

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ**  
**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования**  
**«Владимирский государственный университет  
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»  
(ВлГУ)**

**А.В. Малеев**

**Лекции**  
**по**  
**ФИЗИКЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА**  
**(учебное пособие для студентов физико-математического  
факультета Педагогического института ВлГУ)**

Владимир 2015

УДК 372.853

Рецензент

**В.А. Игонин**, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры технико-технологических дисциплин ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

МАЛЕЕВ А.В. Лекции по физике твердого тела. Учебное пособие для студентов физико-математического факультета Педагогического института ВлГУ – Владимир, ВлГУ, 2015. – 71 с.

В пособии представлен конспекты курса лекций раздела «Физика твердого тела» дисциплины «Основы теоретической физики», которые автор читал студентам физико-математического факультета Педагогического института ВлГУ.

© Малеев А.В., 2015  
© ФГБОУ ВПО ВлГУ, 2015

## Оглавление

Лекция 1. Типы межатомных связей.....	5
1.1. Кристаллические и аморфные тела.....	5
1.2. Ковалентная связь.....	7
1.3. Ван-дер-ваальсово взаимодействие.....	8
1.4. Ионная связь.....	9
1.5. Водородная связь.....	11
1.6. Металлическая связь.....	12
Выводы.....	12
Лекция 2. Симметрия кристаллов.....	14
2.1. Операции симметрии конечных объектов.....	14
2.2. 32 класса точечной симметрии.....	17
2.3. Кристаллическая решётка. 14 типов решёток Браве.....	19
2.4. Симметрия кристаллических структур. 230 пространственных групп симметрии.....	22
Лекция 3. Рентгеновский структурный анализ (РСА).....	27
3.1. Основы теории дифракции.....	27
3.2. Условие Лауэ.....	28
3.3. Обратная решётка.....	29
3.4. Метод Лауэ.....	31
3.5. Метод вращения (качания).....	33
3.6. Рентгенография поликристаллов.....	34
Лекция 4. Методы определения кристаллических структур.....	36
4.1. Фазовая проблема РСА.....	36
4.2. Прямые методы расшифровки.....	38
4.3. Паттерсоновские методы расшифровки.....	38
4.4. Методы систематического поиска.....	39
Лекция 5. Тепловые свойства твёрдых тел.....	42
5.1. Волны в одномерном одноатомном кристалле.....	42
5.2. Фононная модель тепловых колебаний.....	44
5.3. Тепловое расширение.....	45
5.4. Теплопроводность твёрдых тел.....	46
5.5. Теплоёмкость твёрдых тел.....	47
Лекция 6. Элементы зонной теории твёрдых тел.....	49

6.1. Одноэлектронная модель кристалла.....	49
6.2. Энергетические зоны кристалла .....	49
6.3. Образование энергетических зон в упрощённой модели кристалла.....	51
6.4. Зонная теория проводимости .....	53
Лекция 7. Электропроводность металлов.....	57
7.1. Классическая электронная теория металлов.....	57
7.2. Квантовая статистика электронов в металле .....	58
7.3. Сверхпроводимость .....	59
Лекция 8. Дефекты в кристаллах.....	62
8.1. Точечные дефекты .....	62
8.2. Линейные дефекты .....	64
Лекция 9. Магнитные свойства твёрдых тел.....	67
9.1. Диамагнетизм и парамагнетизм .....	67
9.2. Ферромагнетизм.....	68
Литература .....	71

## Лекция 1. Типы межатомных связей

- 1) Кристаллические и аморфные тела.
- 2) Ковалентная связь.
- 3) Ван-дер-ваальсово взаимодействие.
- 4) Ионная связь.
- 5) Водородная связь.
- 6) Металлическая связь.

### 1.1. Кристаллические и аморфные тела

Всякое жидкое вещество при охлаждении теряет свою текучесть и приобретает свойство упругости – способности сохранять форму под воздействием внешних сил – т.е. переходит в твёрдое состояние. Однако переход из жидкого состояния в твёрдое состояние у разных веществ происходит по-разному. Существует два вида затвердевания:

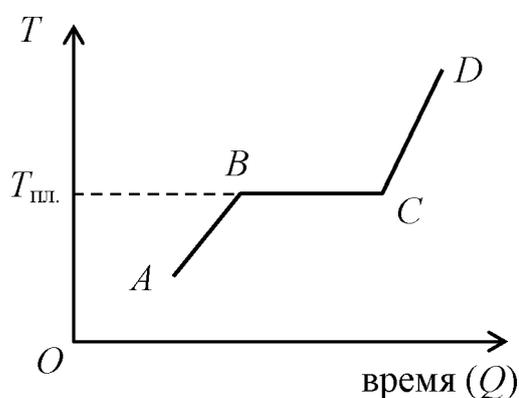
- 1) *Кристаллизация*. В этом случае в охлаждённой до определённой температуры жидкости возникают маленькие кристаллики, представляющие собой области, упорядоченно расположенных и прочно связанных частиц (молекул, атомов или ионов). Эти кристаллики становятся центрами кристаллизации; при дальнейшем отводе тепла они расширяются и охватывают весь объём вещества.
- 2) Затвердевание, связанное со сравнительно быстрым повышением вязкости жидкости при понижении температуры. Существует две разновидности веществ с такого рода затвердеванием:
  1. У некоторых веществ кристаллизация не наблюдается ни при каких условиях, например, сургуч, воск, смола. Такие вещества называют *аморфными*.
  2. Другие вещества при определённых условиях способны кристаллизоваться, но при быстром понижении температуры, их вязкость так быстро растёт, что молекулы этого вещества не могут достаточно свободно перемещаться, что необходимо для формирования и роста кристалликов. Такие вещества называют *стеклообразными*. Само их название показывает, что примером таких веществ является обычное стекло. Стеклообразные тела также относят к аморфным. В стёклах, как правило, процесс кристаллизации очень медленно происходит и в твёрдом состоянии, причем, чем выше температура, тем интенсивнее. Это явление в технике носит название *зарухания* стекла.

Аморфные тела, как первого, так и второго вида в той или иной степени обладают слабовыраженным свойством текучести. Например, если воск или сургуч, в виде отдельных кусков поместить в некоторую ёмкость, то через некоторое, достаточно продолжительное время, куски сольются и приобретут форму ёмкости. Другой пример: старые оконные стёкла или стёкла старинных зеркал несколько толще снизу, чем в верхней части, что

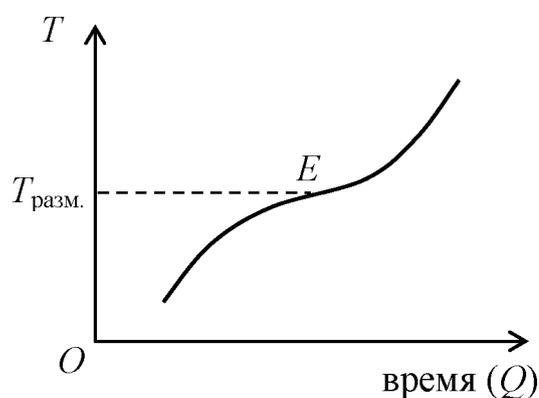
объясняется тем, что за большое время, даже хрупкое стекло медленно течёт, поэтому, строго говоря, *твёрдыми телами* следует называть только кристаллические тела. Аморфные же тела следует считать своеобразными жидкостями с очень высокой вязкостью.

Выясним в чём же основные отличия аморфных тел от кристаллических.

- 1) Главное отличие связано с принципиальными различиями в их строении. В кристаллических телах существует как ближний порядок (одинаковые окружения молекул соседними молекулами), так и дальний порядок (повторяемость в пространстве целых блоков молекул). В аморфных телах существует только ближний порядок.
- 2) С энергетической точки зрения в кристаллических и аморфных телах затвердевание (плавление) происходит по-разному. У кристаллических тел есть *температура плавления* – температура, при которой подводимое к телу тепло не приводит к повышению температуры. С температурой плавления связано и существование *удельной теплоты плавления* – энергии, необходимой для плавления 1 кг вещества. Для аморфных тел не существует понятий температуры плавления и удельной теплоты плавления. На графиках это проявляется в существовании у кристаллических веществ горизонтального участка ВС – подводимое тепло не приводит к увеличению температуры. У аморфных тел горизонтального участка нет, есть лишь точка перегиба Е. Температура, соответствующая этой точке перегиба, условно называется *температурой размягчения*.



кристаллическое тело



аморфное тело

- 3) О принципиальном отличии механизмов затвердевания в кристаллических и аморфных телах свидетельствует явление *переохлаждения жидкости*. Дело в том, что для начала процесса кристаллизации необходимо наличие центров кристаллизации. Обычно в качестве таких центров выступают пылинки, посторонние включения или неровности на стенках сосуда, но в чистой жидкости в сосуде с ровными стенками может оказаться, что понижение температуры ниже температуры плавления не приводит к образованию кристаллов из-за отсутствия центров кристаллизации. После появления хотя бы одного

центра кристаллизации (например, если бросить в переохлажденную жидкость соринку) почти мгновенно вся жидкость превращается в твердое тело. Некоторые жидкости, например расплавленный гипосульфит, сравнительно легко удаётся переохладить даже на несколько десятков градусов.

- 4) Ещё одной отличительной особенностью кристаллических тел является существование *анизотропии* – неодинаковости физических свойств в разных направлениях. Анизотропия присуща только монокристаллам. В поликристаллах, как и в аморфных телах, она не проявляется.

Эти факты наталкивают на мысль о том, что различия в свойствах твердых (кристаллических) и аморфных тел связано с принципиальными отличиями в их внутреннем строении. В кристаллах есть как ближний, так и дальний порядок. В аморфных телах есть только ближний порядок, дальний порядок в их строении отсутствует. Подробнее о строении твердых тел мы поговорим позже.

В дальнейшем твёрдыми телами мы будем называть только тела в кристаллическом состоянии. В последнее время появились исследования ещё одного состояния вещества – *квазикристаллического*. *Квазикристаллы* - это твёрдые тела, в которых расположение молекул или атомов так же как в кристаллах строго определено (существует и ближний и дальний порядок), но в отличие от кристаллов в квазикристаллах нет трансляционной симметрии (нет кристаллической решётки).

## 1.2. Ковалентная связь

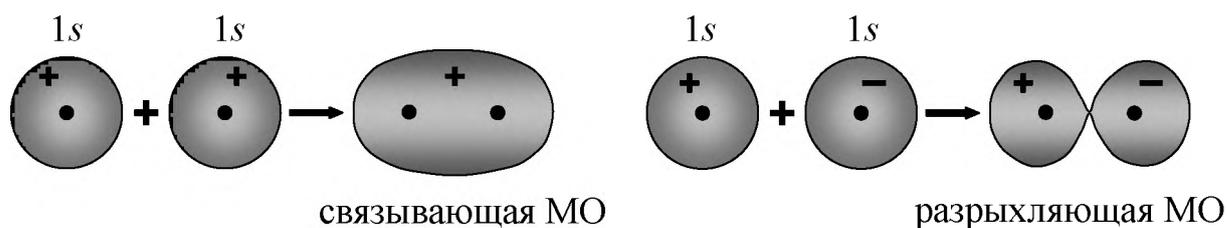
До возникновения квантовой механики ковалентная (валентная или гетерополярная) связь объяснялась обобществлением пары электронов двумя атомами. При совместном движении электронная пара поочередно находится то вблизи первого, то вблизи второго атома. Атом, возле которого находится электронная пара, как бы становится отрицательно заряженным «ионом», а другой атом – положительно заряженным «ионом». Притяжением таких противоположно заряженных «ионов» и объясняется возникновение энергетически сильной ковалентной связи.

С точки зрения квантовой механики электроны не имеют определённой орбиты, поэтому говорить о совместном движении не имеет смысла. Поведение электронов описывается функцией плотности вероятности  $|\psi|^2$  электронов, которая совпадает с квадратом модуля волновой функции. Функция плотности вероятности конкретного электрона в атоме называют атомной орбиталью. Возникновение обменного взаимодействия и, как следствие, сильной энергетической связи объясняется перекрыванием атомных орбиталей, которое приводит к образованию общей молекулярной орбитали.

Простейшим примером ковалентной связи служит молекула  $H_2$ . Электроны в изолированных атомах водорода находятся в  $1s$  состоянии. При сближении атомов атомные орбитали перекрываются и либо усиливают друг

друга (если знаки волновых функций совпадают), либо ослабляют (если знаки волновых функций противоположны). В результате возникает общая молекулярная орбиталь: в первом случае связывающая, во втором разрыхляющая. Образование связывающей орбитали приводит к тому, что вероятность обнаружить электрон между атомами велика, а значит, велика вероятность перехода электронов от одного атома к другому. Возникает сильное обменное взаимодействие, которое и определяет энергетически сильную ковалентную связь.

