{E} - \tilde{L}_{21}T\vec{\nabla} \frac{\varepsilon_F}{T} - \tilde{L}_{31} \frac{\vec{\nabla}T}{T} \right\} + \left[ \frac{e^2}{m^*} \tilde{L}_{22}\vec{E} - \frac{e}{m^*} \tilde{L}_{22}T\vec{\nabla} \frac{\varepsilon_F}{T} - \frac{e}{m^*} \tilde{L}_{32} \frac{\vec{\nabla}T}{T}, \vec{B} \right] + \left( \frac{e^3}{m^{*2}} \tilde{L}_{23}\vec{E} - \frac{e^2}{m^{*2}} \tilde{L}_{23}T\vec{\nabla} \frac{\varepsilon_F}{T} - \frac{e^2}{m^{*2}} \tilde{L}_{33} \frac{\vec{\nabla}T}{T}, \vec{B} \right) \vec{B}, \quad (152)$$

$$\vec{j} = \left\{ e^2\tilde{L}_{11}\vec{E} - e\tilde{L}_{11}T\vec{\nabla} \frac{\varepsilon_F}{T} - e\tilde{L}_{21} \frac{\vec{\nabla}T}{T} \right\} + \left[ \frac{e^3}{m^*} \tilde{L}_{12}\vec{E} - \frac{e^2}{m^*} \tilde{L}_{12}T\vec{\nabla} \frac{\varepsilon_F}{T} - \frac{e^2}{m^*} \tilde{L}_{22} \frac{\vec{\nabla}T}{T}, \vec{B} \right] + \left( \frac{e^4}{m^{*2}} \tilde{L}_{13}\vec{E} - \frac{e^3}{m^{*2}} \tilde{L}_{13}T\vec{\nabla} \frac{\varepsilon_F}{T} - \frac{e^3}{m^{*2}} \tilde{L}_{23} \frac{\vec{\nabla}T}{T}, \vec{B} \right) \vec{B}. \quad (153)$$

Компоненты тензора кинетических коэффициентов  $L_{ij}^{em}$  определяются из выражения

$$L_{ij}^{em} = -\frac{1}{4\pi^3} \int_{S_k} \frac{\varepsilon^{i-1} \tau_S^j}{1 + \frac{e^2 \tau_S^2}{|m^*|} (\vec{B}, \tilde{m}^* \vec{B})} \frac{\partial f_0}{\partial E} v_e v_m dS_k, \quad (154)$$

где  $m^*$  – тензор эффективной массы;  $v_e$  – компоненты скорости;  $\tau$  – время релаксации;  $dS_k$  – элемент объема пространства;  $f_0$  – равновесная функция распределения носителей заряда по состояниям.



В общем случае (неравновесное состояние) функция распределения  $f(\vec{r}, \vec{k})$  определяется из уравнения Больцмана:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -[\vec{v}, \vec{\nabla}_{\vec{r}} f(\vec{r}, k)] - \frac{1}{\hbar} [\vec{F}, \vec{\nabla}_{\vec{k}} f(\vec{r}, \vec{k})] + \int_{S_k} \omega(\vec{k}, \vec{k}') [f(\vec{r}, \vec{k}') - f(\vec{r}, \vec{k})] \frac{dS_{\vec{k}}}{4\pi^3}, \quad (155)$$

где  $F$  – поле внешних сил;  $\omega(\vec{k}, \vec{k}')$  – вероятность соответственно прямых (из  $dS_{\vec{k}}$  в  $dS_{\vec{k}'}$ ) и обратных (из  $dS_{\vec{k}'}$  в  $dS_{\vec{k}}$ ) переходов,  $\varepsilon$  – энергия электронов.

Смысл функции  $f(\vec{r}, \vec{k})$  такой, что число занятых состояний в объеме  $dS_{\vec{k}}$  с учетом спина электрона равно

$$2 \frac{dS_{\vec{k}}}{(2\pi)^3} f(\vec{r}, \vec{k}). \quad (156)$$

Время релаксации возмущения системы, т.е. время возврата в равновесное состояние, определяется из соотношения

$$\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k})}{\partial t} = -\frac{1}{\tau_S(\vec{k})} [f(\vec{r}, \vec{k}, t) - f_0(\vec{r}, \vec{k})]. \quad (157)$$

Время релаксации  $\tau_S$  представляет собой среднее время существования неравновесного состояния после выключения полей, вызывающих отклонение системы от равновесия. Следует отметить, что в зависимости от индексов  $i$  и  $j$  физический смысл компонент тензора  $\tilde{L}_{ij}$  разный. В выражении для  $\vec{j}$  (см. формулу (153)) первое слагаемое в фигурных скобках представляет собой омический ток, второе слагаемое обусловлено током, определяемым градиентом химического потенциала, третье слагаемое определяет ток, связанный с наличием градиента температуры. Остальные слагаемые в квадратных и круглых скобках представляют собой соответственно поперечные гальвано- и магнитные токи и изменение продольных токов, вызываемые магнитным полем.

Определив, таким образом, кинетические коэффициенты, можно оценить теплопроводность в твердом теле, обусловленную носителями заряда:

$$K_Q = \frac{L_{31}L_{11} - L_{21}^2}{L_{11}T}. \quad (158)$$

Для полупроводников, например, это выражение переписывается следующим образом:

$$K_Q = \frac{n}{m^*} \frac{\langle E^3 \tau \rangle \langle E \tau \rangle - \langle E^2 \tau \rangle^2}{\langle E \tau \rangle T}. \quad (159)$$

Усреднение производится с весом  $\frac{E^i}{1 + \mu_S^2 B^2}$  по носителям заряда.

Произвольная физическая величина  $X$ , например, усредняется следующим образом:

$$\langle X \rangle = \frac{\int_0^{\infty} \frac{E^i X}{1 + \mu_S^2 B^2} X dn(E)}{\int_0^{\infty} dn(E)}, \quad (160)$$

где  $n(E)$  – концентрация электронов.

Отдельным является вопрос о теплоемкости твердых тел. Решение этой проблемы было осуществлено, как известно, П. Дебаем на основе квантово-механических представлений.

Удивление вызывал лишь факт малой теплоемкости для электронного газа в металлах. Ведь в рамках модели идеального классического газа теплоемкость электронов должна составлять  $\frac{3}{2}R$  (для одного моля). Эксперимент и последующий квантово-механический анализ показывают, что теплоемкость электронного газа  $C_V$  намного меньше этой величины:

$$C_V \cong \frac{4Rk_B T}{\varepsilon_F} \ll \frac{3}{2}R, \quad (161)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Это связано с тем, то для большинства из  $N$  электронов в металле в соответствии с принципом Паули запрещено приобретать тепловую энергию  $k_B T$ , так как квантовые состояния, расположенные на величину  $k_B T$  выше  $\varepsilon_F$ , заняты. Однако при низких температурах вклад электронов в теплоемкость существенен:

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} \frac{Rk_B}{\varepsilon_F}. \quad (162)$$

### 3.3. Электрическая проводимость твердых тел

Электрическая проводимость как свойство твердого тела проводить электрический ток делит все вещества в основном на три группы: металлы (хорошие проводники), диэлектрики (изоляторы) и полупроводники, проводимость которых лежит между проводниками и изоляторами. Важную роль в механизме проводимости играют законы распределения носителей заряда по энергии в кристалле, или, как говорят, статистика носителей заряда. Как показывает анализ, эта статистика сильно зависит от температуры. Известные статистики Ферми- и Бозе-газов элементарных частиц при повышении темпера-

туры переходят в распределение Больцмана. Следует отметить, что квантово-механические эффекты приводят к проявлению специфических закономерностей в поведении больших коллективов частиц. Так, например, при начинающемся вырождении идеального Ферми-газа (при понижении температуры, но постоянной плотности) имеет место увеличение его давления по сравнению с его значением в обычном газе. Квантовая природа Ферми-частиц проявляется здесь в появлении эффективного дополнительного отталкивания.

При понижении температуры Бозе-газа давление уменьшается так, как будто между частицами появляется некоторое эффективное притяжение. Для полностью вырожденного газа в металлах (при  $T = 0$ ) все электроны с учетом двукратного вырождения ( $g = 2S + 1$ ;  $S$  – спин, равный  $\frac{1}{2}$ ) распределены по всем возможным энергетическим уровням так, что полная энергия газа минимальна. При этом электроны заполняют уровни от наименьшей энергии до определенной наибольшей, величина которой  $\varepsilon_F$  (энергия Ферми) определяется плотностью  $n$  электронов в газе:

$$\varepsilon_F = \frac{P_F^2}{m^*} = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 n)^{2/3}, \quad (163)$$

где  $P_F$  – радиус Ферми-сферы в импульсном пространстве;  $m^*$  – эффективная масса электрона.

Измерив теплоемкость  $C_V$  (161) и оценив  $\varepsilon_F$ , можно в свою очередь определить  $m^*$ . Если оценить температуру Ферми  $T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B}$ , то результат

может удивить:  $T_F$  имеет порядок  $10^5$  K. Из этого следует, что электронный газ в металле до температуры плавления находится в вырожденном состоянии. Таким образом, любой кусок металла при комнатной температуре является резервуаром, наполненным вырожденным квантовым газом со всеми его особенностями и свойствами.

Как известно, распределение Ферми по квантовым состояниям имеет следующий вид:

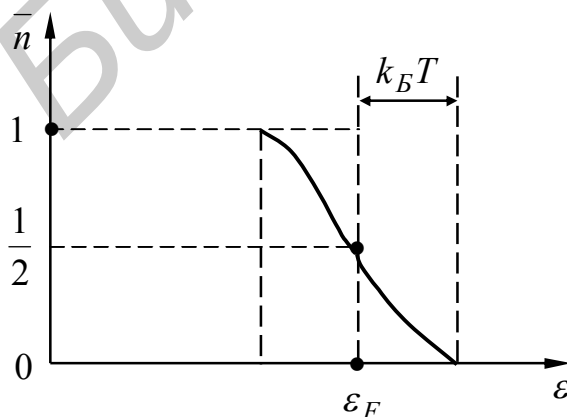


Рис. 8

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} + 1}, \quad (164)$$

где  $\varepsilon$  – энергия частицы;  $\mu$  – химический потенциал.

При  $T \rightarrow 0$  выражение (164) представляет собой ступенчатую функцию (рис.8).

При  $\varepsilon < \mu$   $\bar{n} = 1$  и  $\bar{n} = 0$  при  $\varepsilon > \mu$ . Как следует из (164), при  $T = 0$  химический потенциал совпа-

дает с энергией Ферми. И это единственный случай их точного численного равенства. Во многих учебниках эти понятия смешивают из-за их близкого значения, хотя по своей природе они качественно различаются.

Понятия вырождения, слабого вырождения, сильного вырождения электронного газа связаны с соотношением температуры  $T$  и  $\frac{\varepsilon_F}{k_B}$ . Наступление

вырождения определяется температурой  $T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B}$ .

Условие сильного вырождения

$$T \ll \frac{\hbar^2}{2k_B m} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (165)$$

При низких температурах свойства Бозе-газов качественно отличаются от свойств Ферми-газов, так как частицы с целочисленным значением спина не подчиняются принципу Паули.

### Физические механизмы формирования электрического сопротивления в металлах

При приложении электрического поля напряженности  $\vec{E}$  к металлу электроны испытывают действие силы  $e\vec{E}$ , которая приводит к их перемещению в направлении, противоположном полю. Такое движение представляет собой электрический ток. С точки зрения квантовой физики, здесь возможны два качественно различающихся случая. Действие силы, как известно, связано с увеличением скорости и импульса. В связи с этим действие электрического поля состоит в индуцировании переходов между состояниями  $\vec{k}$  и  $\vec{k}'$ , причем  $\hbar\vec{k}' > \hbar\vec{k}$ . Рассмотрим случай абсолютного нуля температуры. Тогда электроны, имеющие энергию Ферми, переходят в область состояний с более высокой энергией, если там есть вакантные уровни. Освободившиеся энергетические уровни заполняются электронами из более низких областей.

До приложения электрического поля средний импульс электронов был равен нулю, так как для каждого состояния  $\vec{k}$  существовало также состояние  $(-\vec{k})$ . При приложении электрического поля такое «нулевое» состояние нарушается и при этом формируется некоторый средний общий для всей совокупности электронов импульс, который и представляет собой электрический ток. Такой процесс характерен в металлах.

Если все возможные допустимые энергетические состояния в кристалле заняты, то никакие переходы  $\vec{k} \rightarrow \vec{k}'$  не могут иметь места, так как появление на заполненном электроном уровне с волновым вектором  $\vec{k}'$  другого, точно такого же электрона запрещено принципом Паули. Поэтому при приложении электрического поля ток в таком кристалле не возникает (до наступления про-

боя). Эти кристаллы являются изоляторами. В грубом приближении можно полагать, что металл является хорошим проводником из-за того, что электроны в нем свободны, а изолятор – плохой проводник, потому что все его электроны прочно связаны в атомах. Однако в рамках более адекватной квантовой модели и в том и в другом случаях все электроны описываются свободными волновыми функциями (плоские волны). В изоляторах внешнее электрическое поле в силу принципа Паули не может изменить общее «нулевое» состояние системы и поэтому ток в кристалле не течет.

При абсолютном нуле все тела ведут себя либо как диэлектрики, либо как металлы. При повышении температуры электроны из валентной зоны будут переходить в зону проводимости, преодолевая область запрещенных значений энергии (запрещенная зона  $E_g$ ). При  $E_g$  порядка единицы электрон-вольт и меньше электропроводность обусловлена движением электронов в зоне проводимости и дырок – в валентной зоне. Такие кристаллы с малой по сравнению с изоляторами шириной запрещенной зоны называются собственными полупроводниками. В микро- и нанoeлектронике используются, как правило, примесные полупроводники, когда проводимость кристалла обусловлена электронами донорных или акцепторных примесей.

В полупроводниковых кристаллах может иметься ионный, гомеополлярный и смешанный типы связи. Смешанный тип связи находится между чисто ионной и чисто гомеополлярной связью. Все эти виды связи характеризуются, как отмечалось выше, степенью симметрии (или асимметрии) расположения электронных облаков между взаимодействующими атомами. В металлах при температуре  $T$  число электронов  $\Delta N$ , участвующих в проводимости, находится в интервале  $\Delta E \sim k_B T$  над уровнем Ферми. Анализ показывает, что порядок  $\Delta N$  может быть оценен из следующего соотношения:

$$\frac{\Delta N}{N} \sim \frac{k_B T}{\varepsilon_F}. \quad (166)$$

При комнатной температуре  $\frac{\Delta N}{N}$  имеет порядок 1% ( $kT \sim 0,02$  эВ,  $\varepsilon_F \sim 2$  эВ).

Как показывает опыт, электрическое сопротивление реального металла  $\rho_S$  (будем говорить об удельном сопротивлении) состоит из двух частей:

$$\rho_S = \rho(T) + \rho_o, \quad (167)$$

где  $\rho(T)$  – сопротивление, зависящее от температуры;  $\rho_o$  – остаточное сопротивление. При  $T \rightarrow 0$  в большинстве случаев сопротивление  $\rho_S$  определяется величиной  $\rho_o$  (исключение составляют сверхпроводники). Электрическое сопротивление в общем случае можно трактовать как передачу (потерю) импульса от движущегося заряда препятствию при столкновении с ним (в случае сверхпроводимости куперовская пара, обладая минимально возможной энергией, принципиально не может передавать импульса препятствию и поэтому сопротивление отсутствует).

Пусть время, прошедшее между двумя столкновениями, равно  $\tau$ . Соответственно расстояние, проходимое носителем заряда между двумя столкновениями, обозначим через  $l$ . Так как величины  $\tau$  и  $l$  ввиду огромного количества носителей и числа столкновений имеют значительный разброс, то в дальнейших рассуждениях под  $\tau$  и  $l$  будем подразумевать их средние значения.

На промежутке между двумя столкновениями электрон приобретает дрейфовую скорость  $v$ :

$$\vec{v} = \frac{e\vec{E}}{m^*} \tau. \quad (168)$$

Дрейфовая скорость определяется изменением квантового состояния электрона  $\frac{\hbar(\vec{k}' - \vec{k})}{m^*}$ , о чем говорилось в начале этого раздела. Время между двумя

столкновениями может быть оценено как  $\frac{l}{u}$  (где  $u$  – скорость теплового движения электронов). Тогда формула (168) примет следующий вид:

$$\vec{v} = \frac{el\vec{E}}{m^* u}. \quad (169)$$

Для металлов кинетическая энергия электронов на уровне Ферми есть  $\varepsilon_F$ , а в полупроводниках та же энергия термически возбужденных электронов на дне зоны проводимости будет порядка  $k_B T$ . В связи с этим для полупроводников

$$u \sim \left( \frac{k_B T}{m^*} \right)^{1/2}, \quad (170)$$

а для металлов

$$u = \left( \frac{\varepsilon_F}{m^*} \right)^{1/2}. \quad (171)$$

Для средних температур  $\varepsilon_F \approx 100 k_B T$ .

Вектор плотности тока  $\vec{j}$  определяется, как известно, соотношением

$$\vec{j} = \rho \vec{v}, \quad (172)$$

где  $\rho$  – плотность заряда, равная  $qn$  ( $q$  – величина заряда,  $n$  – концентрация носителей заряда).

Формулу (169) можно еще записать в следующем виде:

$$\vec{v} = \mu_q \vec{E}, \quad (173)$$

где  $\mu_q = \frac{e\tau}{m^*}$  называется подвижностью.

Величина  $\mu_q$  характеризует миграционную способность носителей заряда в электрическом поле независимо от их концентрации. Плотность тока (172), таким образом, можно переписать следующим образом:

$$\vec{j} = \sigma_S \vec{E}, \quad (174)$$

где  $\sigma_S$  – удельная электрическая проводимость:

$$\sigma_S = \frac{ne^2 l}{m^* u} = en\mu_q. \quad (175)$$

Проводимость металлов определяется в основном величиной среднего свободного пробега электронов  $l$ . Известно, что величину  $l$  можно оценить, зная концентрацию рассеивателей  $N_S$  и сечение рассеяния  $\Sigma$ , характеризующее вероятность столкновения электрона с препятствием  $l = (N_S \Sigma)^{-1}$ . В первом приближении величину  $\Sigma$  можно оценить размерами площади поперечного сечения рассеивателя  $S = \pi r_S^2$  ( $r_S$  – радиус сечения сферы, моделирующей рассеиватель). Если предположить, что столкновение электрона происходит с каждым атомом, расположенным на его пути, то рассчитанная величина электропроводности будет значительно меньше измеренной в эксперименте. Взяв в качестве примера медь ( $r_S \sim 10^{-10}$  м,  $N_S \sim 8 \cdot 10^{28}$  м<sup>-3</sup>), получим  $l \sim 4 \cdot 10^{-10}$  м. Однако такая модель неверна, так как взаимодействие электронов с ионами решетки уже учтено введением эффективной массы  $m^*$  (см. раздел 2.2). В связи с этим величина свободного пробега будет определяться нарушениями кристаллической решетки (вакансии, междоузельные атомы, их комплексы, дислокации, границы зерен и т.п.), что обуславливает  $\rho_o$  ( $l_d = (N_d \Sigma_d)^{-1} \cong (N_d S_d)^{-1}$ ). Кроме того, температурные колебания атомов в узлах также являются причиной рассеяния. Как известно, амплитуда таких колебаний составляет порядка  $0,01 r_S$  ( $\sim 2 \cdot 10^{-12}$  м), и величина  $\Sigma$  будет определяться дополнительной площадью  $\Delta S = \pi(r^2 - r_S^2)$ , обусловленной тепловым движением. Средняя длина свободного пробега  $l_T$  в этом случае будет иметь вид

$$l_T = \frac{1}{N_o \Delta S}, \quad (176)$$

где  $N_o$  – концентрация атомов решетки.

Длина свободного пробега  $l$  и время свободного пробега  $\tau$  на языке теории вероятности могут быть истолкованы как вероятность столкновения на единице пути  $\frac{1}{l}$  и вероятность столкновения в единицу времени  $\frac{1}{\tau}$ . Если в кристалле механизмы рассеяния независимы (как, например, в нашем случае механизм рассеяния на тепловых колебаниях решетки никак не связан с механизмом рассеяния на дефектах структуры), то общая вероятность столкновения (рассеяния)  $W$  будет суммой вероятностей для каждого отдельного механизма:

$$W = \sum_{i=1}^2 W_i = W_o + W_T = \frac{1}{l_d} + \frac{1}{l_T}. \quad (177)$$

Удельное сопротивление, как известно, обратно пропорционально удельной электропроводности:

$$\rho_s = \frac{1}{\sigma_s} = \frac{m^* u}{ne^2 l}. \quad (178)$$

С учетом вышеизложенного

$$\rho_s = \frac{m^* u}{ne^2 l_d} + \frac{m^* u}{ne^2 l_T}. \quad (179)$$

Интерес здесь представляет зависимость длины свободного пробега от температуры. В формуле для  $l_T$  положим  $\Delta S \sim \pi \overline{\Delta r^2}$ , где  $\overline{\Delta r^2}$  – среднеквадратичное отклонение атома от положения равновесия, связанное с тепловыми колебаниями. Согласно закону о равновероятном распределении энергии по степеням свободы

$$K_1 \overline{\Delta r^2} = k_B T, \quad (180)$$

где  $K_1$  – постоянная внутриатомной силы (или силовая константа).

Порядок  $K_1$  можно оценить, зная частоту колебаний атомов  $\nu$ :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K_1}{m}}. \quad (181)$$

Например, для меди  $\nu = 5 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ,  $m = 1,05 \cdot 10^{-25} \text{ кг}$ . Тогда  $K_1 = 10^2 \frac{\text{Н}}{\text{м}}$ . Такая величина силовой постоянной имеет место у пружины из мягкой стали.

Учитывая вышеизложенное, получим выражение для  $l_T$ :

$$l_T = \frac{K_1}{N_o \pi k_B T}. \quad (182)$$

С учетом этого формула для  $\rho_s$  переписывается следующим образом:

$$\rho_s = \frac{m^* u N_d \Sigma_d}{ne^2} + \frac{m^* u N_o \pi k_B T}{ne^2 K_1} = \rho_o + BT, \quad (183)$$

$$\text{где } \rho_o = \frac{m^* u N_d \Sigma_d}{ne^2}, \quad B = \frac{m^* u N_o \pi k_B}{ne^2 K_1}.$$

Таким образом, сопротивление металла пропорционально температуре. При низких температурах оно в соответствии с экспериментом определяется дефектами структуры.



Потери энергии при рассеянии носителей заряда можно усредненно представить как движение в среде с сопротивлением, причем сила сопротивления пропорциональна скорости движения:

$$F_S = m^* \gamma v, \quad (184)$$

где  $\gamma$  – диссипативная постоянная, характеризующая потерю энергии электроном.

При усреднении по большому интервалу времени можно записать

$$m^* \gamma v = eE, \quad (185)$$

откуда

$$\gamma = \frac{eE}{m^* v}.$$

Так как, согласно (168)  $v = \frac{eE}{m^*} \tau$ , то

$$\gamma = \frac{1}{\tau}. \quad (186)$$

Из равенства  $\sigma_S E = env = \frac{e^2 n \tau}{m^*} E$  получим

$$\gamma = \frac{e^2 n}{\sigma_S m^*}. \quad (187)$$

Таким образом, диссипативную постоянную  $\gamma$  можно оценить, зная удельную проводимость материала, концентрацию носителей заряда и эффективную массу.

С точки зрения квантовой теории, электрическое сопротивление, связанное с рассеянием на тепловых колебаниях атомов, можно трактовать как столкновение электронов с фононами. Как уже говорилось ранее, фонон представляет собой квант колебательной энергии ионов в узлах кристаллической решетки. Движение носителей заряда – электронов происходит в поле ионов решетки, которое в связи с колебаниями также изменяется. Как следствие этого, изменяется энергия взаимодействия электронов с ионами и соответственно энергия движения самих электронов. Это и есть электрон-фононное взаимодействие. При столкновении электрон изменяет свою энергию на величину энергии фонона  $\Delta E$ . Соответственно его импульс изменяется на величину импульса фонона  $\Delta \vec{p}$ :

$$\Delta E = \hbar \omega, \quad \Delta \vec{p} = \hbar \vec{k}, \quad (188)$$

где  $\omega$  и  $\vec{k}$  – частота и волновой вектор фонона.

При понижении температуры в фононной системе происходит перестройка импульсной диаграммы, и наибольшее количество фононов имеет энергию  $k_B T$ . Именно эти фононы и определяют процессы электрон-фононного взаимодействия. Для того чтобы направление полета электрона существенно измени-

лось, необходимо изменение его импульса на величину  $p_F$ . Однако при взаимодействии с фононами оказывается, что  $\Delta\vec{p} \ll \vec{p}_F$ , и поэтому изменение траектории движения электрона может произойти лишь из-за большого числа  $n_p$  таких столкновений. Соответствующий анализ показывает, что  $n_p \sim \left(\frac{T_D}{T}\right)^2$  (где  $T_D$  – дебаевская температура). Несмотря на то, что при каждом столкновении электрон практически не меняет направления движения (слабое влияние на электропроводность), у него существенно меняется тепловая энергия. Это можно выразить на языке длин свободного пробега  $l_\alpha$  и  $l_\beta$  (где  $l_\alpha$  – расстояние между двумя последовательными столкновениями, приводящими к изменению тепловой энергии,  $l_\beta$  – аналогичное расстояние между столкновениями, приводящими к существенному изменению импульса, т.е. направления движения).

Соотношение свойств теплопроводности  $K$  и электропроводности  $\sigma_S$  может быть описано следующим выражением:

$$\frac{K}{\sigma_S T} = \frac{\pi^2 k_B^2 l_\alpha}{3e^2 l_\beta}. \quad (189)$$

При комнатных и более высоких температурах большинство фононов имеют энергию порядка  $k_B T_D$ , а импульс –  $\vec{p}_F$ . В такой ситуации каждое столкновение приводит к существенному изменению направления движения электрона и  $l_\alpha \cong l_\beta = l$ . Тогда из формулы (189) следует закон Видемана—Франца:

$$\frac{K}{\sigma_S T} = C_o. \quad (190)$$

Для разных металлов величина  $C_o$  имеет одинаковое значение  $2,45 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Вт} \cdot \text{Ом}}{\text{К}}$ .