Образование молекулярной орбитали (МО) при перекрывании двух атомных  $1s$  орбиталей:



К веществам с ковалентной связью относят: 1) большинство органических соединений, в которых на ковалентных связях строятся молекулы; 2) галогены  $F_2, Cl_2, Br_2$ ; 3) кристаллические структуры элементов четвёртой группы: алмаз, графит, кремний. 4)  $H_2, N_2, O_2$ .

### 1.3. Ван-дер-ваальсово взаимодействие

Ван-дер-ваальсово взаимодействие возникает между близко расположенными нейтральными атомами, но без обменного взаимодействия, то есть без обобществления электронов. Оно значительно (на порядок) слабее ковалентной связи. Это взаимодействие впервые предложил учитывать Ян Ван-дер-Ваальс при описании реальных газов.

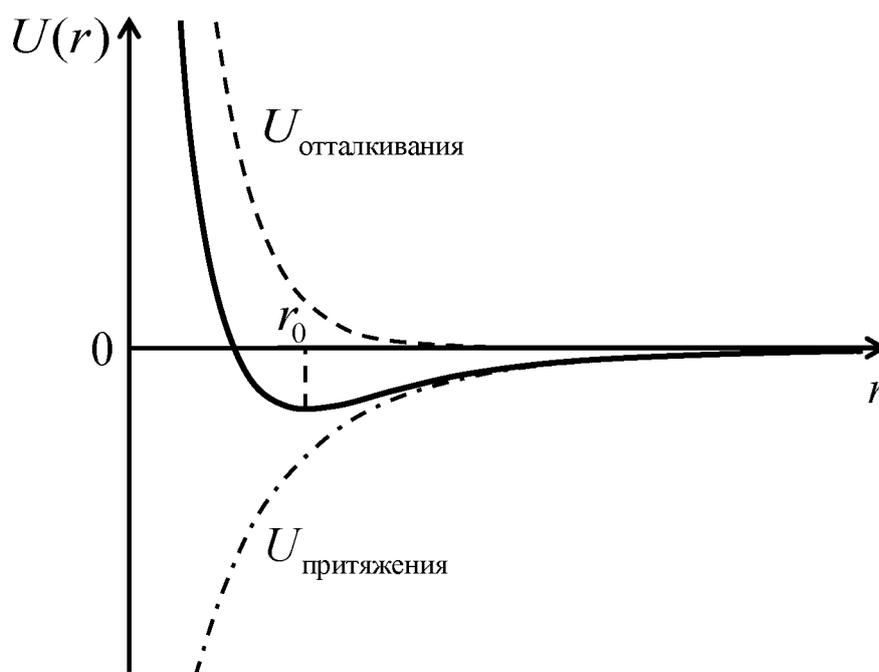
Однако природа его была впервые объяснена лишь в 1930 году Фрицем Лондоном. Нейтральные атомы не обладают дипольными моментами, поэтому не должны притягиваться друг к другу, но из-за принципа неопределённости в атоме существуют так называемые нулевые колебания, которые создают у любого нейтрального атома переменные по величине и направлению флуктуирующие дипольные моменты. Взаимодействие этих дипольных моментов и приводит к возникновению сил притяжения между атомами. Так как поле диполя убывает пропорционально кубу расстояния до диполя, энергия этого взаимодействия оказалась обратно пропорционально

шестой степени  $r$ :  $U_{\text{притяжения}} = -\frac{A}{r^6}$ . При сближении атомов возникают силы

отталкивания, энергия которых как показывает эксперимент обратно пропорциональна двенадцатой степени расстояния. Тогда полная энергия

взаимодействия двух атомов:  $U = U_{\text{притяжения}} + U_{\text{отталкивания}} = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$ .

Ещё лучше энергию отталкивания описывает экспоненциальная зависимость  $U_{\text{отталкивания}} = Be^{-\frac{r}{\rho}}$ , тогда полная энергия взаимодействия  $U = -\frac{A}{r^6} + B \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right)$ , где  $A$ ,  $B$  и  $\rho$  – параметры, которые рассчитываются или подбираются особым образом для каждой пары типов атомов. Расстояние  $r_0$  называется равновесным.



Примерами кристаллов с чисто ван-дер-ваальсовым взаимодействием служат кристаллы замороженных инертных газов: Ne, Ar, Kr, Xe, He. Гелий становится твердым при очень низких температурах порядка 3 К при повышенном давлении. Во всех остальных случаях ван-дер-ваальсового взаимодействие объединяет более жёстко связанные атомы молекул. Это взаимодействие межмолекулярное. Так устроены все молекулярные кристаллы:  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ , а также подавляющее большинство органических кристаллических веществ.

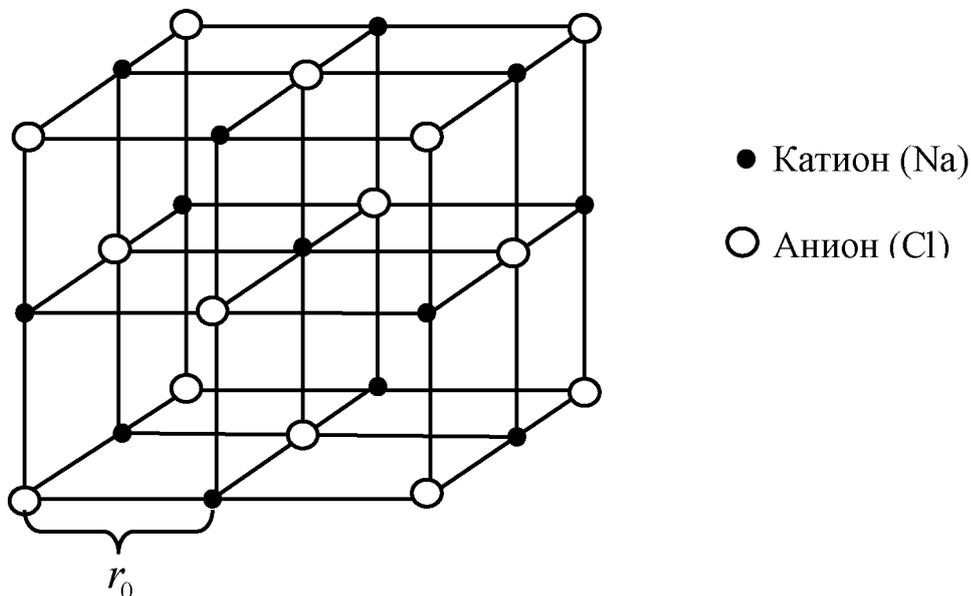
#### 1.4. Ионная связь

Ионные кристаллы состоят из положительно заряженных и отрицательно заряженных ионов. Причём кулоновское отталкивание между одноимёнными ионами оказывается меньше кулоновского притяжения разноимённых ионов. Для пары разноимённых одновалентных ионов энергия притяжения  $U_{\text{притяжения}} = -k \frac{e^2}{r}$ . Энергия отталкивания, как и в предыдущем

случае,  $U_{\text{отталкивания}} = Be^{-\frac{r}{\rho}}$ . Тогда полная энергия взаимодействия пары ионов

$$U(r) = -k \frac{e^2}{r} + Be^{-\frac{r}{\rho}}.$$

В ионных кристаллах аналогично взаимодействуют катионы (положительно заряженные ионы) и анионы (отрицательно заряженные ионы). Отличие заключается в том, что между одноимённо заряженными ионами возникает электростатическое отталкивание, а не притяжение. Поэтому суммарная энергия взаимодействия в ионных кристаллах сильно зависит от геометрии расположения ионов. Ярким примером ионного кристалла являются кристаллы хлорида натрия NaCl (поваренная или каменная соль).



Катион окружён шестью ближайшими анионами, с которыми есть и кулоновское притяжение, и отталкивание, связанное с перекрытием электронных плотностей. Со всеми другими ионами действуют только кулоновские силы. Обозначим минимальное расстояние между ионами через  $r_0$ . От выбранного нами катиона шесть анионов находятся на расстоянии  $r_0$ . До ближайших двенадцати катионов расстояние  $r_0\sqrt{2}$ . До следующих восьми анионов расстояние  $r_0\sqrt{3}$  и так далее. Таким образом энергию взаимодействия выбранного нами катиона со всеми остальными ионами кристалла можно определить как:

$$U_{\text{кул.}} = -\frac{ke^2}{r_0} \left( 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots \right).$$

Считая кристалл бесконечным, сумма в скобках будет представлять собой бесконечный ряд. Оказывается, этот ряд сходится. В общем случае эту сумму обозначают  $\alpha$  и называют постоянной Маделунга. Эта постоянная определяется параметрами и симметрией решётки кристалла.

Полной энергией кристалла называют среднюю энергию, приходящуюся на одну пару ионов. Через постоянную Маделунга эта энергия выражается по формуле:

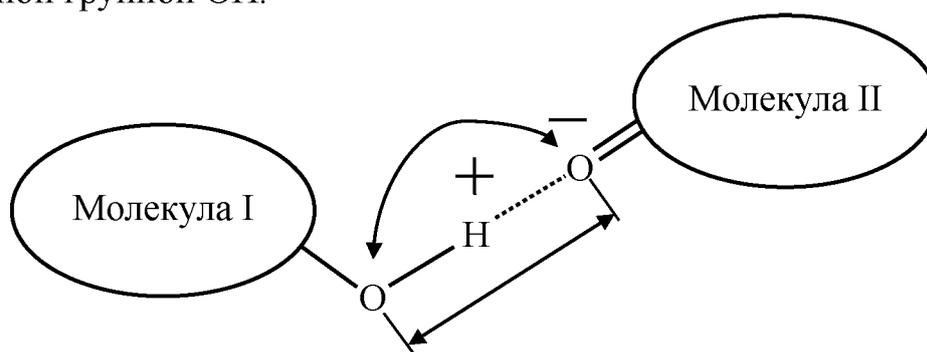
$$U_i = -k \frac{\alpha e^2}{r_0} + C \exp\left(-\frac{r_0}{\rho}\right) \approx -k \frac{\alpha e^2}{r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right).$$

Мы предполагаем, что катион стопроцентно отдаёт свой электрон аниону. Это почти так для пар щелочных металлов с галогенами. Однако чаще происходит что-то среднее между передачей электрона и обобществлением пар электронов. Состояние валентного электрона в этом случае описывает волновая функция:  $\Psi = \Psi_{\text{ков.}} + \lambda \Psi_{\text{ион.}}$ , где  $\Psi_{\text{ков.}}$  – слагаемое, соответствующее ковалентной связи, то есть обобществлению электрона парой атомов, а  $\Psi_{\text{ион.}}$  – ионной, то есть передаче электрона катиона аниону.  $\lambda$  – параметр, определяющий степень ионизации, которая рассчитывается по формуле  $\frac{100\lambda^2}{1+\lambda^2}$  (%).

### 1.5. Водородная связь

Атом водорода, имеющий всего один электрон, может образовывать ковалентную связь лишь с одним атомом. Как и другие атомы, он может участвовать в ван-дер-ваальсовом взаимодействии. Но иногда он может образовывать связь более крепкую, чем ван-дер-ваальсово взаимодействие, но значительно слабее ковалентной, причём эта связь образуется с атомами, характеризующимися сильной электроотрицательностью. Это в первую очередь кислород, азот, хлор и др. Эта связь получила название *водородной*. Также как ковалентная связь водородная связь является направленной.

Рассмотрим, как устроена водородная связь на примере молекулы с гидроксильной группой ОН.



Расстояние ОН несколько удлиняется, расстояние между атомами кислорода двух молекул значительно меньше, чем аналогичное расстояние при ван-дер-ваальсовом взаимодействии этих же атомов. Угол ОН...О близок к  $180^\circ$  (для сильной водородной связи, как правило, в интервале  $150^\circ$ - $170^\circ$ ). Атом водорода как бы оттягивается электроотрицательным атомом кислорода. Возникает дополнительное электрическое притяжение. Существуют экспериментальные данные, что водородная связь может

сохраняться в жидком, а иногда даже в газообразном состоянии, несмотря на то, что её считают межмолекулярной.

Ярким примером кристаллов, в структуре которых решающую роль играют водородные связи, является вода в твёрдом состоянии. Частично сохраняются водородные связи и в жидкой воде. Именно водородными связями объясняются достаточно высокая для такой сравнительно малой молекулы ( $\mu = 18$  г/моль) температура кипения ( $t_k = 0^\circ\text{C}$ ) и большая удельная теплота парообразования. Так, например, у кислорода  $\mu = 32$  г/моль, а  $t_k = -182,97^\circ\text{C}$ ; у метана  $\mu = 16$  г/моль  $t_k = -116,7^\circ\text{C}$ .

Водородные связи характерны в первую очередь для кристаллов, молекулы которых содержат гидроксильные группы.