Следует отметить также, что перенос заряда в металлах осуществляется электронами проводимости, расположенными на поверхности Ферми, так как только они могут забирать у электрического поля энергию для движения. Это связано с тем, что над уровнями энергии, занимаемыми этими электронами, есть разрешенные свободные состояния.

#### 4. ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИКУ РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Идеальный кристалл является чистой абстракцией и в природе не существует. Так, например, при любой отличной от нуля температуре в кристаллической решетке всегда существует определенное количество элементарных (точечных) дефектов, находящихся в термодинамическом равновесии с ней. Дефекты, как известно, существенным образом влияют на физико-

химические свойства кристаллических тел, что определяется типом и количеством структурных нарушений, а также процессами перестройки дефектно-примесной системы под действием внешних и внутренних факторов. Формирование дефектно-примесной системы заданного состава в кристалле с целью придания ему нужных свойств является в настоящее время самым приоритетным направлением в физике твердого тела и составляет основу высоких технологий в микро- и нанoeлектронике, материаловедении, космической технике, биофизике, медицине и других областях науки и техники. Дефекты кристалла принято классифицировать по числу измерений, характеризующих нарушение структуры. Точечные дефекты – вакансии и междоузельные атомы имеют нулевую размерность; размерность единицу имеют линейные дефекты – дислокации; границы зерен, дефекты упаковки, сама поверхность кристалла – это двухмерные дефекты. К трехмерным дефектам можно отнести скопления точечных дефектов, поры, трещины.

В настоящей работе основное внимание будет уделено таким дефектам, как дислокации, понимание физической сущности которых представляет собой наиболее трудную задачу для студентов.

#### 4.1. Дислокации и их свойства

Обширные исследования поведения различных материалов под действием внешней нагрузки показали, что пластическая деформация носит сдвиговой характер. Для кристаллов плоскостями и направлениями сдвига (так называемые линии скольжения) в большинстве случаев являются наиболее плотно упакованные плоскости. Хорошей аналогией здесь (для зрительного представления) являются сдвиги в колоде карт. Причем расстояния между линиями скольжения составляют от  $10^{-2}$  до единицы микрометра. Это четко определяется на поверхности кристалла, где выход «пачек» плоскостей происходит на величину  $10^{-3}$ – $10^{-1}$  микрометра (речь идет о пересечении плоскости скольжения с поверхностью и образовании при этом определенного выступа). Пластическая деформация имеет пороговый характер и начинается после достижения внешней нагрузкой критического уровня  $\tau_k$ :

$$\tau_k = \frac{F_t \cos \alpha \cdot \cos \beta}{S} = \sigma_t \cos \alpha \cdot \cos \beta, \quad (191)$$

где  $F_t$  – сила, соответствующая пределу пластичности;  $\alpha$  – угол между осью образца, вдоль которой действует сила, и нормалью к плоскости сдвига;  $\beta$  – угол между направлением силы  $F_t$  и вектором, определяющим направление сдвига (т.е. лежащим в плоскости сдвига).

Для объяснения свойств пластичности материалов в 1934 г. была предложена идея о наличии в кристалле особого рода дефектов, называемых дислокациями. В настоящее время их существование не подлежит сомнению и подтверждено огромным числом экспериментов как прямого, так и косвенного характера. Как будет показано ниже, дислокация сильно

искажает кристаллическую решетку, что приводит, в свою очередь, к изменению физических и кристаллографических свойств материала. Это сказывается на дифракции рентгеновского излучения и электронов, электрических, оптических и магнитных свойствах, внутреннем трении, тепловых, механических и других свойствах. По их изменению можно судить о плотности дислокаций в кристаллах. Величина плотности дислокаций  $\rho_d$  ( $\text{м}^{-2}$ ) представляет собой количество дислокаций, пересекающих площадку  $1\text{м}^2$  или суммарную длину дислокаций, в единице объема. Плотность дислокаций является тензорной величиной  $\rho_d^{ij}$  (индекс  $i$  характеризует направление линий дислокаций, а  $j$  – направление векторов Бюргера).

Если дислокации распределены с плотностью  $\rho_d$ , то среднее расстояние между ними  $\bar{r} = \rho_d^{-1/2}$ . Среднее значение внутривустановочных напряжений  $\bar{\sigma}_d$ , обусловленных наличием дислокаций, имеет порядок  $G b \rho_d^{1/2}$ .

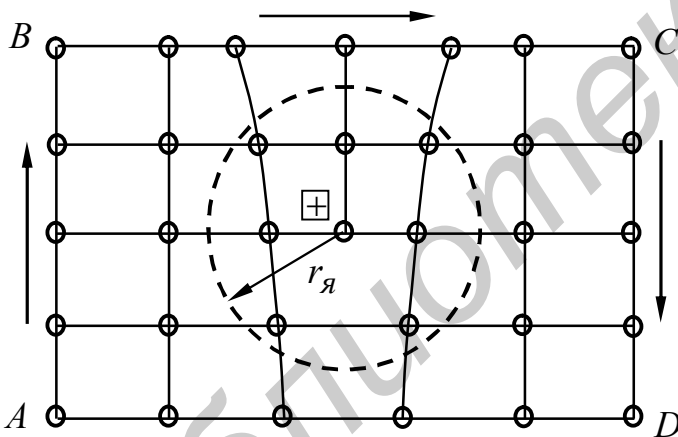


Рис.9

Для описания дислокаций как дефектов необходимо ввести величины, характеризующие изменение свойств кристалла, обусловленное этими дефектами. Краевую дислокацию можно представить, как край неполной плоскости, вставленной между регулярными плоскостями решетки (рис.9).

На рисунке значком ⊕ обозначена линия дислокации, проходящая по краю «лишней» атомной полуплоскости (за плос-

кость рисунка). Это направление будем характеризовать единичным вектором  $\vec{\xi}$ , касательным к линии плоскости. Область цилиндра радиусом  $r_я$  вдоль направления  $\vec{\xi}$  называется ядром дислокации. Если вокруг ядра дислокации построить замкнутый контур ABCD и обойти его по часовой стрелке, то окажется, что его длина (периметр) меньше на величину модуля вектора  $\vec{b}$  периметра контура, построенного в идеальной решетке (когда полуплоскость является полной плоскостью). Направление  $\vec{b}$  зависит от направ-

ления обхода, и поэтому вектор  $\vec{b}$  (он носит название вектора Бюргерса) является аксиальным. Вектор  $\vec{b}$  называется еще невязкой контура Бюргерса.

Таким образом, дислокация характеризуется векторами  $\vec{b}$  и  $\vec{\xi}$ . Для краевой дислокации векторы  $\vec{b}$  и  $\vec{\xi}$  перпендикулярны друг к другу. Плоскость, проходящая через векторы  $\vec{b}$  и  $\vec{\xi}$ , называется плоскостью скольжения.

Вблизи дислокации решетка упруго деформирована, причем имеются как области растяжения, так и области сжатия. Деформациям подвергаются также участки поверхности в местах выхода дислокации. В окрестности этих точек кристалл при помещении его в специальный травитель будет растворяться быстрее. Дислокационные ямки травления имеют правильную форму, отражающую симметрию расположения атомов на данной грани. На этом основан широко используемый метод определения плотности дислокаций по ямкам травления. В поле упругих напряжений вокруг дислокации формируется дефектно-примесная «атмосфера» или «шуба». Если «шуба» состоит из атомов, хорошо поглощающих определенную часть спектра, то дислокация становится «видимой». Это так называемый метод декорирования. В инфракрасном микроскопе ( $\lambda \geq 1$  мкм) хорошо видны дислокации, декорированные медью.

Наличие температурных градиентов при росте кристалла является причиной генерации дислокаций:

$$N_d = \frac{\alpha_T}{b} \left[ |\vec{\nabla} T| - (\vec{\nabla} T)_k \right], \quad (192)$$

где  $N_d$  – концентрация рожденных дислокаций;  $b$  – модуль вектора Бюргерса;  $(\vec{\nabla} T)_k = 2\sigma_t / G\alpha_T D$  – критическое значение градиента;  $D$  – линейные размеры образца.

Кроме того, дислокации из затравки (маленький кристалл, с которого начинается процесс кристаллизации) «прорастают» через весь кристалл.

Дислокации в кристалле часто формируются путем его изгиба. При этом можно получить чисто линейные, одинаково направленные дислокации, параллельные оси изгиба:

$$N_d \sim \frac{K_q}{b}, \quad (193)$$

где  $K_q$  – кривизна изогнутой кристаллографической плоскости, определяемая численно как  $2\sigma_t / GD$ .

Если поверхность задана уравнением  $z = f(x, y)$ , то средняя кривизна  $K_q$  для отдельной кристаллографической плоскости определяется следующим образом:

$$K_q = \frac{r(1+q^2) - 2pqs + t(1+p^2)}{2(1+p^2+q^2)^{3/2}}, \quad (194)$$

$$\text{где } p = \frac{\partial z}{\partial x}; q = \frac{\partial z}{\partial y}; r = \frac{\partial^2 z}{\partial x^2}; s = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}; t = \frac{\partial^2 z}{\partial y^2}. \quad (195)$$

Здесь обозначения  $p, q, r, s, t$  не «перекликаются» с такими же обозначениями в настоящей работе и имеют смысл только для формулы (194).

Общее определение вектора Бюргера представляется в виде интеграла по замкнутому контуру (правый винт) вокруг линии дислокации (рис.10):

$$\vec{b} = \oint_L \frac{\partial \vec{u}}{\partial l} dl, \quad (196)$$

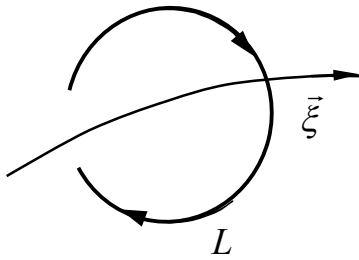


Рис.10

где  $\vec{u}$  – упругое смещение среды в поле дислокации.

В самом общем случае ориентация векторов  $\vec{b}$  и  $\vec{\xi}$  может быть произвольной.

Если векторы  $\vec{b}$  и  $\vec{\xi}$  параллельны, то дислокация называется винтовой и в этом

случае обход по контуру Бюргера из начальной точки в конечную приводит к «восхождению» на одно межплоскостное расстояние (рис.11).

Повторяя обход по новому контуру, мы поднимаемся еще на ступеньку выше и т.д. Такое движение напоминает подъем по винтовой лестнице. Если угол между векторами  $\vec{b}$  и  $\vec{\xi}$  произвольный, то дислокация называется смешанной. Вектор Бюргера смешанной дислокации может быть разложен на винтовую  $\vec{b}_r$  и краевую  $\vec{b}_k$  компоненты:

$$\vec{b}_r = (\vec{b} \cdot \vec{\xi}) \vec{\xi},$$

$$\vec{b}_k = [(\vec{b} \times \vec{\xi}) \vec{n}] (\vec{\xi} \times \vec{n}),$$

где  $\vec{n} = \frac{(\vec{b} \times \vec{\xi})}{|\vec{b} \times \vec{\xi}|}$  – единичный вектор нормали к плоскости скольжения. На-

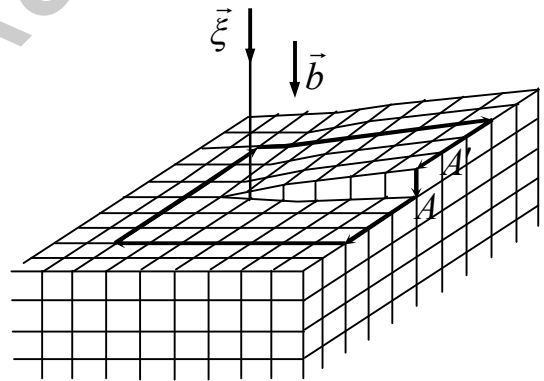


Рис.11

правление вектора Бюргера записывается с помощью индексов Миллера. Для краевой дислокации вводится символ  $\perp$ , где горизонтальная черта – плоскость скольжения, а вертикальная изображает саму экстраплоскость.

Такой линейный дефект, как, например, цепочка междоузельных атомов, может начинаться и обрываться в любой области совершенного кристалла, и при этом невязка контура Бюргера равна нулю. Линия дислокации не может оборваться где-либо в регулярной области кристалла. Если предположить обратное, т.е. линия дислокации может закончиться в какой-то точке кристалла,

то необходимо констатировать, что невязка контура Бюргерса до плоскости, проходящей через эту точку, равна  $\vec{b}$ , а после – нулю, т.е. по одной стороне плоскости кристалл деформирован, а по другой – нет. Такая ситуация, очевидно, в кристалле иметь места не может.

В связи с этим существование дислокации ограничивается тремя возможными случаями:

- дислокация выходит на поверхность кристалла;
- дислокация замыкается сама на себя, образуя петлю;
- дислокация разветвляется на несколько дислокаций, образуя узел (или заканчивается в точке пересечения с другой дислокацией).

Из непрерывности линии дислокации следует постоянство вектора Бюргерса при смещении контура Бюргерса вдоль дислокации. Если длина вектора Бюргерса равна одному межатомному расстоянию, то такая дислокация называется полной. Если невязка контура Бюргерса меньше межатомного расстояния, то дислокация называется частичной. Как правило, частичные дислокации получаются в результате расщепления полной дислокации. Это происходит в том случае, когда энергия полной дислокации больше суммы энергий частичных (об этом будет сказано ниже).

#### 4.2. Теория дислокаций

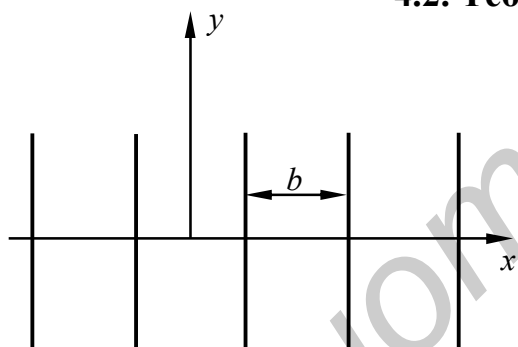


Рис.12

В качестве модельного представления кристалла как среды с периодической структурой рассмотрим систему плоскостей, перпендикулярных некоторой оси  $x$  (рис.12).

Расстояние между плоскостями равно  $b$ . Сдвинем верхнюю половину кристалла относительно нижней

$\frac{b}{2}$ , после чего растянем нижнюю часть и сожмем верхнюю так, чтобы восстановить исходное состояние. Основная часть верхних и нижних полуплоскостей при этом совместится. Исключение составят одна полуплоскость и, может быть, несколько ее соседей (рис.13). Искаженная часть решетки характеризуется размерами  $L$  (следует полагать, что  $L \sim 2r_{\text{я}}$ ).

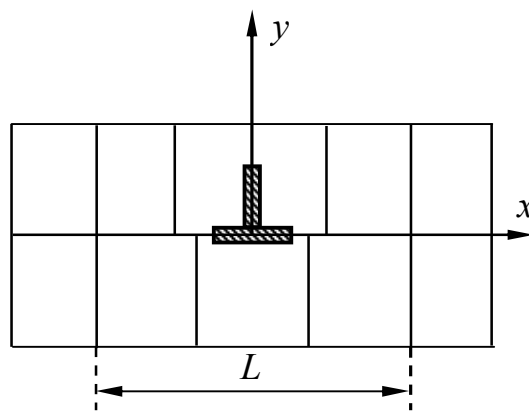


Рис.13

Очевидно, что плоскость  $y = 0$  будет плоскостью скольжения дислокации, образованной в результате такой процедуры (дислокация изображена, как полагается значком  $\perp$ ).

Функцию  $S^o$  первоначального смещения верхней части кристалла относительно нижней определим как

$$S^o = \begin{cases} \frac{b}{2} & x < 0, \\ -\frac{b}{2} & x > 0. \end{cases} \quad (197)$$

Процесс восстановления структуры кристалла за счет сжатия верхней и растяжения нижней частей можно представить как наложение поля смещений  $2\chi$ . В связи с этим

$$S(x) = \begin{cases} 2\chi + \frac{b}{2} & x < 0, \\ 2\chi - \frac{b}{2} & x > 0. \end{cases} \quad (198)$$

$2\chi(x) = \chi_1(x) - \chi_2(x)$ , где  $\chi_1$  и  $\chi_2$  — соответственно смещения верхней и нижней частей.

Как следует из процедуры деформации решетки,  $\chi(\infty) = -\chi(-\infty) = -\frac{b}{4}$ . Исходя из этих условий определим явный вид функции  $\chi(x)$ .

Образовавшуюся дислокацию охарактеризуем вектором  $\vec{b} = b\vec{e}_1$  и  $\vec{\xi} = -\vec{e}_3$  ( $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$  — орты системы координат). Из начальных условий и асимптотики поведения можно определить ход изменения функций  $S(x)$  (рис.14).

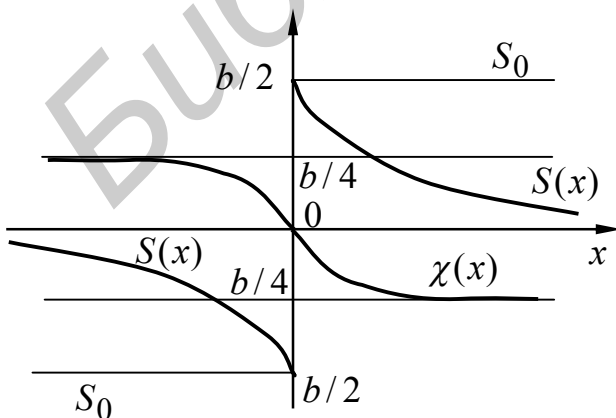


Рис.14

Наложение смещений  $2\chi(x)$  сдвигает атомы от положения неустойчивого равновесия и приводит к появлению возвращающих сил. Эти силы создают напряжения  $\sigma_\tau$  преимущественно в плоскости скольжения. С достаточной степенью достоверности можно считать, что величина  $\sigma_\tau$  является синусоидальной функцией смещения  $S(x)$ . Исходя из этого, для нижней половины кристалла можно записать



$$\sigma_{\tau} = -a_{\tau} \sin \frac{2\pi S}{b} = a_{\tau} \frac{4\pi\chi}{b}. \quad (199)$$

Константу  $a_{\tau}$  найдем из закона Гука в предположении малости деформации:

$$\sigma = -\frac{GS}{d}, \quad (200)$$

где  $d$  – расстояние между соседними плоскостями скольжения, определяющее амплитуду потенциального рельефа  $S$ .

Из (199) и (200) получим

$$\sigma_{\tau} = \frac{Gb}{2\pi d} \sin \frac{4\pi\chi}{b}. \quad (201)$$

Предположим, что смещение  $\chi(x)$  создано с помощью совокупности непрерывно распределенных вдоль оси  $x$  бесконечно малых краевых дислокаций. Для такой элементарной дислокации, расположенной между  $x'$  и  $x' + dx'$ , вектор Бюргерса будет равен  $b_{x'} dx'$  ( $b_{x'}$  – плотность распределения вектора Бюргерса). Смещение здесь будет  $-2 \frac{d\chi}{dx} dx$ . Тогда

$$b = -2 \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{d\chi}{dx} \right)_{x=x'} dx'. \quad (202)$$

Каждая такая элементарная дислокация создает в произвольной точке  $x$  напряжение  $\tau_x = -G\gamma_x$ , где  $\gamma_x = \frac{b_{x'}/b}{(x-x')}$  – элементарная сдвиговая деформация;  $(b_{x'}/b)dx'$  – смещение от элементарной дислокации. Полное напряжение в точке  $x$ , таким образом, равно

$$\sigma_{\tau} = -\frac{G}{b} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{b_{x'} dx'}{(x-x')} dx'. \quad (203)$$

В равновесном состоянии это напряжение должно быть скомпенсировано напряжением, вызванным действием сил (201). Приравнивая эти два выражения, получим

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\left( \frac{d\chi}{dx} \right)_{x=x'} dx'}{(x-x')} = \frac{b(1-\nu_0)}{2d} \sin \frac{4\pi\chi}{b}. \quad (204)$$

Решение этого интегрального уравнения имеет следующий вид:

$$\chi(x) = -\frac{b}{2\pi} \operatorname{arctg}(x/\alpha_0), \quad (205)$$

где  $\alpha_0 = \frac{d}{2(1-\nu_0)}$ .

Функция (205) в точности соответствует зависимости, построенной на рис.14, и удовлетворяет асимптотическим условиям  $\chi(\infty) = -\chi(-\infty) = -\frac{b}{4}$ . Для  $x = \alpha_0$ :

$$\chi(x) = -\frac{b}{8} = 0,5\chi(\infty). \quad (206)$$

Предположим, что ширина дислокации характеризуется величиной  $2\alpha_0 = d/(1-\nu_0)$ . Здесь  $-\alpha_0 < x < \alpha_0$  и взаимное смещение больше  $\frac{1}{8}b$ . Эта область и есть ядро дислокации. Учитывая явный вид функции  $\chi(\infty)$ , можно записать выражение для напряжений  $\sigma_\tau$ :

$$\sigma_\tau = -\frac{Gb}{2\pi(1-\nu_0)} x/(x^2 + \alpha_0^2), \quad (y=0). \quad (207)$$

Параметр  $\alpha_0$  здесь снимает расходимость в начале координат. Плотность распределения векторов Бюргера  $b_{x'}$  в связи с этим будет равна

$$b_{x'} = \frac{b}{\pi} x/[(x')^2 + \alpha_0^2]. \quad (208)$$

Для полного поля напряжений дислокации можно получить

$$\sigma_{xy} = -\frac{Gb}{2\pi(1-\nu_0)} [x/(x^2 + (y \pm \alpha_0)^2) - (2xy(y + \alpha_0)) / [x^2 + (y \pm \alpha_0)^2]^2]. \quad (209)$$

Знак (+) берется в случае  $y > 0$ , а знак (-) — для  $y < 0$ .

Для винтовой дислокации компоненты поля напряжений будут иметь вид

$$\sigma_{yz} = \frac{Gb}{2\pi} \frac{x}{x^2 + (y \pm p_0)^2}, \quad (210)$$

$$\sigma_{xz} = -\frac{Gb}{2\pi} \frac{y \pm p_0}{x^2 + (y \pm p_0)^2}, \quad (211)$$

где  $p_0 = \frac{d}{2}$ .

В полярных координатах эти формулы запишутся следующим образом:

$$\sigma_{z\Theta} = \frac{Gb}{2\pi r} \left( 1 - \frac{d \sin \Theta}{2r} \right), \quad (212)$$

$$\sigma_{zr} = \frac{Gb}{4\pi r} \frac{d \cos \Theta}{r}. \quad (213)$$

Как следует из рассмотренного выше материала, энергию дислокации  $W_d$  можно представить состоящей из двух частей: энергии упругой деформации, запасенной в верхней и нижней областях кристалла, и энергии несовпадения,

которая обусловлена искажением связей в плоскости  $y = 0$  (модель Пайерлса—Набарро):

$$W_d = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu_o)} + \frac{1}{2}W_p \cos 4\pi\delta, \quad (214)$$

где  $W_p$  – энергия Пайерлса;  $\delta$  – доля вектора сдвига, на которую смещены атомные ряды ( $\delta = \frac{\Delta x}{b}$ );  $\Delta x$  – смещение атомного ряда;

$$W_p = \frac{Gb^2}{\pi(1-\nu_o)} \exp(-4\pi \alpha_0/b). \quad (215)$$

Периодически изменяющуюся энергию кристалла с дислокацией при ее перемещении в плоскости скольжения, называют пайерлсовским рельефом кристалла. Он состоит из впадин и разделяющих их горбов. Напряжение  $\sigma_p$ , необходимое для преодоления этого потенциального барьера, называется напряжением Пайерлса:

$$\sigma_p^l = \frac{2G}{1-\nu_o} \exp(-4\pi \alpha_0/b). \quad (216)$$

Для винтовой дислокации

$$\sigma_p^s = 2G \exp\left(-\frac{4\pi p_o}{b}\right). \quad (217)$$

Индексы  $l$  и  $s$  обозначают здесь краевую и винтовую дислокации.

Подставляя в эти формулы явные выражения для  $\alpha_0$  и  $p_o$ , получим

$$\sigma_p^l = \frac{2G}{1-\nu_o} \exp\left[-\frac{2\pi d}{b(1-\nu_o)}\right], \quad (218)$$

$$\sigma_p^s = 2G \exp\left[-\frac{2\pi d}{b}\right]. \quad (219)$$

Отсюда следует, что наиболее подвижными должны быть дислокации, которые имеют наименьшие векторы Бюргера и лежат в плоскостях, для которых межплоскостные расстояния максимальны.

Основную проблему в теории дислокаций представляет собой описание ядра, т.е. наиболее сложно искаженной части кристалла. Первую атомную модель ядра дислокации в 1938 г. предложили Т.А. Конторова и Я.И. Френкель. В этой модели после разреза кристалла и соответствующего сдвига (см. выше) нижняя его часть представлена синусоидальным энергетическим рельефом с амплитудой  $S_k$ . В этом рельефе расположено определенное количество ато-

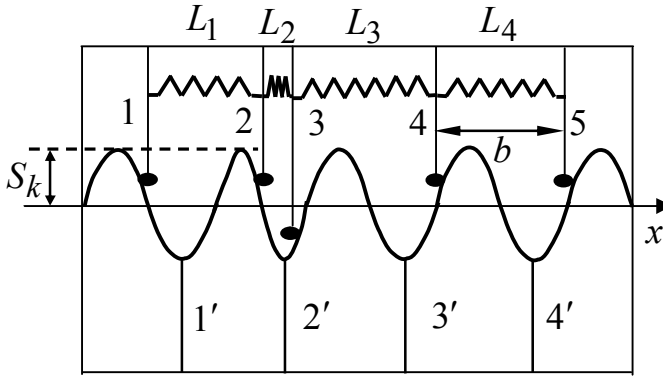


Рис.15

ходятся два атома (2 и 3), то между ними возникают упругие напряжения отталкивания, что модельно представлено сильно сжатой пружиной  $L_2$ .