### 1.6. Металлическая связь

Металлическая связь объясняется обобществлением электронов всех атомов решётки. Структура характеризуется большими, по сравнению с ковалентным и ионным взаимодействием, межатомными расстояниями, но за счёт большего числа связей, которые образует каждый атом, энергия, приходящаяся на один атом, становится по модулю больше. Так, например, в кристалле металлического лития самое короткое расстояние Li–Li  $3,04 \text{ \AA}$ , а в молекуле  $\text{Li}_2$   $2,67 \text{ \AA}$ . В расчёте на один атом в молекуле  $\text{Li}_2$  энергия оказывается  $0,6 \text{ эВ}$ , а в кристалле металлического лития –  $1,8 \text{ эВ}$ .

Металлический кристалл можно представить себе в виде достаточно разряжённой решётки положительно заряженных ионов, свободное пространство в которых заполнено электронным газом обобществлённых электронов.

С точки зрения квантовой механики поведение электронов в металлическом кристалле описывается волновыми функциями, которые сильно перекрываясь, интерферируют. Возникает что-то похожее на множество волновых пакетов, расположенных в периодически распределённых пустотах между ионами решётки.

### Выводы

- 1) Все типы межатомного взаимодействия обусловлены силами притяжения и отталкивания электромагнитной природы.
- 2) Суммарная энергия взаимодействия атомов в твёрдом теле всегда отрицательная (энергия связи) и варьируется в расчёте на один атом от  $0,1 \text{ эВ/атом}$  при слабом ван-дер-ваальсовом и до  $\sim 10 \text{ эВ/атом}$  в ионных кристаллах.
- 3) Некоторые связи (ковалентная, водородная) характеризуются пространственной направленностью; другие в основном определяются расстоянием взаимодействующих атомов, т.е. расстоянием до ближайших соседей, а также числом этих соседей в нескольких первых окружениях (ионная, металлическая связи).

Ниже приведена сравнительная таблица рассмотренных взаимодействий.

Тип связи	Механизм	Энергия, эВ/атом	Примеры
Ван-дер-ваальсового взаимодействия	Притяжение флуктуирующих дипольных моментов	0,1 – 0,3	Кристаллы благородных газов (O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> ), органических соединений
Водородная связь	Взаимодействие водорода (обычно гидроксильного) с электроотрицательными атомами	0,1 – 0,5	Лёд, соединения, содержащие OH
Ковалентная связь	Обобществление электронов парой атомов (обменное взаимодействие)	2,5 - 5	Алмаз, кремний, H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , кристаллы органических соединений
Ионная связь	Кулоновское взаимодействие положительных и отрицательных ионов, образующих кристалл	5 - 15	NaCl, CaCl <sub>2</sub> , NaBr
Металлическая связь	Обобществление электронов всеми атомами решётки	1 - 5	Металлы

## Лекция 2. Симметрия кристаллов

- 1) Операции симметрии конечных объектов.
- 2) 32 класса точечной симметрии.
- 3) Кристаллическая решётка. 14 типов решёток Браве.
- 4) Симметрия кристаллических структур. 230 пространственных групп симметрии.

*Кристаллография* – наука о симметрии, физических свойствах и росте кристаллов. Она зародилась как наука, имеющей своей целью описание формы природных кристаллов в середине XVIII века и оставалась таковой вплоть до начала XX века, когда Рентгеном были изобретены так называемые X-лучи, а затем Лауэ предложил их использовать для изучения внутреннего строения кристалла. Правильность формы монокристаллов математически описывается её симметрией. Главной отличительной особенностью твёрдых тел, то есть кристаллических тел, является правильность их внутреннего строения. Эта правильность описывается кристаллической решёткой и симметрией кристаллических структур. Предметом рассмотрения данной лекции является симметрия внешней формы и внутреннего строения кристаллов. *Симметрия в физике* определяется, как свойство системы оставаться неизменной (инвариантной) по отношению к некоторому преобразованию. *Кристаллографическая симметрия* – это свойство кристалла или кристаллической структуры оставаться неизменными по отношению к движениям (преобразованиям пространства, сохраняющим расстояние между точками).

### 2.1. Операции симметрии конечных объектов

*Преобразованием симметрии (операцией симметрии)* конечного объекта называется движение, переводящее объект сам в себя. С другой стороны операцию симметрии можно рассматривать как движение, переводящее одни части объекта в другие его части или некоторые точки фигуры в другие точки этой фигуры.

*Элементом симметрии* при таком подходе называют инвариант относительно преобразования симметрии, то есть точку или множество точек, остающихся при движении на своих местах, другими словами, переходящие сами в себя.

Так как геометрическая фигура – это множество точек, которые можно задать координатами  $(x, y, z)$  в некотором базисе или радиус-вектором  $\vec{r}$ . Тогда преобразование симметрии  $g$  каждой точке с координатами  $(x, y, z)$  ставит в соответствие точку с координатами  $(x', y', z')$  или радиус-вектору  $\vec{r}$  ставит в соответствие радиус-вектор  $\vec{r}'$ :

$$g: (x, y, z) \rightarrow (x', y', z') \quad \text{или} \quad g: \vec{r} \rightarrow \vec{r}'.$$

Это преобразование можно задать системой линейных уравнений:

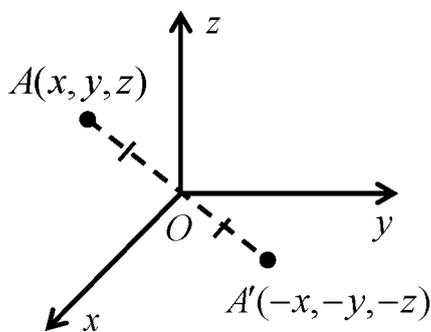
$$\begin{cases} x' = a_{11}x + a_{12}y + a_{13}z \\ y' = a_{21}x + a_{22}y + a_{23}z \\ z' = a_{31}x + a_{32}y + a_{33}z \end{cases}, \text{ или в матричной форме } \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix},$$

или в векторной  $\vec{r}' = A \cdot \vec{r}$ .

Симметрия внешней формы кристаллов определяется их внутренним строением. Наличие в кристаллах кристаллической решётки накладывает на преобразование симметрии внешней формы кристаллов жёсткие ограничения. Рассмотрим, какие операции симметрии возможны в кристаллах:

### 1) Центр инверсии

Каждой точке  $A$  ставит в соответствие точку  $A'$ , такую что отрезок  $AA'$  некоторой точкой  $O$  делится пополам. Если эта точка  $O$  совпадает с началом координат, то преобразование координат



имеет вид: 
$$\begin{cases} x' = -x \\ y' = -y \\ z' = -z \end{cases}$$

Матрица преобразования  $A = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ .

Преобразование в векторной форме  $\vec{r}' = -\vec{r}$ .

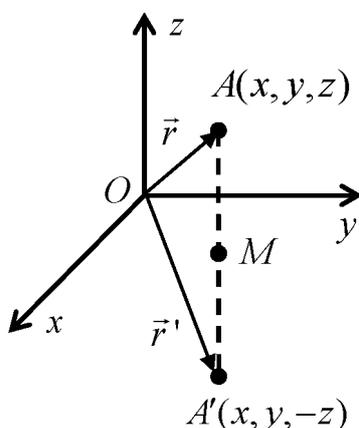
Элементом симметрии для этого преобразования является точка  $O$ , только она переходит сама в себя.

Свойство центра инверсии: центр инверсии переводит отрезок в равный параллельный отрезок, а любую грань в параллельную грань.

### 2) Плоскость симметрии

Плоскость симметрии разбивает фигуру на две зеркально равные части; точку  $A$  переводит в точку  $A'$ , такую что  $AA'$  перпендикулярен некоторой плоскости  $P$  и делится этой плоскостью пополам.

Если плоскость  $P$  расположить в координатной плоскости  $xOy$ , то



преобразование координат имеет вид: 
$$\begin{cases} x' = x \\ y' = y \\ z' = -z \end{cases}$$

Матрица преобразования  $A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ .

Выведем преобразование в векторной форме:

$$\vec{OA}' = \vec{OA} + \vec{AA}' = \vec{OA} - 2\vec{MA}, \quad \vec{MA} = (\vec{r} \cdot \vec{e}_3)\vec{e}_3, \quad \text{поэтому}$$

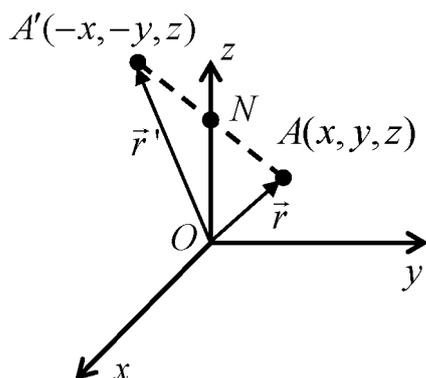
$$\vec{r}' = \vec{r} - 2(\vec{r} \cdot \vec{e}_3)\vec{e}_3.$$

Элементом симметрии этого преобразования

является вся выбранная плоскость  $P$ .

### 3) Поворотные оси

Элементом симметрии является прямая, поворот вокруг которой на угол в целое число раз меньший полного угла, переводит фигуру саму в себя. С другой стороны, можно сказать, что при повороте на полный угол фигура  $n$  раз совмещается сама с собой. Число  $n$  называют порядком оси. Например, при  $n=2$  ось второго порядка совмещает фигуру саму с собой при повороте на угол  $\frac{360^\circ}{2} = 180^\circ$ .



Если ось второго порядка направить вдоль координатной оси  $Oz$ , то преобразование координат имеет вид:

$$\begin{cases} x' = -x \\ y' = -y. \\ z' = z \end{cases}$$

Матрица преобразования  $A = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ .

В векторной форме:  $\vec{OA}' = \vec{OA} + \vec{AA}' = \vec{OA} - 2\vec{NA}$ ,  $\vec{NA} = \vec{OA} - \vec{ON} = \vec{r} - (\vec{r} \cdot \vec{e}_3)\vec{e}_3$ , поэтому  $\vec{r}' = 2(\vec{r} \cdot \vec{e}_3)\vec{e}_3 - \vec{r}$ .

При  $n=1$  поворотная ось не меняет положения точек, поэтому поворотная ось первого порядка совпадает с тождественным преобразованием. Учитывая, что операции симметрии кристаллов должны переводить кристаллическую решётку саму в себя, удастся доказать, что в кристаллах возможны только оси порядков 2, 3, 4, 6. То есть осей пятого порядка и порядков более шестого в кристаллах не бывает.

### 4) Инверсионные оси

*Композицией (произведением) двух операций симметрии называют последовательное выполнение этих операций. Поворот вокруг некоторой оси на угол  $\frac{2\pi}{n}$  с последующей инверсией относительно центра, лежащего на этой оси, называют *инверсионной осью*.*

При  $n=1$  получим тоже, что и центр инверсии. При  $n=2$  получим плоскость симметрии. Инверсионная ось третьего порядка ( $n=3$ ) означает одновременное присутствие поворотной оси третьего порядка и плоскости симметрии перпендикулярной ей. Как и для поворотных осей, инверсионных осей пятого и более шестого порядков в кристаллах не бывает. Таким образом, в качестве самостоятельных преобразований симметрии следует выделить инверсионные оси четвертого и шестого порядков.

**Международная номенклатура точечных преобразований симметрии.** В международной номенклатуре поворотные оси обозначают цифрой, соответствующей порядку оси. В кристаллах возможны поворотные оси 2, 3, 4, 6. Тожественное преобразование совпадает с поворотной осью первого порядка, поэтому его обозначают цифрой 1. Инверсионные оси обозначают цифрой порядка оси с черточкой над этой цифрой. В теории симметрии формы кристаллов используют обозначения инверсионных осей  $\bar{3}$ ,  $\bar{4}$  и  $\bar{6}$ . Так как центр инверсии можно рассматривать как инверсионную ось первого порядка, его обозначают  $\bar{1}$ . Плоскость симметрии чаще обозначают буквой  $m$ , но допускается и  $\bar{2}$ , так как плоскость симметрии можно рассматривать как инверсионную ось 2 порядка. Таким образом, для описания точечной симметрии кристаллов используют следующие точечные преобразования:

Преобразование точечной симметрии	Международное обозначение
Тожественное преобразование	1
Центр инверсии	$\bar{1}$
Плоскость симметрии	$m$ или $\bar{2}$
Поворотные оси	2, 3, 4, 6
Инверсионные оси	$\bar{3}$ , $\bar{4}$ , $\bar{6}$

## 2.2. 32 класса точечной симметрии

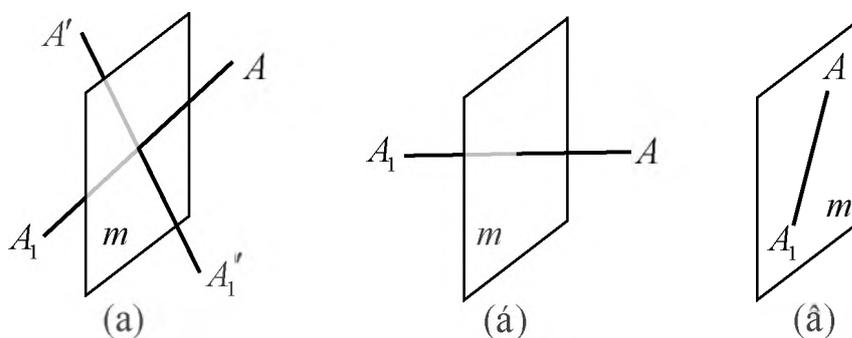
Часто один и тот же многогранник может обладать несколькими операциями симметрии. Существует ряд теорем, позволяющих математически строго перебрать всевозможные в кристаллах совокупности операций точечной симметрии. Оказалось, что полный набор операций представляет собой группу, относительно композиции (произведения) операций, то есть полный набор операции симметрии – множество замкнутое относительно композиции и обладающее следующими свойствами:

- 1) Ассоциативность  $(a \times b) \times c = a \times (b \times c)$ .
- 2) Существование единицы  $a \times e = e \times a = a$ . В качестве такого единичного элемента выступает тождественное преобразование.
- 3) Для любого преобразования  $a$  существует обратное преобразование  $a^{-1}$ , такое что  $a \times a^{-1} = a^{-1} \times a = e$ .