Рассмотрим закономерности движения вдоль оси  $x$  дефекта, представляющего собой два атома в одной потенциальной яме. Для этого запишем потенциальную энергию цепочки из  $N$  атомов координатами  $x_1, x_2, \dots, x_N$ . Энергию  $U_1$   $k$ -го атома в произвольной точке синусоидального рельефа представим следующим выражением:

$$U_1 = S_k \left( 1 - \cos \frac{2\pi}{b} x_k \right), \quad (220)$$

а энергию упругого взаимодействия  $U_2$  произвольно расположенных соседних атомов ( $k$  и  $k+1$ ) запишем как

$$U_2 = \frac{K_1}{2} [x_{k+1} - (x_k + d)]^2. \quad (221)$$

Тогда полная энергия  $U_e$  такой цепочки будет

$$U_e = \sum_{k=1}^N S_k \left( 1 - \frac{2\pi}{b} x_k \right) + \sum_{k=1}^N \frac{K_1}{2} [x_{k+1} - (x_k + d)]^2. \quad (222)$$

Перейдем к смещению  $u_k = x_k - d$  и запишем уравнение движения произвольного  $k$ -го атома массы  $m$ :

$$m \frac{d^2 u_k}{dt^2} = -\nabla U_e = -\frac{2\pi S_k}{b} \sin \frac{2\pi}{b} u_k + K_1 [(u_{k+1} - u_k) - (u_k - u_{k-1})]. \quad (223)$$

Как уже отмечалось выше, нам необходимо найти решение  $u_k(t)$ , описывающее движение вдоль оси  $x$  двух атомов в одной потенциальной яме. Положим, что  $(k+1)$  атом в момент времени  $(t+\xi)$  занимает такое же положение в своей потенциальной яме, как и  $k$ -й атом в момент времени  $t$  (при этом  $\xi > \frac{b}{v}$ ,  $v$  – скорость перемещения дефекта):

$$u_k(t) = u_{k+1}(t + \xi). \quad (224)$$

Разлагая  $u_{k+1}(t+\xi)$  и  $u_{k-1}(t-\xi)$  в ряды Тейлора, получим из уравнения движения:

мов, на единицу большее, чем число потенциальных ям (рис.15) ( $1', 2', 3', 4'$  – полуплоскости нижней части кристалла;  $1, 2, 3, 4, 5$  – полуплоскости верхней части кристалла).

В ненапряженном состоянии расстояние между плоскостями равно  $b$ , что модельно представлено ненапряженной пружиной  $L_4$ . Так как в одной из потенциальных ям на-

$$(m - K_1 \xi^2) \frac{d^2 u_k}{dt^2} = M \frac{d^2 u_k}{dt^2} = -\frac{2\pi S_k}{d} \sin \frac{2\pi}{b} u_k, \quad (225)$$

где  $M = m - K_1 \xi^2$ ;  $m = \frac{M}{1 - \left(\frac{v_3}{v}\right)^2}$ ;  $v_3 = \left(\frac{E}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}$  – скорость звука;  $\rho$  – плот-

ность вещества.

В наших рассуждениях

$$E = \frac{K_1}{b}, \quad \rho = \frac{m}{b^3}. \quad (226)$$

Интегрируя уравнение (225), получим

$$u_k(t) = \frac{2d}{\pi} \operatorname{arctg} C_k e^{\pm \frac{2\pi}{b} \left(\frac{S_k}{M}\right)^{\frac{1}{2}} t}, \quad (227)$$

где  $C_k$  – константа интегрирования:

$$C_k = C_o \exp\left(-\frac{2\pi}{b} \sqrt{-\frac{S_k}{M}} k \xi\right). \quad (228)$$

Это выражение получено из формулы (225) с учетом того, что возмущение от первого атома до  $k$ -го дойдет за время  $k\xi$ .

Исходя из формулы (227), можно положить, что время движения атома между двумя соседними минимумами составляет величину поряд-

ка  $\tau_d = \frac{b}{2\pi} \left(-\frac{M}{S_k}\right)^{\frac{1}{2}}$ . Это время соответствует уменьшению аргумента

тангенса в  $e$  раз. Область пространства  $L$ , соответствующая этому времени, может быть оценена как

$$L = v\tau_d = L_0 \sqrt{1 - \left(\frac{v}{v_3}\right)^2}, \quad (229)$$

где  $L_0 = \frac{b}{2} \sqrt{\frac{m v_3^2}{S}}$ .

Учитывая, что

$$u_{k+1}(t) = u_k(t - \xi) = u_k(t) - \xi \frac{du_k}{dt}, \quad (230)$$

$$(u_{k+1} - u_k)^2 = \xi^2 \left(\frac{du_k}{dt}\right)^2. \quad (231)$$

Запишем выражение для полной энергии  $W_d$  всей цепочки, содержащей дислокацию (модельно она представлена в виде двух верхних атомных

плоскостей, крайние атомы которых находятся в пределах одной потенциальной ямы):

$$W_d = \sum_k \left\{ S_k \left( 1 - \cos \frac{2\pi u_k}{d} \right) + \frac{M}{2} \left( \frac{du_k}{dt} \right)^2 \right\}. \quad (232)$$

Так как

$$\frac{du_k}{dt} = \pm 2 \sqrt{-\frac{S}{M}} \sin \frac{\pi}{b} u_k \text{ и } S_k = \text{const}, \quad (233)$$

то формула (232) переписывается следующим образом:

$$W_d = -4S_k K_1 \frac{\xi^2}{M} \sum_{k=1}^N \sin^2 \frac{\pi}{b} u_k. \quad (234)$$

Подставляя значение  $u_k$  (227) и (228) в (234) и переходя от суммирования к интегрированию, окончательно получим:

$$W_d = \frac{W_o}{\sqrt{1 - \left( \frac{v}{v_3} \right)^2}}, \quad (235)$$

где  $W_o = \frac{4}{\pi} (m v_3^2 G b)^2 \frac{1}{2}$ . (236)

Из формулы (235) следует, что движение дислокации со скоростью  $v > v_3$  невозможно.

Как указывалось выше, для преодоления потенциального барьера дислокацией необходимо преодолеть критическое напряжение Пайерлса (см. формулы (218) и (219)). В рамках модели Френкеля—Конторовой такие напряжения характеризуются следующей формулой:

$$\sigma_p = \frac{2\pi^3 d}{3b(1-\nu_o)} \exp \left[ -\frac{\pi^2 d}{b} \left( \frac{2}{1-\nu_o} \right)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (237)$$

В кристаллах часто реализуются ситуации, когда вектор Бюргера не лежит ни в одной из плоскостей легкого скольжения ( $d - \max$ ,  $b - \min$ ). Такие дислокации называются сидячими. Для винтовых дислокаций определенная плоскость, проходящая через вектор  $\vec{\xi}$ , может быть плоскостью скольжения. Возможные значения  $\vec{\xi}$  определяются формулой (237) в соответствии с симметрией решетки. Винтовая дислокация в отличие от краевой и смешанной может повернуть из одной плоскости скольжения в другую, т.е. совершить поперечное скольжение.

В исключительно редких случаях линия дислокации представляет собой прямую линию. Как правило, на дислокации существуют особые точки. К ним в первую очередь следует отнести так называемые перегибы – участки линии

дислокации, где она пересекает барьер Пайерлса. Бывают перегибы резкие и плавные (рис.16). Поскольку перегибы являются отрезками дислокации другой ориентации, то можно определить силу  $f_n$  упругого взаимодействия двух перегибов, разделенных расстоянием  $r$  на винтовой дислокации:

$$f_n = \frac{Gb^2}{r}. \quad (238)$$

Подобные выражения для силы взаимодействия имеют место также для краевой и смешанной дислокаций. Одноименные перегибы отталкиваются, а разноименные – притягиваются и стремятся аннигилировать.

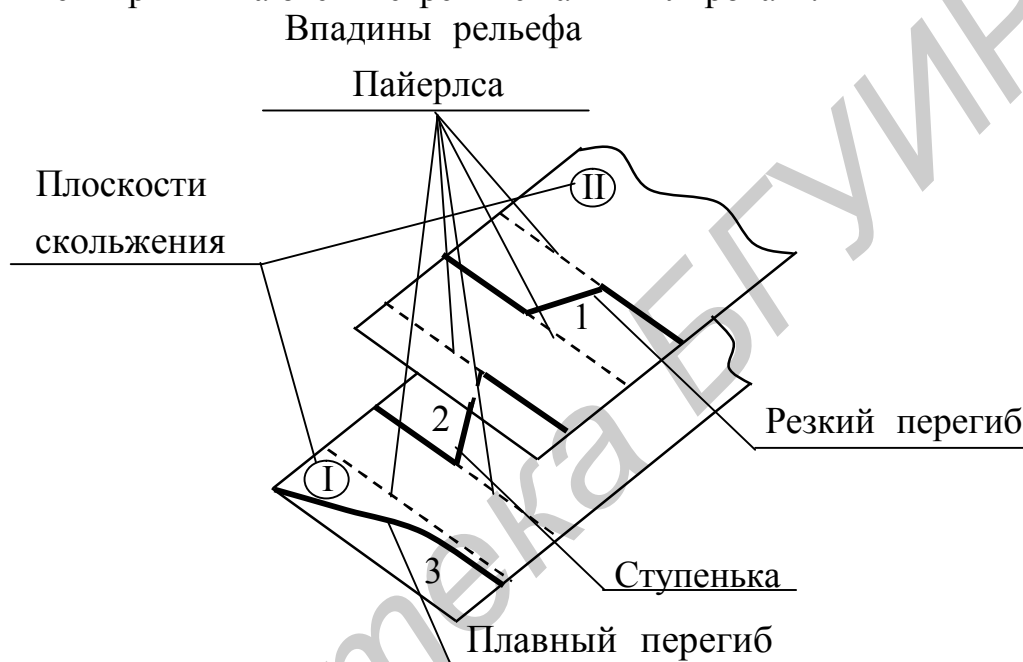


Рис.16

Другим типом особой точки на дислокации является ступенька, которая представляет собой участок дислокации одноатомной длины, когда она (дислокация) переходит из одной плоскости скольжения в соседнюю (см. рис.16). Ступенька может также образовываться при условии, что векторы Бюргера дислокаций не лежат в одной плоскости скольжения. Кроме того, взаимодействие перегибов на винтовой дислокации может привести к образованию ступеньки.

Очевидно, что под действием касательных напряжений дислокация перемещается в плоскости скольжения (скольжение дислокаций). Однако есть еще один механизм их перемещения – при этом дислокация выходит из плоскости скольжения (переползание). Процесс переползания сопровождается образованием неравновесных точечных дефектов.

### 4.3. Движение дислокаций, их взаимодействие и коллективные эффекты

Силу, действующую на дислокацию, можно определить через работу, необходимую для пластической деформации. Сам процесс пластической деформации может быть представлен как большое число элементарных перемещений дислокаций, каждому из которых соответствует элементарная пластическая деформация  $d\varepsilon$ :

$$d\varepsilon = \nu b \rho_d dt, \quad (239)$$

где  $\nu$  – скорость движения дислокации.

Следует отметить, что пластическая деформация осуществляется движением дислокаций разных ориентаций  $\vec{\xi}_i$  и с разными векторами Бюргерса  $\vec{b}_i$ . Кроме того, движутся они с разными скоростями  $\nu_i$ . Тогда в самом общем случае

$$d\varepsilon_{ij} = \tau_{mni} \sum_{\beta} \int d\Omega \nu_m \rho_{dn} b_j f_{\beta}(\vec{\xi}, \vec{r}, t). \quad (240)$$

Для количественной оценки дислокационной структуры кристалла здесь введена функция распределения дислокаций  $f_{\beta}(\vec{\xi}, \vec{r}, t)$  по векторам Бюргерса  $\vec{b}$  и направлениям  $\vec{\xi}$ , зависящая от координат  $\vec{r}$  и времени  $t$ . Эта функция определяется так, что величина  $\sum_i \int d\Omega f_{b_i}(\vec{\xi}, \vec{r}, t)$  есть суммарная длина всех дислокаций любых ориентаций  $\vec{\xi}$  с любыми векторами Бюргерса  $\vec{b}_i$  в единице объема – это, как указывалось выше, есть плотность дислокаций;  $d\Omega$  – элемент телесного угла.

Силу  $\vec{F}_d$ , действующую на единицу длины дислокации и обуславливающую ее движение, в общем случае можно записать в следующем виде:

$$\vec{F} = (\vec{b} \overset{\wedge}{\sigma}) \times \vec{\xi}, \quad (241)$$

где  $\overset{\wedge}{\sigma}$  – тензор напряжений.

Проекция этой силы на плоскости скольжения и переползания обуславливает консервативное и неконсервативное движение. Неконсервативное движение (переползание) сопровождается поглощением или испусканием точечных дефектов:

$$F_k = |\vec{F}| \sin(\vec{n}_k \vec{F}), \quad (242)$$

$$F_{nk} = |\vec{F}| \sin(\vec{n}_{nk} \vec{F}), \quad (243)$$

где  $\vec{n}_k$  и  $\vec{n}_{nk}$  – единичные векторы нормалей к плоскости скольжения и переползания.

При отсутствии внешних напряжений, но при наличии неравновесной концентрации вакансий дислокация также перемещается по нормали к плоскости скольжения. Избыточные вакансии при этом присоединяются к



краю линии полуплоскости. При переползании дислокации этот механизм играет решающую роль, и здесь действует так называемая осмотическая сила.

По найденным полям упругих напряжений дислокаций можно найти упругую энергию тела с дислокацией, которая равна работе  $W_d$  внешних сил, затрачиваемых на образование дислокации.

Для краевой дислокации эта энергия  $W_d^{(e)}$  равна (в расчете на единицу длины):

$$W_d^{(e)} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu_o)} \ln \frac{R}{r_я}, \quad (244)$$

где  $R$  – расстояние от дислокации, где ее поле равно нулю (компенсировано полями соседей  $R \sim \rho_d^{\frac{1}{2}}$ ).

Для винтовой дислокации

$$W_d^{(s)} = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_я}. \quad (245)$$

Для смешанной дислокации ( $b_e = b \sin \Theta$ ,  $b_s = b \cos \Theta$ )

$$W_d = W_d^{(e)} + W_d^{(s)} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu_o)} \ln \frac{R}{r_я} (1 - \nu_o \cos^2 \Theta). \quad (246)$$

Полная энергия дислокации включает также энергию ядра дислокации, т.е. энергию атомов в трубке радиусом  $r_я$ . Анализ показывает, что эта энергия порядка 1–2 эВ на одну атомную плоскость. Основная часть энергии дислокации сосредоточена в ее упругом поле и составляет порядка 10–15 эВ на одно межплоскостное расстояние. Таким образом, полная энергия дислокации  $W_d \sim Gb^2$ . Эта величина называется еще линейной энергией или энергией линейного натяжения дислокации. Важным свойством дислокаций является их термодинамическая неравновесность в кристалле в отличие от возможных термодинамически равновесных концентраций вакансий и междоузельных атомов. Это связано с тем, что даже небольшой участок дислокации длиной в 5 межатомных расстояний имеет энергию порядка 50 эВ. Такая энергия значительно превышает энергию тепловых флуктуаций, и в термодинамическом равновесии кристалл дислокаций не содержит. Поскольку дислокации создают напряженно-деформированное состояние кристалла, то между ними возникают упругие силы взаимодействия. В результате этого в зависимости от характеристик дислокаций возможно их притяжение или отталкивание.

Для винтовых дислокаций:

$$F = \frac{G\vec{b}_1\vec{b}_2}{2\pi r}. \quad (247)$$

Как следует из формулы (247), сила взаимодействия является центральной. Винтовые дислокации притягиваются, если  $\vec{b}_1\vec{b}_2 < 0$ , и отталкиваются, если  $\vec{b}_1\vec{b}_2 > 0$ . Энергия взаимодействия (на единицу длины) двух параллельных краевых дислокаций с произвольными векторами Бюргерса  $\vec{b}_1$  и  $\vec{b}_2$ , расположенных на расстоянии  $r$ , может быть представлена следующим образом:

$$U_e = -\frac{G}{2\pi} \left[ (\vec{b}_1 \times \vec{\xi})(\vec{b}_2 \times \vec{\xi}) + \frac{(\vec{b}_1 \times \vec{\xi})(\vec{b}_2 \times \vec{\xi})}{1 - \nu_o} \right] \ln \frac{r}{r_y} - G \frac{(\vec{b}_1 \times \vec{\xi})\vec{r}(\vec{b}_2 \times \vec{\xi})\vec{r}}{2\pi(1 - \nu_o)r^2}. \quad (248)$$

Компоненты силы взаимодействия можно получить из соотношения  $\vec{F} = -\vec{\nabla}U_e$ :

$$F_x = \frac{Gb_1b_2}{2\pi(1 - \nu_o)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}, \quad (249)$$

$$F_y = \frac{Gb_1b_2}{2\pi(1 - \nu_o)} \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2}. \quad (250)$$

Под действием силы  $F_x$  вторая дислокация движется консервативно в соответствующей плоскости, а под действием силы  $F_y$  она переползает в направлении оси  $y$ . Из формулы (249) следует, что при  $x = 0$  и (или)  $x = y$  взаимодействие равно нулю. При  $x > y$   $F_x > 0$ , что соответствует отталкиванию дислокаций, а при  $x < y$   $F_x < 0$  – притяжению. Следовательно, линии  $y = \pm x$  являются положениями неустойчивого равновесия. В точках  $x = 0$  равновесие устойчиво. В случае разноименных векторов Бюргерса все направления сил меняются на обратные.

Существуют два типа устойчивых конфигураций взаимодействующих дислокаций:

- типа стенки для одноименных дислокаций;
- шахматное расположение для разноименных дислокаций.

Для чисто винтовых дислокаций устойчивые конфигурации отсутствуют. Как следует из формулы (247), разноименные дислокации всегда притягиваются, а одноименные – отталкиваются. Винтовые дислокации могут образовывать устойчивую конфигурацию в том лишь случае, если имеется два набора дислокаций, отличающихся направлением осей, а следовательно, векторов Бюргерса.

Взаимодействие дислокаций возможно не только на больших расстояниях через дальнедействующие поля, но и при их непосредственном соприкосновении (дислокационные реакции). Тем не менее результат такого взаимодействия часто определяется изменением энергии дальнедействующих полей напряжений. Следствием такой реакции является объединение нескольких дислокаций в одну или расщепление одной дислока-

ции на несколько. Направление реакции, по которому пойдет процесс, определяется критерием Франка, учитывающим изменение дальнедействующих полей напряжений:

$$b_1^2 > \sum_{i=2}^n b_i^2, \quad (251)$$

$$b_1^2 < \sum_{i=2}^n b_i^2. \quad (252)$$

Согласно выражению (251), энергетически выгодно расщепление дислокации с вектором  $\vec{b}_1$  на дислокации с векторами  $\vec{b}_2, \dots, \vec{b}_n$ . Если справедливо выражение (252), то выигрыш в энергии достигается при объединении дислокаций с векторами Бюргерса  $\vec{b}_2, \dots, \vec{b}_n$  в дислокацию с соответствующим вектором  $\vec{b}_1$ . Если линия дислокации близка к поверхности, то часть ее поля напряжений обрезается. Дислокации взаимодействуют с поверхностью, стремясь либо выйти на поверхность, либо расположиться в направлении, перпендикулярном поверхности. «Всплывание» дислокации на поверхность наблюдается экспериментально. Как уже известно, поверхность тела, содержащего дислокацию, должна быть свободна от напряжений, а поскольку поле дислокации является дальнедействующим, то, вообще говоря, кристалл должен быть бесконечно большим, чтобы напряжения на его поверхности были близки к нулю.

Пусть дислокация расположена вблизи поверхности (и параллельна ей). В таком случае она должна создавать на поверхности напряжение. Такая ситуация возможна лишь в том случае, когда на указанную поверхность действуют другие тела, чего на самом деле нет. Для разрешения такого парадокса предполагается, что в кристалле создается еще одно поле напряжений, уравнивающее на поверхности поле напряжений дислокации. Это новое поле создает силу, перемещающую дислокацию к поверхности, что приводит к уменьшению энергии кристалла (так как уход термодинамически неравновесного дефекта – дислокации из объема есть энергетически выгодный процесс). Силу взаимодействия дислокации с поверхностью в рамках такого подхода можно модельно представить, если на таком же расстоянии от поверхности (в «вакууме») поместить мнимую дислокацию обратного знака (с  $\vec{b}_{mn} = -\vec{b}$ ), так называемую дислокацию изображения. Разноименные дислокации притягиваются, и, следовательно, дислокация в кристалле подвержена действию выталкивающей силы.

Две взаимодействующие между собой дислокации, разделенные расстоянием  $l$  и имеющие разные знаки (разноименные), называются дислокационным диполем с плечом  $l$ . Диполь может аннигилировать путем встречного переползания дислокаций. Разноименные дислокации, имеющие одну плоскость скольжения, притягиваются друг к другу и аннигили-

руют. Разноименные винтовые дислокации аннигилируют, даже если они не лежат в одной плоскости скольжения.

#### 4.4. Деформация твердых тел и новые уровни дефектов

Как уже указывалось ранее, деформация твердых тел осуществляется путем движения дислокаций (см. формулы (239) и (240)). Такое движение, как правило, сопровождается размножением дислокаций по ряду механизмов. В этом случае отдельные структурные элементы взаимодействуют между собой в рамках модели сплошной среды и для анализа пластического течения материала можно рассматривать один структурный элемент (принцип аддитивности). Только в таком случае возможно чисто дислокационное описание. Однако экспериментальные данные показывают, что ламинарное движение дислокаций в отдельном элементе сохраняется лишь на начальных стадиях деформации, а затем формируется ячеистая структура, в которой разориентация между ячейками непрерывно увеличивается по мере роста степени деформации.

В соответствии с основным принципом неравновесной термодинамики деформируемый материал (являющийся открытой системой) как реакцию на внешнее воздействие формирует каналы диссипации энергии этого воздействия. Каждый канал при этом имеет свой структурный уровень дефектов, эволюция которых обеспечивает указанную диссипацию энергии. Дефекты различных уровней качественно различны, и каждый последующий тип дефектов представляет собой развитие коллективных свойств предыдущего. Смена движений здесь выступает как фактор сохранения сплошности. Фундаментальным моментом здесь является трансляционное движение, которое обязательно должно сопровождаться аккомодационным поворотом на другом структурном уровне, что, в свою очередь свидетельствует о вихревом характере пластической деформации. Если начальные стадии деформации представляют собой линейное перемещение дислокаций (ламинарное течение дислокационной жидкости), то дальнейшее увеличение нагрузки приводит к развитию соответствующих неустойчивостей и нарушению ламинарности. Развитие планарного сдвига в элементе объема кристалла вызывает действие на данный элемент со стороны окружения поворотного момента. Все это делает неустойчивым ламинарное течение кристалла и вызывает вихревой характер движения дислокационной жидкости (бифуркации стационарного ламинарного течения). Таким образом, имеет место возникновение ячеистых дислокационных структур в деформированном кристалле. Особую роль здесь начинают играть коллективные эффекты в системе дислокаций. Это связано с тем, что энергия взаимодействия дислокаций пропорциональна квадрату их плотности, а собственная энергия – первой степени плотности. Из этого следует, что при некоторой критической плотности  $\rho_d^k$  ( $10^{13}$ – $10^{15}$  м<sup>-2</sup> для металлов) перемещение отдельной дислокации становится невозмож-

ным и такая совокупность взаимодействующих дислокаций приобретает свойства автономного дефекта другого уровня (дисклинация). И теперь уже этот дефект будет определять дальнейшее поведение кристалла. Здесь можно предположить, что при росте концентрации дисклинаций и «включении» взаимодействия между ними при их критической концентрации начнется формирование дефектов следующего уровня – диспираций и т.д.

При рассмотрении таких процессов следует учитывать масштабные уровни, на которых развиваются указанные трансляционно-ротационные процессы. При росте нагрузки процесс деформации захватывает все большее количество уровней. Первым в этом отношении можно назвать так называемый мезоскопический уровень (0,1–1,0 мкм). Здесь взаимодействие дислокаций уже начинает существенно влиять на пластические свойства кристалла. Но, с другой стороны, дислокаций еще недостаточно и по их перемещению нельзя проводить усреднение, переходя к континуальному приближению. Длины пробега дислокаций могут превышать размеры этого уровня, в связи с чем объемы с такими размерами обладают необычными как для дискретной физики (кристаллы), так и для механики (континуальная физика) свойствами. При увеличении деформации захватываются десятки и сотни мезоскопических уровней и происходят качественные изменения.

Следует отметить, что на всех уровнях деформация идет так же, как и на микроуровне – путем зарождения и движения дефектов. На микроуровне такими дефектами являются дислокации, которые можно классифицировать как дефекты первого порядка. Средой, в которой они создаются, является идеальный кристалл (рождение из «вакуума»). Дефекты второго порядка – дисклинации, имеющие кроме трансляционных еще и поворотные сдвиги, создаются из среды связанных между собой дислокаций. Дислокационное поле, порождающее дисклинации, является как бы «перенормированным вакуумом». Как уже отмечалось выше, на поле взаимодействующих дисклинаций возможна генерация дефектов третьего порядка – диспираций.

Появление дисклинаций связано с развитием дислокационной неустойчивости, причем их появление требует определенного пространственного масштаба. Это связано с тем, что масштаб ротаций требует достаточного большого количества элементарных агентов деформации для реализации поворота. С другой стороны, размеры этой области должны быть ограничены условием возникновения упрочнения при развороте ( $0,1 \leq L \leq 10$  мкм). Описанная картина напоминает фазовые переходы с формированием зародышей нового типа дефектов и их дальнейшим развитием. Необходимо также учитывать, что дефекты трансляционного поворотного типа разнесены по структурным уровням. Поскольку основным полем, которое определяет деформацию, является трансляционное, то оно должно присутствовать во всех случаях.

Для поликристаллов вид деформации внутри зерен за счет движения их как целых зависит от сопротивления перемещению трансляционных дефектов в зернах и между ними. Так, на ранних стадиях, когда в зернах наблюдается трансляционное скольжение, зерна претерпевают повороты как целые. При развитой фрагментации, когда деформация происходит из-за увеличения разориентации между фрагментами, зерна должны претерпевать трансляцию. Это отражает тот факт, что один вид движения (например трансляция) на одном структурном уровне порождает другой вид (например поворот) на смежном структурном уровне. Если зерно менее прочно, чем граница, то трансляционная деформация идет внутри зерна, а зерна испытывают повороты под действием крутящих моментов  $\sigma L^2$  (где  $\sigma$  – переменные напряжения). Здесь величина крутящего момента дана на единицу длины.