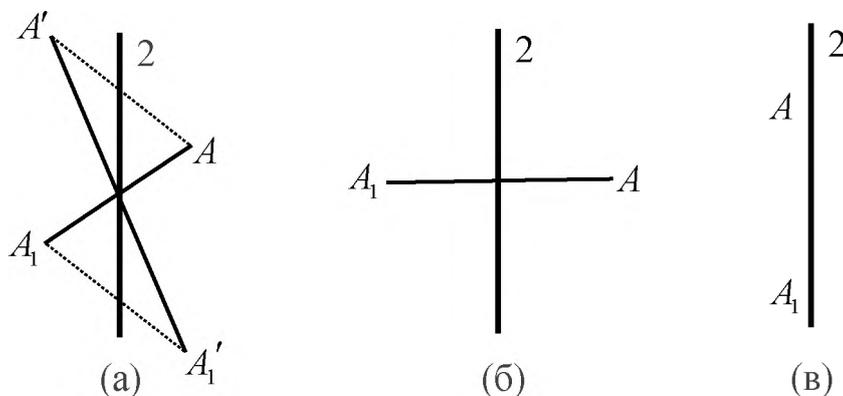
Прежде чем перечислить все возможные группы симметрии формы кристаллов введём ещё одно понятие, так называемое единичное направление. *Единичное направление* – единственное неповторяющееся в

кристалле направление. Выясним, как могут располагаться единичные направления относительно операции симметрии:

- 1) Центр инверсии любое направление переводит само в себя, поэтому центр инверсии не противоречит ни какому единичному направлению.
- 2) Относительно плоскости симметрии  $m$  произвольное направление преобразуется в другое, симметричное ему. То есть произвольное направление (а) при наличии плоскости симметрии не является единичным. Особыми будут направления, перпендикулярные плоскости (б) и лежащие в ней (в), которые плоскостью симметрии переводятся сами в себя. Поэтому плоскость симметрии не противоречит одному единичному направлению, перпендикулярному плоскости, и любому единичному направлению, лежащему в плоскости. Все остальные направления не являются единичными.



- 3) Относительно осей симметрии также следует рассмотреть три принципиально разных случая: а) направление под произвольным углом; б) перпендикулярное к оси направление; в) направление вдоль оси. На рисунке эти случаи рассмотрены для оси второго порядка. Направление вдоль оси для любого порядка оси является единичным. Перпендикулярные к оси направления переходят сами в себя, а значит являются единичными, только в случае поворотной оси второго порядка. Для осей порядка больше двух (как поворотных, так и инверсионных) направления перпендикулярные оси не являются единичными.



Оказалось, что для кристаллов существует всего 32 возможных различных сочетаний элементов симметрии или 32 группы точечной симметрии, которые иногда называют видами или классами симметрии. Эти

32 класса симметрии разбиваются по числу единичных направлений на 3 категории. Если единичных направлений несколько – *низшая* категория, если единичное направление одно – *средняя*, если единичных направлений нет – *высшая*. Категории разбиваются на сингонии по сходным элементам симметрии. Всего различают 7 сингоний: *триклинная, моноклинная, ромбическая, тригональная, тетрагональная, гексагональная, кубическая*.

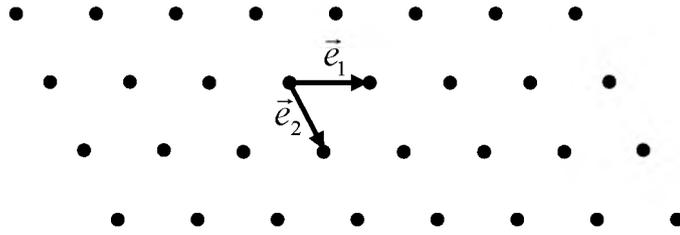
Категория	Сингония	Примитивные	Центральные	Планальные	Аксиальные	Планик-сиальные	Инверсионные примитивные	Инверсионные планаксимальные
Низшая	Триклинная	1	$\bar{1}$					
	Моноклинная			$m$	2	$2/m$		
	Ромбическая			$mm2$	222	$mmm$		
Средняя	Тригональная	3	$\bar{3}$	$3m$	32	$\bar{3}m$		
	Тетрагональная	4	$4/m$	$4mm$	422	$4/mmm$	$\bar{4}$	$\bar{4}2m$
	Гексагональная	6	$6/m$	$6mm$	622	$6/mmm$	$\bar{6}$	$\bar{6}2m$
Высшая	Кубическая	23	$m\bar{3}$	$\bar{4}3m$	432	$m\bar{3}m$		

### 2.3. Кристаллическая решётка. 14 типов решёток Браве

Мы рассмотрели операции симметрии конечных объектов. Но структуру кристалла можно считать бесконечной ввиду большого числа молекул или атомов её образующих. Для бесконечных объектов существует целый ряд других операций симметрии, невозможных в конечных объектах. Простейшим из этих преобразований является параллельный перенос, переводящий бесконечную кристаллическую структуру саму в себя – *вектор трансляции* или просто *трансляция*. Если  $\vec{t}$  – вектор трансляции, то  $2\vec{t}$ ,  $3\vec{t}$ , ..., а также  $-\vec{t}$ ,  $-2\vec{t}$ , ... и т.д. тоже являются трансляциями. Получается *трансляционный ряд*:

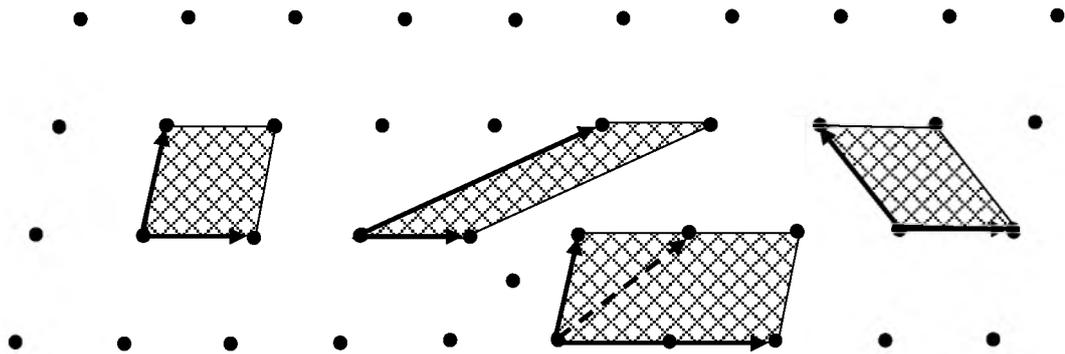


Если в структуре есть две не параллельные трансляции (неколлинеарные векторы  $\vec{e}_1$  и  $\vec{e}_2$ ), то возникает *сетка трансляции*:



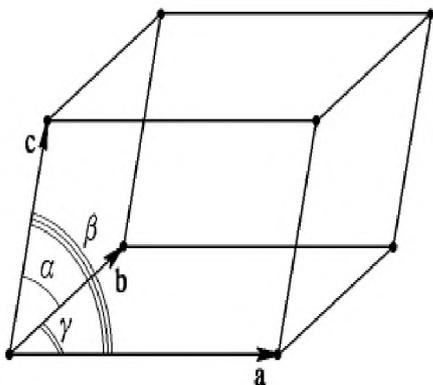
Если в структуре есть три некопланарные трансляции, то возникает решётка трансляции. *Трансляционная решётка* это бесконечное множество векторов  $\vec{t} = n_1\vec{e}_1 + n_2\vec{e}_2 + n_3\vec{e}_3$ , параллельные переносы на которые переводят кристаллическую структуру саму в себя. Коэффициенты  $n_1, n_2, n_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  – любые целые числа;  $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$  – три некопланарных вектора, которые называются базисом решётки. Геометрически решётку можно представить себе множеством точек концов векторов  $\vec{t}$ , которые называют *узлами решётки*. Иногда для наглядности узлы решётки соединяют линиями.

Для того чтобы описать решётку, достаточно задать так называемый параллелепипед повторяемости (элементарную ячейку), перемещение которого параллельно его ребрам приведёт к заполнению всего пространства.



Элементарную ячейку можно выбрать различными способами. Поэтому её выбирают так, чтобы она удовлетворяла следующим 4 условиям:

- 1) сингония элементарной ячейки должна соответствовать сингонии кристалла;
- 2) число равных рёбер и равных углов между рёбрами должно быть максимальным;
- 3) при наличии прямых углов между рёбрами, их число должно быть максимальным;
- 4) при соблюдении первых трёх требований объём элементарной ячейки должен быть минимальным.



Выясним, какую форму будет иметь элементарные ячейки различных сингоний.

*Кубическая:*  $a = b = c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

*Тетрагональная:*  $a = b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

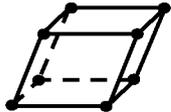
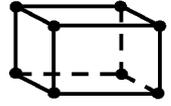
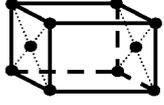
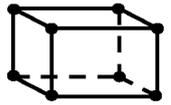
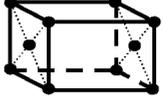
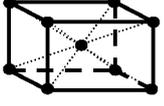
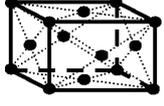
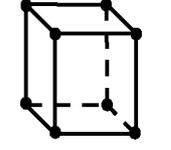
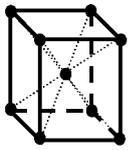
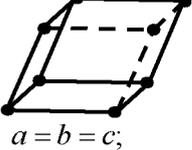
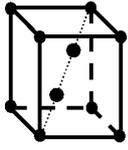
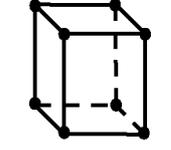
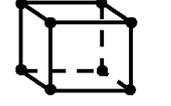
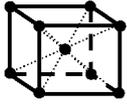
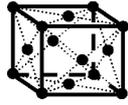
*Ромбическая:*  $a \neq b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

Моноклинная:  $a \neq b \neq c$ ;  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ;  $\beta \neq 90^\circ$ .

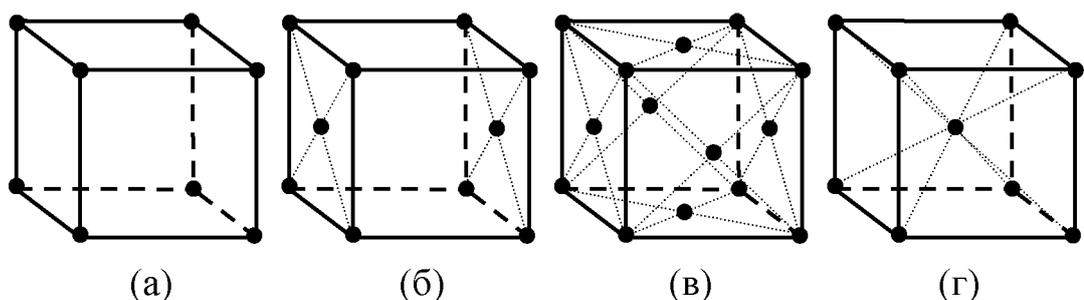
Гексагональная:  $a = b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ;  $\gamma = 120^\circ$ .

Тригональная:  $a = b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ;  $\gamma = 120^\circ$  (гексагональная установка) или  $a = b = c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$  (ромбоэдрическая установка).

Триклинная:  $a \neq b \neq c$ ;  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ .

Сингония	Примитивная <i>P</i>	Базоцентри- рованная <i>C</i>	Объемоцентри- рованная <i>I</i>	Гранецентри- рованная <i>F</i>
Триклинная				
Моноклинная				
Ромбическая				
Тетрагональ- ная				
Тригональная (ромбоэдри- ческая) $a = b = c$ ; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$		Гексагональная установка, дважды центрированная объемная диагональ		
Гексагональ- ная				
Кубическая				

Элементарная ячейка, не содержащая ни на внутренней поверхности своих граней, ни внутри ячейки узлов решётки называется *примитивной* (а).