Зарождение дефектов нового уровня на поле сильно взаимодействующих дефектов предыдущего уровня (коллективные эффекты) в кристаллах должно приводить к появлению нового качества у кристалла как единого целого. Дислокации являются физической причиной появления картанова кручения, а дисклинации приводят к появлению кривизны Римана—Кристоффеля. В этой связи кристалл с дислокациями обладает метрикой Эвклида, а кристалл с дисклинациями, приводящими к появлению осей симметрии 5-го и 7-го порядков, представляет собой начальную стадию процесса перехода кристалла в аморфное состояние.

### Дисклинации

Простейшие модельные представления дислокаций и дисклинаций основаны на разрезе (мысленном) определенных геометрических фигур (например полых цилиндров) и смещении и сдвиге границ (плоскостей) разреза друг относительно друга. Поля напряжений, возникающих при этом в окружающем материале, рассчитываются в рамках континуальной теории упругости (рис.17).

На рис.17 представлены несколько возможных вариантов сдвигов и смещений краев разреза относительно друг друга. Смещение плоскостей I и II вдоль оси  $x$  (рис.17, а) соответствует образованию краевой дислокации, смещение в направлении оси  $y$  приводит к образованию винтовой дислокации (рис.17, б). Сдвиг плоскостей I и II относительно друг друга на определенный угол (рис.17, в) соответствует образованию дисклинации кручения, а разворот берегов разреза на угол  $\omega$  (рис. 17, г) представляет собой формирование клиновой дисклинации.

Мощность дисклинации (аналог вектора Бюргерса) определяется формулой

$$\vec{\omega} = \oint \frac{\partial \vec{\Omega}}{\partial \vec{r}} d\vec{r}, \quad (253)$$

где  $\vec{\Omega}$  – вектор поворота.

Если края разреза одновременно сместить на вектор  $\vec{b}$  и подвергнуть взаимному повороту на угол  $\omega$ , то получившийся дефект в материале будет представлять собой одновременно и дислокацию и дисклинацию. Разрывы векторов поворота  $\vec{\Omega}$  и смещения  $\vec{u}$  на противоположных берегах разреза могут быть представлены следующим образом:

$$\vec{\Omega}_I - \vec{\Omega}_{II} = \vec{\omega}, \quad \vec{u}_I - \vec{u}_{II} = \vec{b} + \vec{\omega} \times \vec{r}. \quad (254)$$

Индексы I и II, как и прежде, относятся к противоположным берегам (плоскостям разреза):

$$\vec{b} = \oint_L (\hat{\varepsilon} + \vec{r} \times \hat{\nabla} \times \hat{\varepsilon}) d\vec{r}, \quad (255)$$

$$\vec{\omega} = \oint_L \hat{\nabla} \times \hat{\varepsilon} \times d\vec{r}. \quad (256)$$

Формулы (255) и (256) следуют из соотношений:

$$\frac{d\vec{\Omega}}{d\vec{r}} = \hat{\nabla} \times \hat{\varepsilon}; \quad \frac{d\vec{u}}{d\vec{r}} = \hat{\varepsilon} + \vec{r} \times \hat{\nabla} \times \hat{\varepsilon};$$

здесь  $\hat{\varepsilon}$  – тензор деформации.

Образование дисклинации можно представить как реакцию матрицы на удаления части материала кристалла (рис.18) и сведения краев OA и OB друг к другу. В данном конкретном случае удален 90-градусный сегмент AOB. Это так называемая 90-градусная клиновая дисклинация. Она вносит в кристалл новое качество: ось симметрии 4-го порядка преобразуется в поворотную ось третьего порядка. 60-градусная клиновая дисклинация приводит к образованию в кристалле с осью 6-го порядка оси симметрии 5-го порядка.

Энергия дисклинации  $W_D$  (в расчете на единицу длины) на много порядков больше энергии дислокации:

$$W_D \sim \frac{G\omega^2 R^2}{16\pi(1-\nu_o)}, \quad (257)$$

где  $R$  – размеры кристалла.

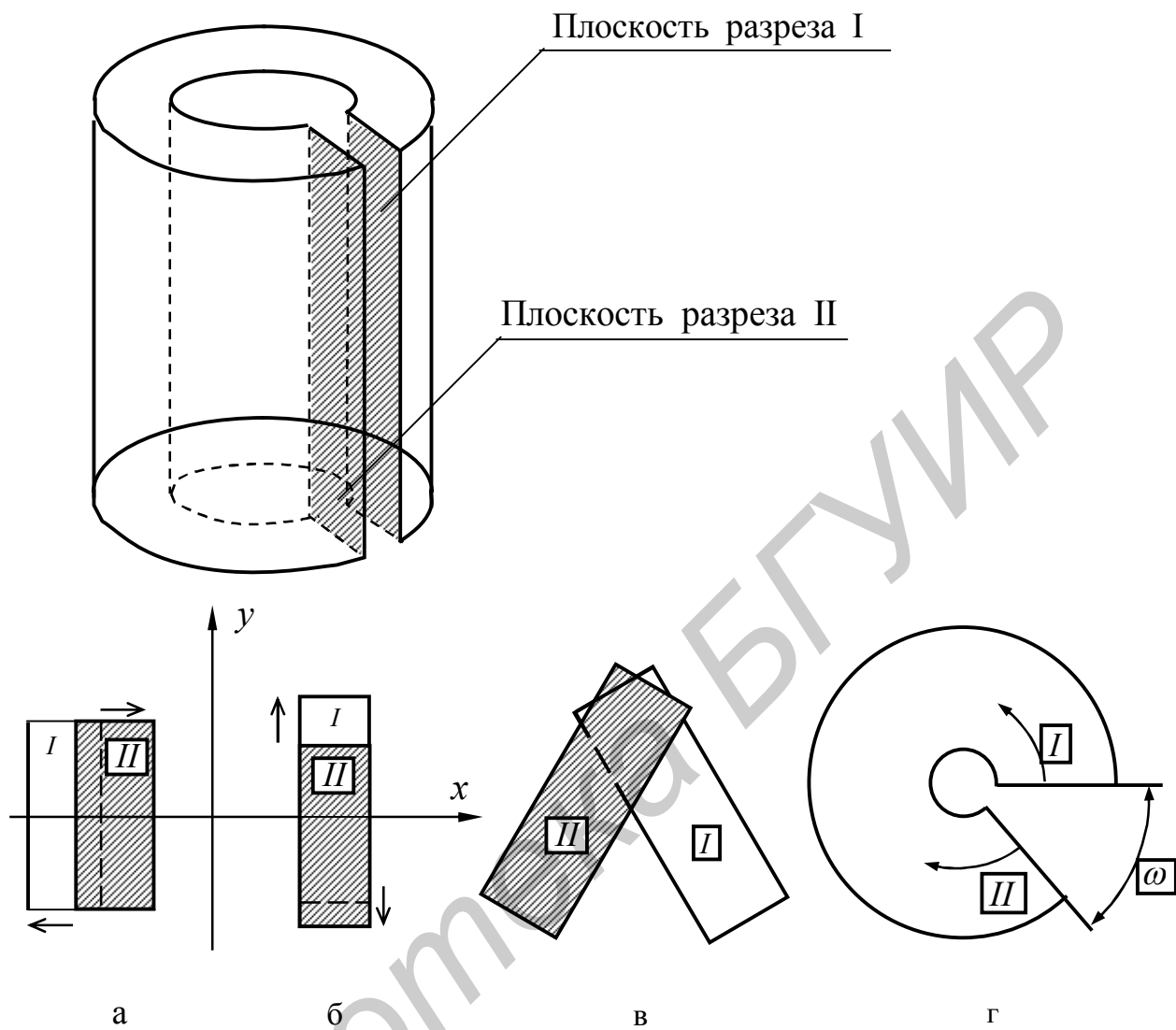


Рис.17

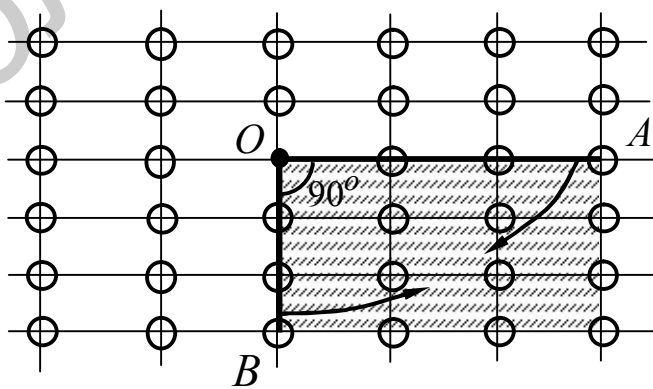


Рис.18



Движение дисклинаций, так же как и дислокаций, носит как консервативный характер (скольжение без поглощения или испускания точечных дефектов), так и может быть неконсервативным (переползание с участием точечных дефектов).

#### 4.5. Влияние дислокаций на физические свойства материалов

Дислокации в кристаллах вызывают следующие нарушения кристаллической решетки: поля упругих напряжений, нарушенные (разорванные) или ненасыщенные связи, области пространственного заряда, окружающие дислокации. Рассмотрим в качестве примера влияние дислокаций на свойства электропроводности полупроводниковых кристаллов (по материалам отчетов по НИР БГУ, НИИ ПФП при БГУ).

Локальные поля упругих напряжений изменяются от чистого сжатия до чистого растяжения вдоль дополнительной полуплоскости. Это приводит к изменению ширины запрещенной зоны полупроводника. Теоретические расчеты показывают также, что под влиянием связанных с дислокациями полей деформации в запрещенной зоне могут появиться дискретные энергетические уровни или зоны в результате ответвления их от одной из энергетических зон.

В первых экспериментальных исследованиях влияния дислокаций на электрические свойства кремния и германия было отмечено увеличение удельного сопротивления и уменьшение времени жизни неосновных носителей заряда в пластически деформированных кристаллах *n*-типа, что объяснено исходя из представления о разорванных связях, возникающих у дислокации. Однако акцепторные центры, связанные с дислокациями, отличаются от других акцепторов, например примесей элементов третьей группы. Отличие состоит в том, что дислокационные центры не распределены по кристаллу равномерно, а образуют линии, причем расстояние между соседними центрами данной линии – порядка постоянной решетки, в то время как расстояние между линиями зависит от плотности дислокаций и однородности их распределений.

Проанализируем роль разорванных связей дислокаций в изменении электрических свойств полупроводниковых кристаллов. Валентный электрон, захваченный на разорванную связь, может обладать меньшей энергией, чем в зоне проводимости  $E_C$ , но большей, чем в валентной зоне  $E_V$ , т.е. энергетический уровень этого электрона будет лежать в запрещенной зоне. В образцах *n*-типа, когда уровень Ферми  $\varepsilon_F$  находится ниже уровня валентного электрона, следует ожидать, что дислокация будет захватывать электроны из зоны проводимости, проявляя акцепторное действие. Электропроводность при этом уменьшится. Не исключено, что в запрещенной зоне лежит также энергетический уровень неспаренного «болтающегося» электрона. Последний может быть выброшен в зону проводимости, т.е. в принципе возможно и донорное действие дислокаций.

Так как дислокации представляют собой ряд близко расположенных отдельных акцепторных центров, то только определенная их часть в силу кулоновского взаимодействия может захватить электроны из зоны проводимости.

Эти электроны «спариваются» с «болтающимся» электронами и происходит заполнение разорванных связей дислокации. Степень заполнения разорванных связей зависит не только от положения дислокационного уровня, уровня Ферми, но и от энергии кулоновского взаимодействия между захваченными электронами. Кроме взаимодействия друг с другом захваченные электроны действуют коллективно на электроны, находящиеся вблизи дислокации, увеличивая их электростатическую энергию. При этом в зависимости от расстояния до дислокации изменяется положение потолка валентной зоны и дна зоны проводимости.

Если  $c$  – расстояние между захваченными электронами,  $a^*$  – расстояние между разорванными связями, то степень их заполнения будет  $f = \frac{a^*}{c}$ . В случае, когда  $c$  меньше среднего расстояния между химическими донорами или акцепторами, дислокация будет действовать как отрицательно заряженная линия, отталкивая электроны проводимости и образуя цилиндрическую область положительного пространственного заряда.

В зависимости от отношения тепловой энергии  $k_B T$  к энергии взаимодействия между соседними носителями  $E'_o$ , расположенными в местах ненасыщенных связей

( $E'_o = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o\epsilon a^*}$  – энергия кулоновского взаимодействия электронов на соседних разорванных связях), для расчета степени заполнения  $f$

предложено использовать четыре приближения. При  $fE'_o \ll kT$  хороший результат дает приближение «статистики Ферми». Здесь предполагается, что всем способам распределения электронов вдоль дислокации соответствует одна и та же энергия. При  $fE'_o > kT$  следует использовать приближение «минимальной энергии». Предполагая, что захваченные электроны равномерно распределены вдоль линии дислокации, минимизируют свободную энергию последней и определяют энергию, приходящуюся на один захваченный электрон. В случае, когда  $fE'_o < kT$  и  $fE'_o \approx kT$ , учитывая возможность перескока электронов на соседние разорванные связи, а также возможность перекрытия волновых функций электронов на соседних связях, применяют приближения «статистики Больцмана» или «гармонического осциллятора».