*Базоцентрированной* ячейкой (решёткой) называют ячейку, у которой в центрах двух противоположных граней располагается по узлу (б).

*Гранецентрированной* ячейкой (решёткой) называют ячейку, у которой в центрах всех граней находится по узлу (в).

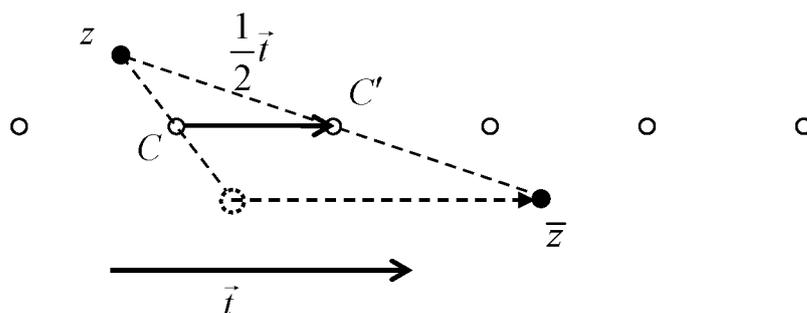
*Объёмоцентрированной* ячейкой (решёткой) называют ячейку, у которой в центре ячейки находится дополнительный узел решетки (г).

Существует 14 различных типов кристаллических решёток, которые называются решётками Браве (смотри таблицу).

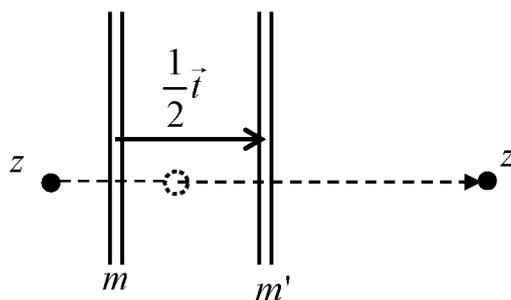
## 2.4. Симметрия кристаллических структур. 230 пространственных групп симметрии

Мы рассмотрели самую простую операцию симметрии бесконечных объектов – трансляцию. Другие преобразования симметрии возможные в бесконечных кристаллических структурах являются сочетанием (композицией) точечного преобразования и трансляции.

Центр инверсии в сочетании с трансляцией нового элемента не даёт, появляется лишь новый центр инверсии, отстоящий от исходного центра на  $\frac{1}{2}$  трансляции. В результате возникает бесконечный ряд центров инверсии, расположенных через полтрансляции.



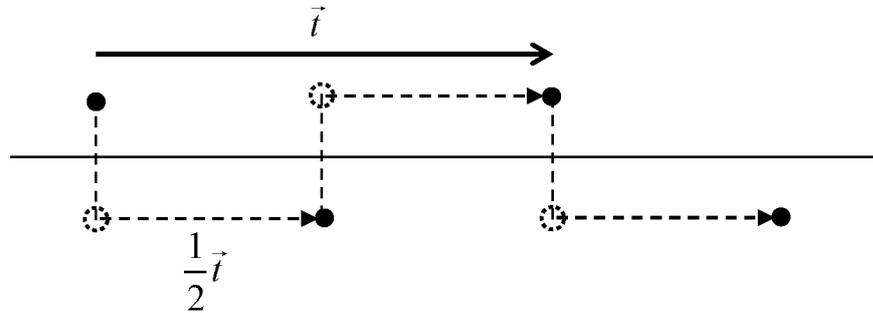
Аналогично, сочетание плоскости зеркальной симметрии и трансляция перпендикулярная ей нового элемента не даёт, возникает серия параллельных плоскостей, отстоящих друг от друга на полтрансляции. Тоже самое



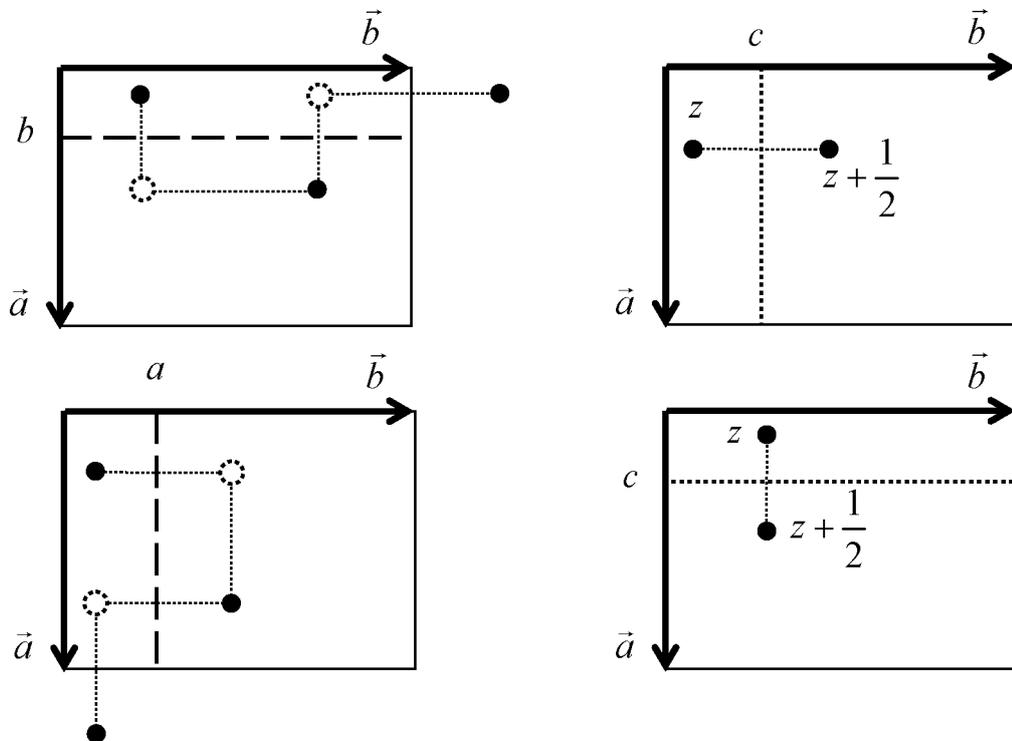
возникает в случае осей в сочетании с трансляцией перпендикулярной оси.

Рассмотрим, какие новые преобразования симметрии возникают в результате сочетания точечных преобразований симметрии с трансляцией.

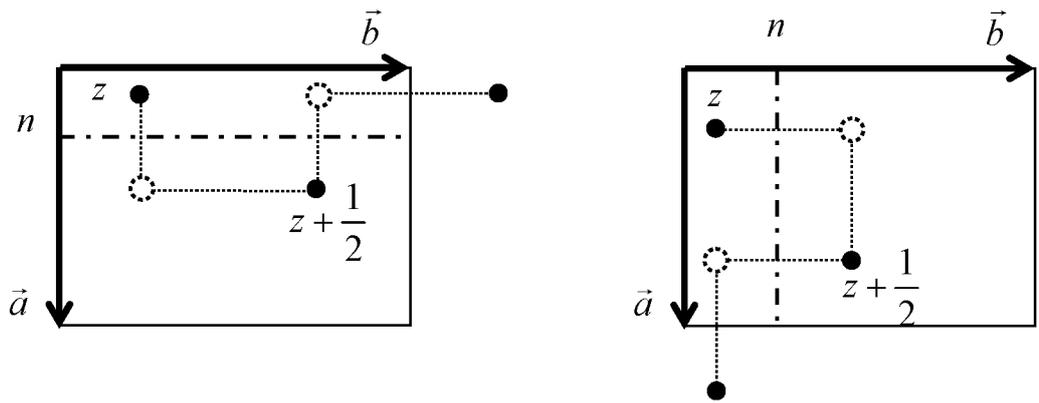
1) *Плоскость скользящего отражения* – это отражение в плоскости, с последующим параллельным переносом на вектор параллельный плоскости. Параллельный перенос осуществляется ровно на половину трансляции, возникающей вдоль выбранного направления.



Если в кристалле выбрана элементарная ячейка, то можно считать, что задан базис, в котором удобно описывать строение кристаллической структуры. Рёбра элементарной ячейки  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  являются векторами этого базиса. Плоскость скользящего отражения сама может располагаться по-разному относительно базиса и само скольжение может иметь разные направления. Если скольжение происходит вдоль вектора  $\vec{a}$ , плоскость скользящего отражения называют  $a$ , если вдоль  $\vec{b}$  –  $b$ , если вдоль  $\vec{c}$  –  $c$ .



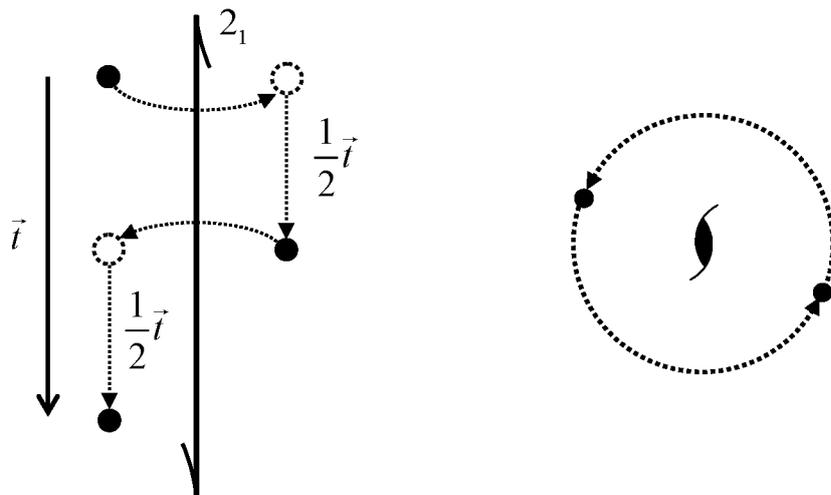
Если скольжение осуществляется на  $\frac{1}{2}$  трансляции вдоль координатной диагонали, например, на  $\frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b})$ ,  $\frac{1}{2}(\vec{b} + \vec{c})$  или  $\frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{c})$ . Такую плоскость называют  $n$ .



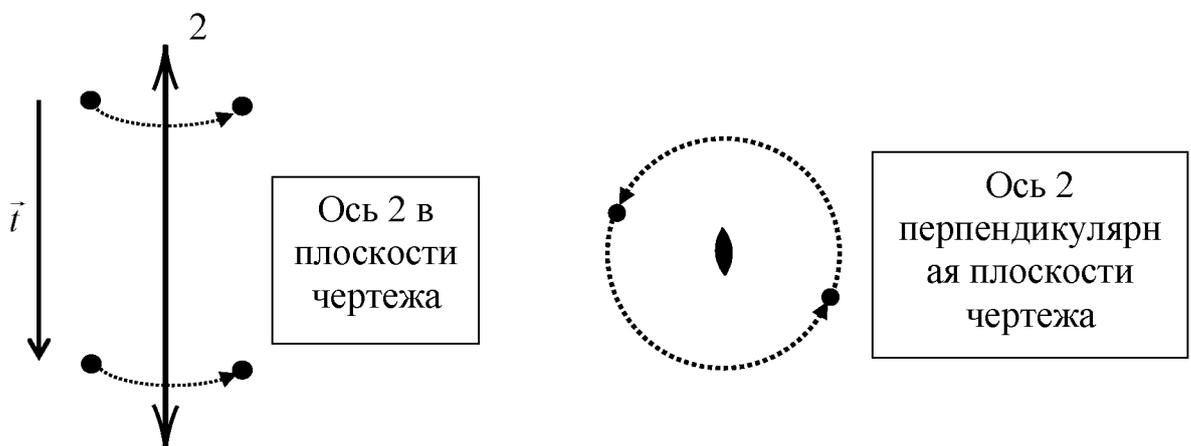
Существуют ещё и плоскости  $d$ , в которых скольжение осуществляется на четверть трансляции вдоль некоторой диагонали.

2) *Винтовой осью* называется операция симметрии, представляющая собой поворот на угол  $2\pi/n$  с последующим параллельным переносом вдоль оси на некоторый вектор. Обычные оси без скольжения называют *поворотными осями*.

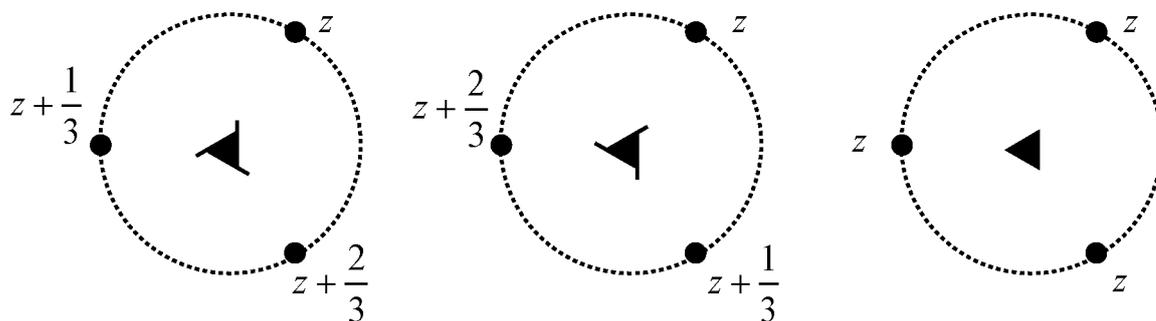
Винтовая ось второго порядка  $2_1$  – это поворот вокруг оси на  $180^\circ$  с последующим параллельным переносом на половину трансляции вдоль этой оси. Справа показано как она изображается, если ось перпендикулярна плоскости чертежа.



Соответственно поворотная ось второго порядка изображается так.



Винтовых осей третьего порядка 2 типа – «левая» и «правая». На рисунке приведены две эти винтовые оси и поворотная ось третьего порядка, перпендикулярные плоскости чертежа.

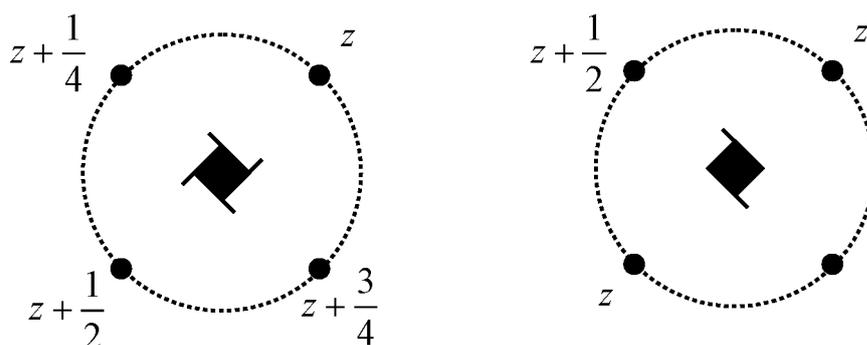


Винтовая ось  $3_1$

Винтовая ось  $3_2$

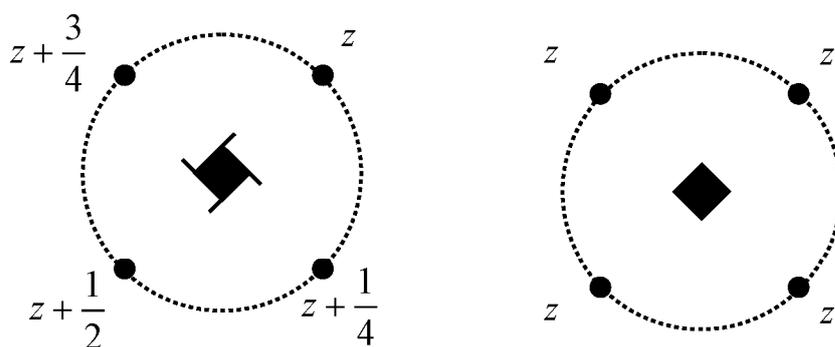
Поворотная ось 3

Винтовых осей четвертого порядка 3 типа: одна «правая»  $4_1$ , одна «левая»  $4_3$  и одна «нейтральная»  $4_2$ . На рисунке приведены три эти винтовые оси и поворотная ось четвертого порядка, перпендикулярные плоскости чертежа.



Винтовая ось  $4_1$

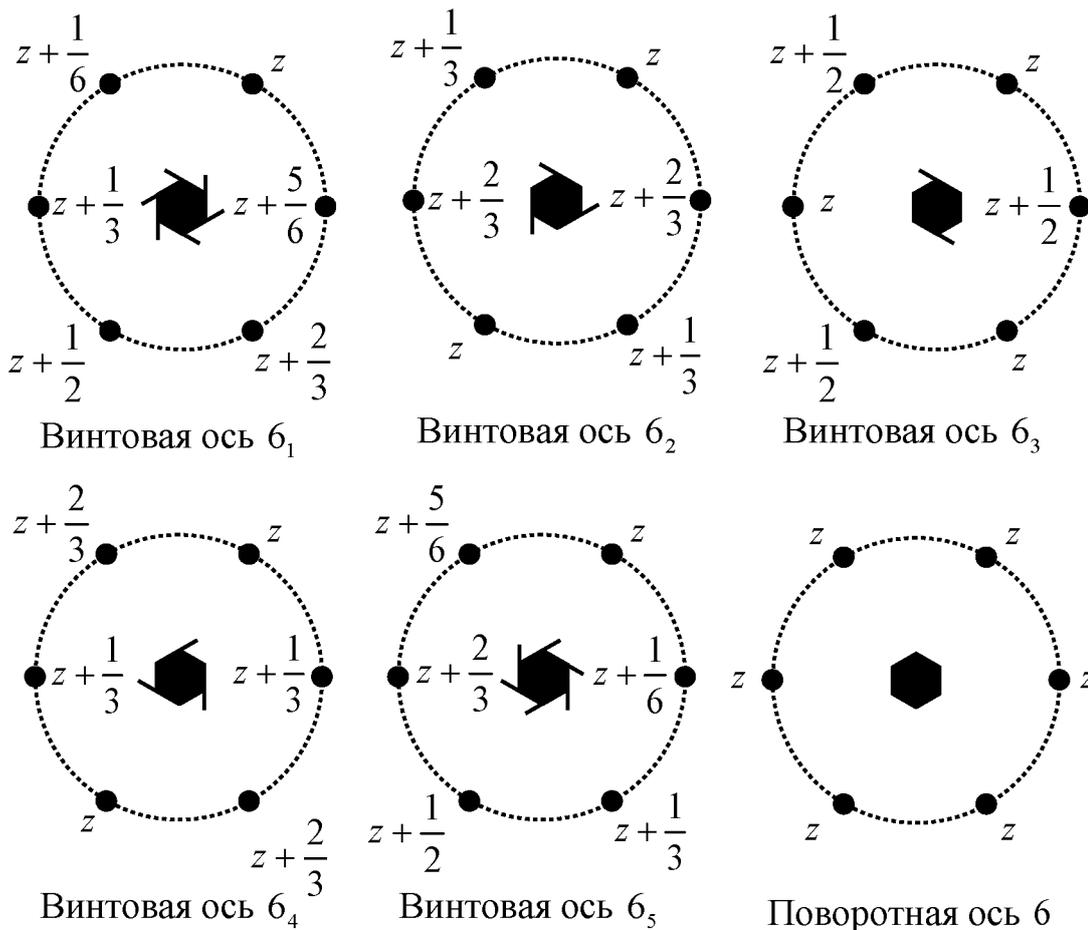
Винтовая ось  $4_2$



Винтовая ось  $4_3$

Поворотная ось 4

Винтовых осей шестого порядка 5 типов: две «правые»  $6_1$  и  $6_2$ , две «левых»  $6_4$  и  $6_5$ , а также одна «нейтральная»  $6_3$ . На рисунке приведены пять этих винтовых оси и поворотная ось шестого порядка, перпендикулярные плоскости чертежа.



Перебирая возможные комбинации точечных операций симметрии, получают 32 вида симметрии. Аналогично комбинируя все возможные операции бесконечных кристаллических структур (пространственные операции симметрии) можно вывести 230 пространственных групп симметрии. Вывод 230 пространственных групп симметрии был закончен к 1890 году русским кристаллографом Евграфом Степановичем Фёдоровым и к 1891 году немецким геометром Артуром Шенфлисом. К окончательным результатам первым пришёл Фёдоров, поэтому пространственные группы часто называют Фёдоровскими.

## Лекция 3. Рентгеновский структурный анализ (РСА)

- 1) Основы теории дифракции.
- 2) Условие Лауэ.
- 3) Обратная решётка.
- 4) Метод Лауэ.
- 5) Метод вращения.
- 6) Рентгенография поликристаллов.

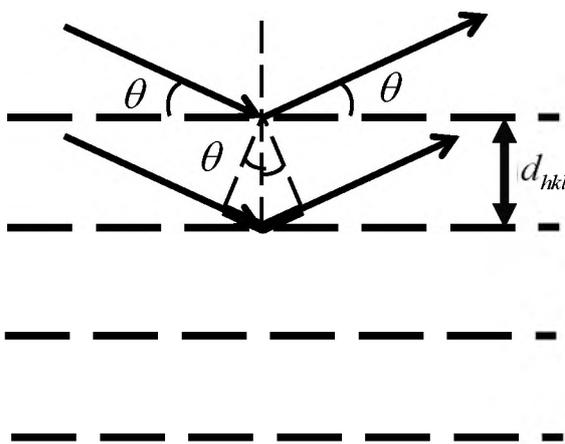
### 3.1. Основы теории дифракции

Если направить пучок рентгеновских лучей на скопление атомов, то их электронные оболочки будут взаимодействовать с падающей волной и рассеивать её. Для плоской монохроматической волны имеем уравнение вида:

$$u(\vec{r}, t) = A \exp[i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} + \alpha)].$$

При анализе явления интерференции нас будут интересовать не мгновенные значения колеблющейся величины в различные моменты времени, а разность фаз волн, приходящих в одну точку. Поэтому слагаемое  $\omega t$  в уравнении можем опустить:  $u(\vec{r}) = A \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} + \alpha)]$  – уравнение плоской монохроматической волны, распространяющейся в направлении, определяемым волновым вектором  $\vec{k}$  в точке  $\vec{r}$ ;  $\alpha$  – начальная фаза.

$k = |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ , где  $\lambda$  – длина волны.

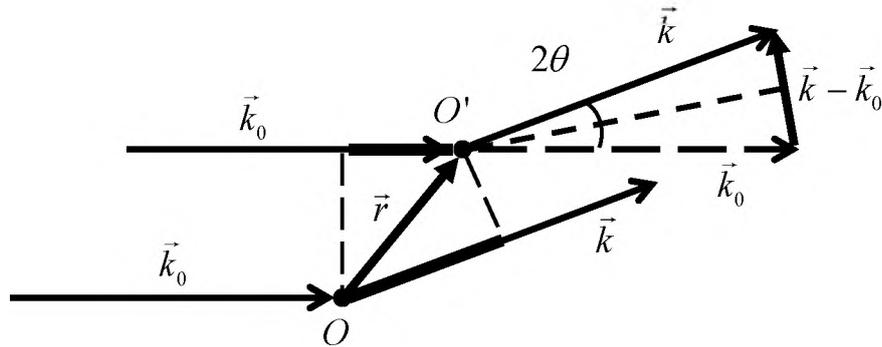


Дифракцию на кристалле можно рассматривать как отражение рентгеновских лучей кристаллографическими плоскостями. Отражение происходит лишь тогда, когда волны, рассеянные параллельными плоскостями усиливают друг друга, т.е. оказываются в одной фазе. Для этого разность хода таких лучей должна быть равна целому числу длин волн:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \text{ – формула Вульфа-Брэгга}$$

Несмотря на то, что формула Вульфа-Брэгга верно определяет направление распространения волны и ориентацию кристаллографических плоскостей ( $\theta$  называют углом скольжения), при которых возникает отражение рентгеновских лучей, физическая сущность дифракции и интерференции в ней не видна.

Рассмотрим более общий подход. Пусть имеется рассеивающий центр  $O'$ . Если начало координат поместить в точку  $O$ , то положение  $O'$  будет определяться радиус-вектором  $\vec{r}$ .



Разность хода двух лучей, рассеянных точками  $O'$  и  $O$   $\Delta_{12} = \vec{k} \cdot \vec{r} - \vec{k}_0 \cdot \vec{r} = (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}$ , где  $|\vec{k} - \vec{k}_0| = 2|\vec{k}|\sin\theta = 2\frac{2\pi}{\lambda}\sin\theta$ . Рассеивающей

центр  $O'$  будет задавать волну  $f \exp[i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}]$ . Если ввести вектор

$\vec{S} = \frac{\vec{k} - \vec{k}_0}{2\pi}$ , то рассеянная волна примет вид:  $f \exp[2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}]$ ;

$|\vec{S}| = \frac{|\vec{k} - \vec{k}_0|}{2\pi} = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$ , где  $2\theta$  – угол рассеяния.

Если рассеивающих центров не два, а, например,  $n$ , то амплитуда результирующей волны будет:  $F(\vec{S}) = \sum_{j=1}^n f_j \exp[2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}_j]$ .