Заряженные дислокации, захватившие электроны, влияют также на процессы рассеяния носителей заряда. Рассматривая параллельные ряды дислокаций, было показано, что подвижность мало меняется при направлении тока вдоль дислокаций. Подвижность электронов в направлении, перпендикулярном к ряду дислокаций, уменьшается либо вследствие искривления траекторий электронов заряженными цилиндрами (малая плотность дислокаций), либо из-за снижения среднего времени свободного пробега носителей при рассеянии их дислокациями с изменением компоненты импульса, нормальной к направлению ряда дислокаций (высокая плотность дислокаций).

Однако ряд экспериментов по исследованию электрических, оптических, магнитных и других свойств кристаллов с повышенной плотностью дислокаций не удается объяснить только на основе представлений о разорванных связях дислокаций. Возникшие трудности обусловлены сложностью разделения эффектов, связанных с «чистыми» дислокациями и влиянием образующейся на них атмосферы примесных атомов и точечных дефектов, т.е. можно выделить «прямое» и «косвенное» действия дислокаций. Первое объясняется наличием разорванных связей в ядре дислокаций, второе – возможностью скопления примесей и образования комплексов дефектов вблизи дислокаций.

Наличие в ядре дислокации разорванных связей, способных захватывать или отдавать электроны, обуславливает появление в запрещенной зоне локальных энергетических уровней. Многочисленные экспериментальные исследования влияния дислокаций на электрофизические свойства кремния позволили обнаружить в запрещенной зоне большое число донорных и акцепторных энергетических уровней. При этом так или иначе предполагается связь наблюдаемых энергетических уровней с чисто структурными дефектами – дислокациями. Прежде всего необходимо отметить, что большое число энергетических уровней, возникающих при пластической деформации кремния, может быть связано, во-первых, с различными методами и режимами введения дислокаций, а следовательно, и с различной дислокационной структурой кристаллов в экспериментах различных авторов, во-вторых, с различными методиками исследования.

К настоящему времени накоплен довольно большой экспериментальный материал по влиянию дислокаций на электрофизические свойства кремния. В связи с этим может быть поставлен вопрос о создании общей теории, объясняющей все многообразие экспериментальных данных. Электропроводность дислокационных кристаллов складывается из проводимости свободных электронов ( $\sigma_{св}$ ), проводимости электронов, локализованных на донорной примеси ( $\sigma_d$ ), и проводимости электронов на дислокациях ( $\sigma_D$ ):

$$\sigma = \sigma_{св} + \sigma_d + \sigma_D.$$

При низких температурах ( $T < 20K$ ) имеет место прыжковая проводимость:  $\sigma = \sigma_d + \sigma_D$ . Преобладание прыжковой проводимости по донорной примеси или по дислокациям определяется плотностью последних. Не все разорванные связи в ядре дислокации заполняются электронами, поэтому при высокой плотности дислокаций по ним возможна прыжковая проводимость, т.е.  $\sigma = \sigma_D$ , и электропроводность растет с увеличением плотности дислокаций. Аналогичные предпосылки лежат также в основе объяснения высокочастотной проводимости дислокационных кристаллов.

В области относительно высоких температур  $\sigma = \sigma_{св}$ . В этом случае проводимость кристаллов уменьшается с увеличением плотности дислокаций. Здесь следует указать на наличие анизотропии проводимости. Более высокие значения удельного сопротивления в дислокационных кристаллах при протекании тока перпендикулярно дислокациям объясняются на основе модели Ри-

да, предполагающей наличие вокруг дислокации цилиндрических областей пространственных зарядов, недоступных для движения электронов. При этом с увеличением плотности дислокации имеет место уменьшение подвижности носителей заряда, причем более резкое в области низких температур.

Уменьшение электропроводности кристаллов с дислокациями обусловлено не только уменьшением подвижности при рассеянии свободных носителей заряда, но и изменением их концентрации за счет акцепторного действия дислокаций в *n*-кремнии и донорного – в *p*-кремнии. Однако акцепторное действие дислокаций, обусловленное захватом электронов разорванными связями дислокаций, преобладает, и при достаточно высокой их плотности возможна *n-p*-инверсия типа проводимости.

Как видно, объяснение большинства экспериментальных работ по влиянию дислокаций на электрические характеристики кремния может быть дано на основе лишь простых представлений о наличии у дислокаций разорванных связей, захватывающих носители заряда. Однако в ряде случаев учитываются поведение захваченных электронов, т.е. возможность их перескоков с одной разорванной связи на соседнюю, а также электростатическое и обменное взаимодействие между локализованными на разорванных связях электронами. В результате делается вывод, что дислокации не создают в запрещенной зоне отдельные локальные уровни, а образуют непрерывные энергетические зоны, степень заполнения которых и определяет изменения электрофизических свойств. Следует заметить, что информацию о состоянии и взаимодействии электронов на разорванных связях в ядре дислокации может дать метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

С возможностью образования у дислокации примесно-дефектной атмосферы связано, как уже отмечалось, «косвенное» действие дислокаций. Образование примесно-дефектной атмосферы дислокаций обусловлено наличием взаимодействия между дислокациями и термодинамически равновесными точечными дефектами кристаллической решетки, примесными центрами, более сложными комплексами, возникающими в образце в процессе его выращивания и термообработок. Следует учитывать также «косвенные» механизмы влияния дислокаций на электрофизические свойства кремния, суть которых состоит в активировании при пластической деформации электрически нейтральных в отсутствие дислокаций дефектов, т.е. в изменении в поле дислокационных микронапряжений состояния точечных дефектов структуры. Однако более вероятным представляется, что в процессе пластической деформации при движении дислокаций на них собираются примесные атомы. В результате вблизи дислокаций формируется область с высокой концентрацией атомов примесей, которые могут образовывать комплексы друг с другом или с атомами кремния, расположенными на краю лишней полуплоскости в ядре дислокации. При этом может уменьшиться концентрация собственно дислокационных центров за счет нейтрализации оборванных связей.

Исследования влияния наличия кислородных атмосфер вокруг дислокаций на время жизни неосновных носителей заряда позволили предполо-

жить, что атомы кислорода захватывают «болтающиеся» электроны и превращаются в двукратно заряженные ионы, а затем оседают вдоль дислокаций, образуя двуокись кремния. Таким образом, происходит уменьшение числа центров рекомбинации, которыми являются разорванные связи дислокаций. Осаждение примесей на дислокациях изменяет и их электрическую активность, о чем свидетельствуют эксперименты по насыщению деформированных образцов железом. После диффузии железа практически уничтожается влияние пластической деформации на изменение концентрации носителей заряда.

Повышенная концентрация примесных атомов и собственных точечных дефектов вблизи дислокаций может привести к возникновению новых электронных состояний на дислокациях. Косвенное действие дислокаций, связанное с образованием в их примесной атмосфере кислородно-кремниевых комплексов, отмечено при исследовании зависимости электрических свойств пластически деформированных кристаллов кремния от длительности, температуры деформации или отжига, а также примесного состава кристаллов. Известно, что термическая обработка кристаллов приводит к образованию донорных центров, связанных с кислородно-кремниевыми комплексами. В процессе пластической деформации эффективность введения таких комплексов вблизи дислокаций резко возрастает, что может привести к увеличению концентрации электронов при введении дислокаций, т.е. донорное действие кислородно-кремниевых комплексов на дислокациях («косвенное» действие дислокации) в некоторых случаях даже превышает акцепторное действие самих дислокаций («прямое» действие дислокаций).

Весьма интересными являются результаты исследований изменения электрических свойств кремния под влиянием атмосферы точечных дефектов на дислокациях. В закаленных после пластической деформации кристаллах обнаружено, что характер воздействия дислокации на электрические свойства определяют не оборванные связи, а комплексы точечных дефектов, которые образуются за счет упругого и электростатического взаимодействия вакансий и примесных атомов, сосредоточенных в атмосфере вокруг дислокаций. Перестройка атмосферы комплексов точечных дефектов в результате отжига при температуре деформации или длительной выдержке при комнатной температуре (старение кристаллов) вызывает изменение концентрации и подвижности носителей заряда, т.е. атмосфера вакансий, способных мигрировать и образовывать комплексы между собой и с примесными атомами, находится в непрерывном движении.

Таким образом, характер воздействия дислокаций на электрофизические свойства кремния определяется как их «прямым» влиянием, так и «косвенным». Было бы ошибочным отдавать предпочтение какому-либо одному из этих факторов. При интерпретации экспериментальных результатов следует учитывать не только наличие у дислокаций разорванных связей, но и возможность образования примесной атмосферы.

При теоретическом рассмотрении взаимодействия радиационных дефектов (РД) (вакансий, междоузельных атомов, их комплексов) с дислокациями

используется подход, аналогичный описанию взаимодействия с дислокациями примесных атомов. Он основан на решении уравнения диффузии с учетом сил, действующих на точечный дефект со стороны дислокации и соответствующих краевых условий.

Взаимодействие между радиационными дефектами и дислокациями в зависимости от расстояния между ними разделяют на сильное и слабое. Сильное взаимодействие имеет место в том случае, когда дефект находится вблизи ядра дислокации. На него действуют ядерные силы, которые быстро убывают с расстоянием. Слабое взаимодействие проявляется тогда, когда РД находится за пределами ядра дислокации. Слабое взаимодействие разделяют на упругое, электрическое и химическое. Упругое взаимодействие, в свою очередь, обусловлено размерным фактором, когда размеры РД отличны от размеров атомов матрицы, и модульным фактором, когда имеет место различие упругих постоянных матрицы и РД. Электрическое взаимодействие существует в случае, если РД имеет заряд и притягивается или отталкивается от заряженной дислокации. Химическое взаимодействие связано с различной растворимостью РД вблизи дислокации и вне ее.

Эксперименты на кристаллах, различная плотность дислокаций в которых создавалась при их выращивании, показывают, что наличие дислокаций (до плотностей  $\sim 10^5 \text{ см}^{-2}$ ) существенно не влияет на образование А-центров. В то же время А-центры могут образовываться вблизи дислокаций и далеко от них, причем первые имеют меньшую энергию активации отжига. При наличии дислокаций в кристалле изменяется также температурная устойчивость дефектов с уровнем  $E_V + 0,30 \text{ эВ}$  (К-центр), которые начинают отжигаться в две стадии.

Скорость введения РД заметно (на два порядка) уменьшается с ростом плотности дислокаций и имеет место обеднение энергетического спектра уровней дефектов. Эти результаты объясняются захватом РД дислокациями. Наличие дислокаций в кристалле изменяет также характер зависимости эффективности введения А-центров от плотности потока электронов. Наряду со взаимодействием РД с самими дислокациями возможно взаимодействие РД и с атомами примесей, осажденных на дислокациях. Об этом свидетельствуют эксперименты по удалению атомов железа из примесной атмосферы дислокаций при облучении.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. – М.: Наука, 1976.
2. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. – М.: Наука, 1977.
3. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Наука, 1978.
4. Кристи Р., Питти А. Строение вещества: введение в современную физику. – М.: Наука, 1969.
5. Ландау Л.Д., Ахиезер А.И., Лифшиц Е.М. Курс общей физики. – М.: Наука, 1965.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика: В 9 ч. – М.: Наука, 1976. Ч. 1.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. – М.: Наука, 1987.
8. Наркевич И.И., Волмянский Э.И., Лобко С.И. Физика для ВТУЗов: В 2 т. – Мн.: Выш. шк., 1992. Т. 1–2.
9. Нелаев В.В. Многомерное моделирование имплантационных процессов в технологии микроэлектроники методом молекулярной динамики и в континуальном приближении: Дис. докт. физ.-мат. наук. – Мн.: БГУИР, 2001.
10. Никаноров С.П., Кардашев Б.К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. – М.: Наука, 1985.
11. Савельев И.В. Курс общей физики: В 3 т. – М.: Наука, 1987. Т.1–3.
12. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике: В 9 ч. – М.: Мир, 1976. Ч. 1–9.
13. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. – М.: Атомиздат, 1972.
14. Шпольский Э.В. Атомная физика: В 2 т. – М.: Наука, 1974. Т. 1–2.
15. Вопросы теории дефектов в кристаллах: Сб. научных трудов. – Ленинград: Наука, 1987.

**Учебное издание**

**Квасов Николай Трофимович**

**ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ**

Учебно-методическое пособие  
для лекционных, практических и лабораторных занятий  
для студентов всех специальностей и форм обучения БГУИР

Редактор Н.А. Бебель  
Корректор Е.Н. Батурчик  
Компьютерная верстка Т.В. Шестакова

---

Подписано в печать 21.04.2003.  
Печать ризографическая.  
Уч.-изд. л. 4,6.

Формат 60x84 1/16.  
Гарнитура «Таймс».  
Тираж 100 экз.

Бумага офсетная.  
Усл. печ. л. 4,88.  
Заказ 82.

---

Издатель и полиграфическое исполнение:  
Учреждение образования  
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».  
Лицензия ЛВ № 156 от 30.12.2002.  
Лицензия ЛВ № 509 от 03.08.2001.  
220013, Минск, П. Бровки, 6