$F(\vec{S})$  – амплитуда рассеяния. В реальных кристаллах центрами рассеяния являются не точечные объекты, а как бы размазанная по пространству электронная плотность, величина которой в каждой точке определяется волновой функцией  $\psi$ :  $\rho(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|^2$ . При этом амплитуда рассеяния  $F(\vec{S})$  определяется интегралом по всему объему кристалла:

$$F(\vec{S}) = \int \rho_j(\vec{r}) \exp[2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}_j] dV.$$

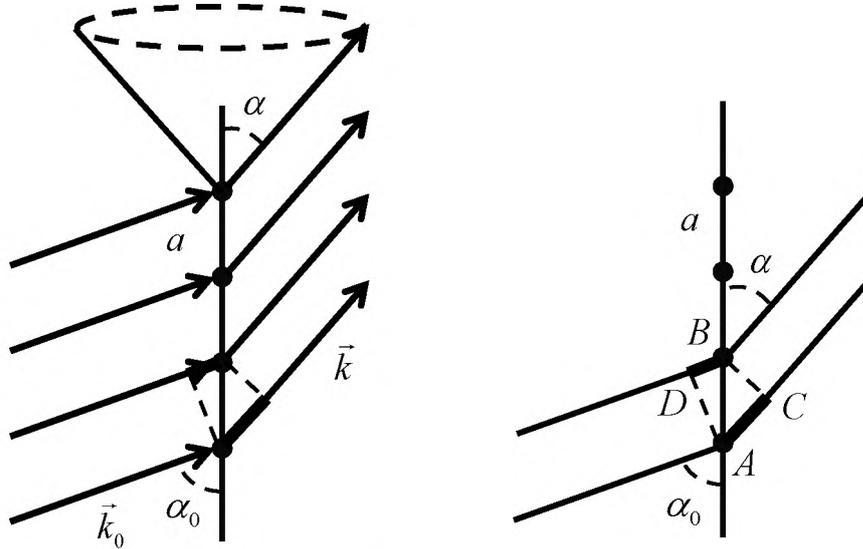
Вектор  $\vec{S}$  определяет направление рассеяния:  $\vec{k} = \vec{k}_0 + 2\pi\vec{S}$ .

### 3.2. Условие Лауэ

Структура кристаллов периодическая. Простейшей моделью периодического объекта может служить *узловой ряд* с периодом  $a$  (одномерный кристалл). Для максимально усиления рассеянных волн разность хода  $\Delta = AC - DB$  должна составлять целое число длин волн:  $a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h\lambda$ ; . Учитывая, что кристалл периодичен в трёх направлениях, а направления падающей и рассеянной волн определяю

векторы  $\vec{k}_0$  и  $\vec{k}$ , условие максимального усиления рассеянных волн можно

записать в следующем виде: 
$$\begin{cases} a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h\lambda \\ b(\cos \beta - \cos \beta_0) = k\lambda \\ c(\cos \gamma - \cos \gamma_0) = l\lambda \end{cases}$$



Умножив на  $\frac{2\pi}{\lambda}$ , получим: 
$$\begin{cases} \vec{a}(\vec{k} - \vec{k}_0) = 2\pi h \\ \vec{b}(\vec{k} - \vec{k}_0) = 2\pi k \\ \vec{c}(\vec{k} - \vec{k}_0) = 2\pi l \end{cases}$$

Или учитывая что  $\frac{\vec{k} - \vec{k}_0}{2\pi} = \vec{S}$ , получим: 
$$\begin{cases} \vec{a} \cdot \vec{S} = h \\ \vec{b} \cdot \vec{S} = k \\ \vec{c} \cdot \vec{S} = l \end{cases}$$

Всё это различные формы записи условия дифракции Лауэ – условия существования отражённого в кристалле луча. Условие Лауэ это не только условие максимума, но и условие существования отражённого луча, то есть если условие Лауэ не выполняется, то амплитуда рассеянного луча будет равна 0, из-за бесконечности структуры кристалла. Последняя форма условия Лауэ приводит к введению понятия *обратной решётки*.

### 3.3. Обратная решётка

Кристаллографические плоскости обозначаются индексами Миллера  $(h k l)$ . Фактически индексы  $(h k l)$  определяют не одну плоскость, а семейство параллельных плоскостей в решётке. Расстояние между двумя соседними плоскостями в одном семействе называется межплоскостным и обозначается  $d_{hkl}$ .

Построим для каждой плоскости  $(h k l)$  вектор  $\vec{H}_{hkl}$  перпендикулярный плоскостям  $(h k l)$  такой, что его длина обратно пропорциональна межплоскостному расстоянию:  $H_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}}$ . Оказалось, что множество всех таких векторов образует решётку  $\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ , где базисные векторы  $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$  с длинами  $\frac{1}{d_{100}}, \frac{1}{d_{010}}, \frac{1}{d_{001}}$  перпендикулярны узловым плоскостям  $(1 0 0), (0 1 0), (0 0 1)$  соответственно.

Выразим базис  $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$  через базис исходной решётки  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ . Перпендикуляр к плоскости  $(1 0 0)$  можно определить как векторное произведение  $[\vec{b} \times \vec{c}]$ , а межплоскостное расстояние  $\frac{1}{d_{100}} = \frac{V}{S_{bc}}$ , где  $V = \vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}]$  – объём элементарной ячейки;  $S_{bc} = bc \sin \alpha = |[\vec{b} \times \vec{c}]|$ . Таким образом

образом  $\frac{1}{d_{100}} = \frac{\vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}]}{|[\vec{b} \times \vec{c}]|}$ , откуда  $\vec{a}^* = \frac{[\vec{b} \times \vec{c}]}{\vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}]}$ . Аналогично два других

базисных вектора:  $\vec{b}^* = \frac{[\vec{c} \times \vec{a}]}{\vec{b} \cdot [\vec{c} \times \vec{a}]}$  и  $\vec{c}^* = \frac{[\vec{a} \times \vec{b}]}{\vec{c} \cdot [\vec{a} \times \vec{b}]}$ .

Следует отметить, что решётку с базисом  $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$  называют обратной по отношению решётки с базисом  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ . В свою очередь решетка с базисом  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  является обратной по отношению к решётке с базисом  $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ . Можно сказать, что эти решётки взаимно обратные. В математике их называют двойственными решётками. Узловые ряды в обратной решётке перпендикулярны узловым плоскостям с теми же индексами в прямой решётке и наоборот.

Вернёмся к условиям Лауэ – условиям рассеяния рентгеновских волн. Оказывается, в качестве волнового вектора  $\vec{S}$  удовлетворяющему условию

$$\text{Лауэ} \quad \begin{cases} \vec{a} \cdot \vec{S} = h \\ \vec{b} \cdot \vec{S} = k \\ \vec{c} \cdot \vec{S} = l \end{cases}, \text{ можно взять любой вектор обратной решётки:}$$

$\vec{S} = \vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ . Для того чтобы это доказать, найдём все возможные скалярные произведения  $\vec{a} \cdot \vec{a}^*, \vec{a} \cdot \vec{b}^*, \vec{a} \cdot \vec{c}^*, \vec{b} \cdot \vec{a}^*$  и т.д.:

$$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = \vec{a} \cdot \frac{[\vec{b} \times \vec{c}]}{\vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}]} = \frac{\vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}]}{\vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}]} = 1. \text{ Аналогично } \vec{b} \cdot \vec{b}^* = 1, \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1.$$

$$\vec{a} \cdot \vec{b}^* = \vec{a} \cdot \frac{[\vec{c} \times \vec{a}]}{\vec{b} \cdot [\vec{c} \times \vec{a}]} = 0, \text{ так как вектор } \vec{a} \text{ перпендикулярен векторному}$$

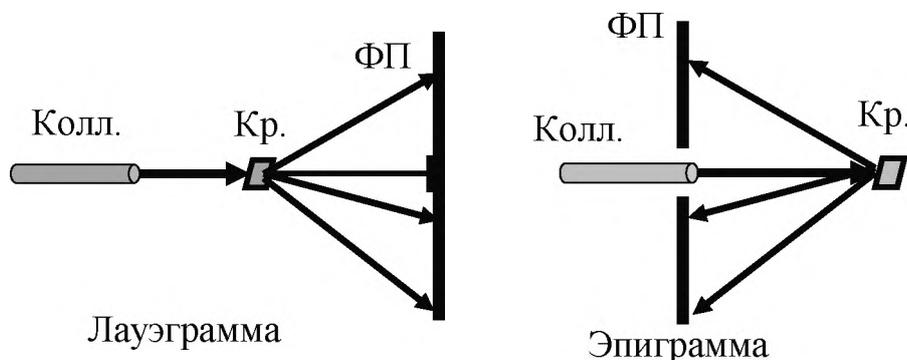
произведению  $[\vec{c} \times \vec{a}]$ . Аналогично  $\vec{a} \cdot \vec{c}^* = \vec{b}\vec{a}^* = \vec{b}\vec{c}^* = \vec{c}\vec{a}^* = \vec{c}\vec{b}^* = 0$

$$\text{Тогда } \vec{a} \cdot \vec{H}_{hkl} = \vec{a} \cdot (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) = h\vec{a} \cdot \vec{a}^* + k\vec{a} \cdot \vec{b}^* + l\vec{a} \cdot \vec{c}^* = h, \quad \vec{b} \cdot \vec{H}_{hkl} = k, \\ \vec{c} \cdot \vec{H}_{hkl} = l.$$

Таким образом, множество всех возможных векторов обратной решётки определяет множество всех возможных векторов, удовлетворяющих условию Лауэ, а значит, векторы обратной решётки определяют все возможные для данного кристалла направления, в которых они могут отражать рентгеновские лучи.

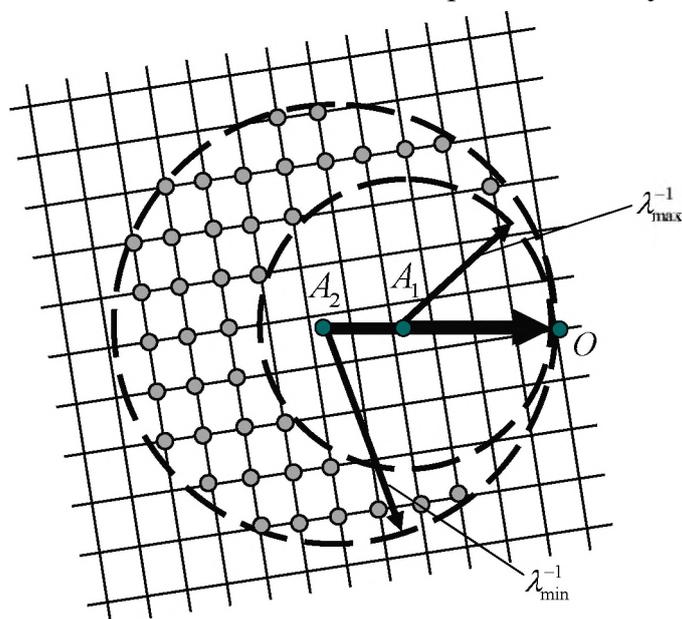
### 3.4. Метод Лауэ

Метод Лауэ представляет собой съёмку неподвижного монокристалла в параллельном пучке полихроматического (белого) рентгеновского излучения



Полихроматическое или белое рентгеновское излучение содержит в себе излучение различных длин волн в достаточно широком диапазоне от  $\lambda_{\min}$  до  $\lambda_{\max}$ .

Выясним, в каких направлениях будут возникать отражённые лучи в методе Лауэ. В методе Лауэ кристалл неподвижен, поэтому



и его кристаллическая решётка. Следовательно, неподвижной будет и обратная решётка, построенная на прямой решётке.

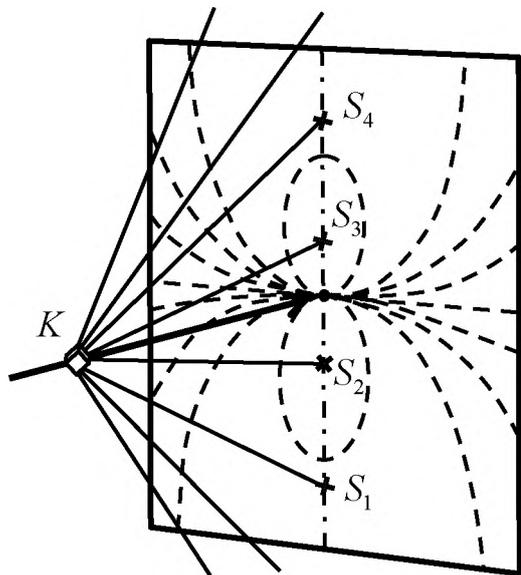
Волновой вектор  $\vec{k}_0$  определяет направление рентгеновского пучка длиной волны  $\lambda$ , при этом модуль  $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$ . Построим сферу

отражений для  $\lambda_{\min}$  и  $\lambda_{\max}$   $k_{0\min} = \frac{2\pi}{\lambda_{\max}}$ ;  $k_{0\max} = \frac{2\pi}{\lambda_{\min}}$ .

*Сферой отражения* называется сфера в обратном пространстве радиуса  $\lambda^{-1}$ . Узлы обратной решётки, попадающие на сферу отражения, определяют направления, удовлетворяющие условию Лауэ. Так как  $\lambda$  меняется от  $\lambda_{\max}$  до  $\lambda_{\min}$ , построим две сферы радиусами  $\lambda_{\max}^{-1}$  и  $\lambda_{\min}^{-1}$ . Все узлы обратной решётки, попадающие внутрь большой сферы, но не попадающие внутрь маленькой будут удовлетворять условиям Лауэ для какой-то длины волны в интервале  $\lambda_{\min} < \lambda < \lambda_{\max}$ .

Все направления, соответствующие этим узлам, будут определять направления дифракционных максимумов. То есть направления, которые пересекут фотоплёнку и дадут дифракционный максимум (пик, рефле) на лауэграмме или эпиграмме.

Таким образом, на плёнке возникает множество рефлексов, расположение которых определяется геометрией кристаллической решётки. Множество узловых плоскостей параллельных узловому ряду  $[h k l]$  называют *зоной*, а само это направление *осью зоны*. Множество отражений от плоскостей одной зоны образуют конус, который при пересечении с плоскостью даёт кривую второго порядка: эллипс, гиперболу или в частном случае прямую. Один из фокусов эллипса или фокус гиперболы называют *выходом зоны*. Выход зоны однозначно определяет ориентацию оси зоны.

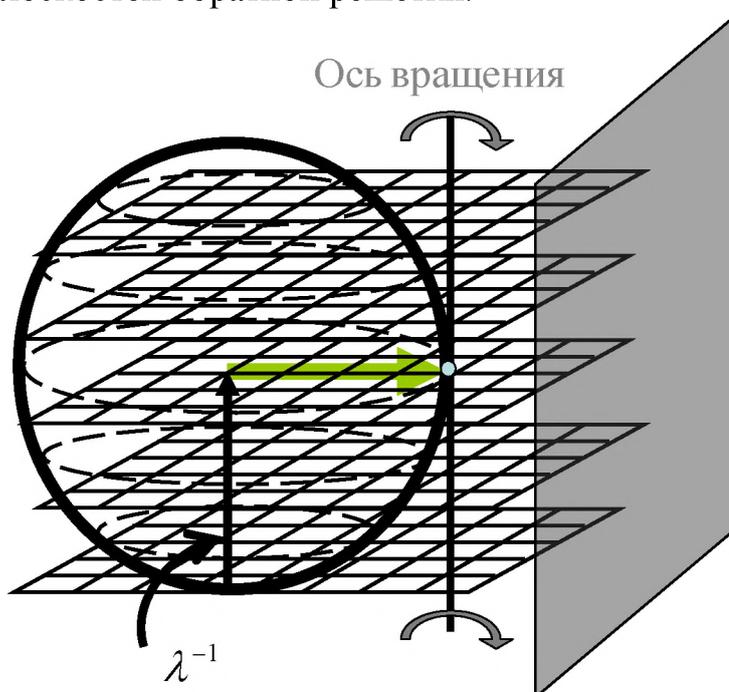


Если решётка кристалла обладает какой-либо симметрией, то при определённой ориентации кристалла эта симметрия проявляет себя на лауэграмме.

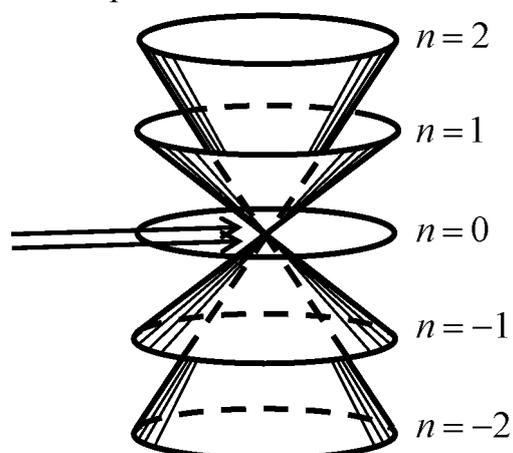
Метод Лауэ используется для анализа симметрии решётки, а также позволяет определённым образом сориентировать кристалл для дальнейшего исследования другими методами, например, методом вращения.

### 3.5. Метод вращения (качания)

На кристалл, вращающийся относительно оси, обычно перпендикулярный падающему рентгеновому пучку, направляют монохроматическое (с длиной волны  $\lambda$ ) рентгеновое излучение. Ось вращения совмещают с одним из кристаллографических направлений, например, с осью зоны, так что ось вращения перпендикулярна серии параллельных плоскостей обратной решётки.



Вместе с вращающимся кристаллом вращается и обратная решётка, жёстко с ним связанная. При этом вращении многие узлы обратной решётки будут в некоторые моменты времени попадать на сферу отражения, причем, так как ось вращения перпендикулярна серии плоскостей узлов обратной решётки, множество точек отражения, в которые попадают узлы обратной решетки, будут образовывать окружности (как параллели земного шара). Отражённые лучи образуют конусы, которые при пересечении цилиндрической плёнки дают так называемые *слоевые линии*.

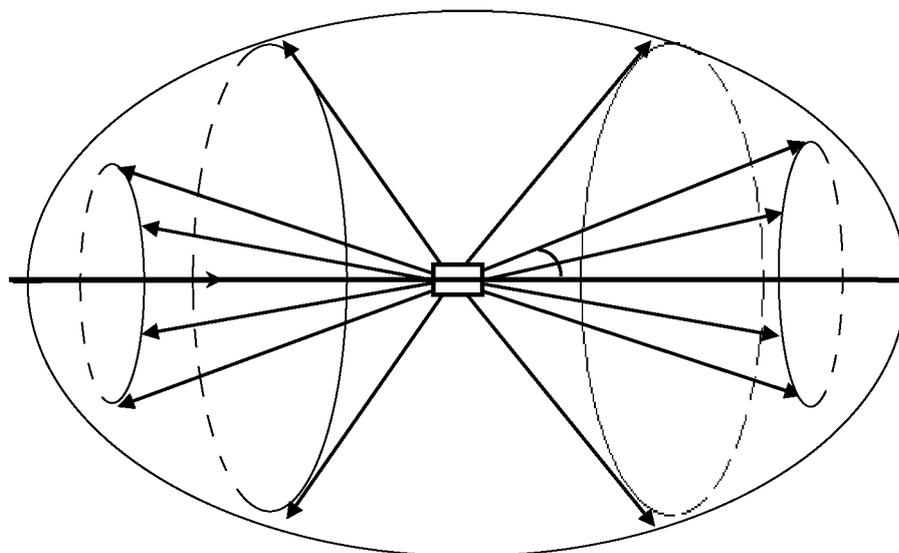


По расстояниям между слоевыми линиями определяют периоды повторяемости вдоль выбранного кристаллографического направления.

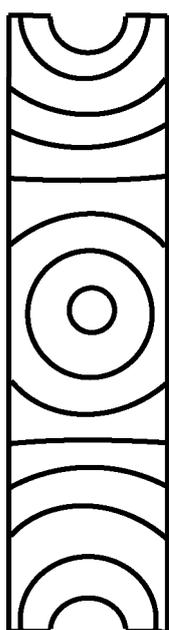
Методы Лауэ и качания реализуются, например, в камерах РКОП – рентгеновская камера определения параметров кристаллической решётки.

### 3.6. Рентгенография поликристаллов

Поликристаллы можно себе представить как множество произвольно ориентированных маленьких монокристалликов. Если на поликристалл направить пучок монохроматического рентгеновского излучения, то если условие дифракции для одного монокристаллика выполняется для какого-то направления отражённого луча, оно автоматически выполняется для других монокристалликов во всех направлениях, образующих с первичным пучком такой же угол.



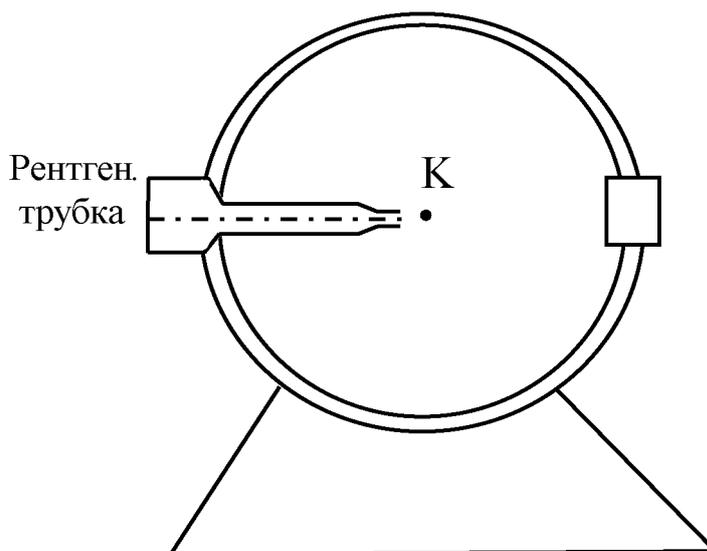
Если на пути этих лучей поставить плёнку, например, цилиндрическую с осью перпендикулярной пучку, то на ней будут возникать дуги, являющиеся сечениями этих конусов.



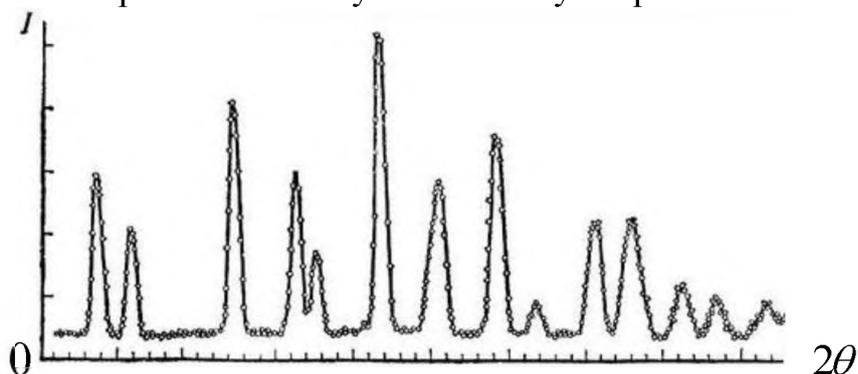
По расположению этих дуг можно судить о межплоскостных расстояниях соответствующих им плоскостей. Анализируя эти межплоскостные расстояния можно:

1. для однофазного кристалла оценить симметрию и параметры кристаллической решётки, а в простейших случаях и определить структуру кристалла;
2. для многофазных кристаллов можно определить фазовый состав – провести качественный (из каких фаз состоит) или количественный (сколько процентов каждой фазы присутствует в кристалле) фазовый анализ;
3. анализируя толщину и структуру самих линий, определяют средние размеры монокристаллов, образующих поликристалл, его текстуру, а также возможные в поликристалле механические напряжения.

Простейшим устройством, в котором реализован этот метод, является камера Дебая:



Более точные дебаеграммы получают с помощью так называемых рентгеновских дифрактометров, в которых регистрация отражённых рентгеновских рефлексов осуществляется не с помощью плёнки, а с помощью специальных счётчиков рентгеновского излучения. При этом дебаеграмма представляется обычно в виде функции зависимости интенсивности отраженного излучения  $I$  от угла рассеяния  $2\theta$ .



## Лекция 4. Методы определения кристаллических структур

- 1) Фазовая проблема РСА.
- 2) Прямые методы расшифровки.
- 3) Паттерсоновские методы расшифровки.
- 4) Методы систематического поиска.

### 4.1. Фазовая проблема РСА

Ранее мы показали, что амплитуда рассеянной волны в направлении, определяемом вектором  $\vec{k}$ , определяется формулой:

$$F(\vec{S}) = \int \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{S} \vec{r}) dV, \text{ где } \vec{S} = \frac{\vec{k} - \vec{k}_0}{2\pi}.$$

Эта формула определяет характер рассеяния на рассеивающих центрах, распределенных по пространству произвольным образом. В кристалле в силу его периодичности с учётом условия дифракции Лауэ, амплитуда рассеяния в направлении, соответствующем отражению от серии плоскостей  $(h k l)$ , имеет вид:

$$F_{hkl} = \int_0^a \int_0^b \int_0^c \rho(x, y, z) \exp \left[ 2\pi i \left( \frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right) \right] dx dy dz; \quad (1)$$

$\rho(x, y, z)$  – функция рассеивающей способности точки с координатами  $x, y, z$ . Так как рентгеновское излучение рассеивает на электронах,  $\rho$  фактически совпадает с электронной плотностью, которая определяется функцией состояния:

$$\rho \sim |\psi(x, y, z)|^2.$$

Интеграл вида (1) называется интегралом Фурье. Из математического анализа известно, что интеграл Фурье обладает свойством обратимости, то есть, если интеграл (1) позволяет выразить  $F_{hkl}$  через  $\rho(x, y, z)$ , то электронную плотность  $\rho(x, y, z)$  можно выразить через структурные амплитуды  $F_{hkl}$ . Так как  $F_{hkl}$  функция дискретных переменных, интегрирование удаётся заменить суммированием:

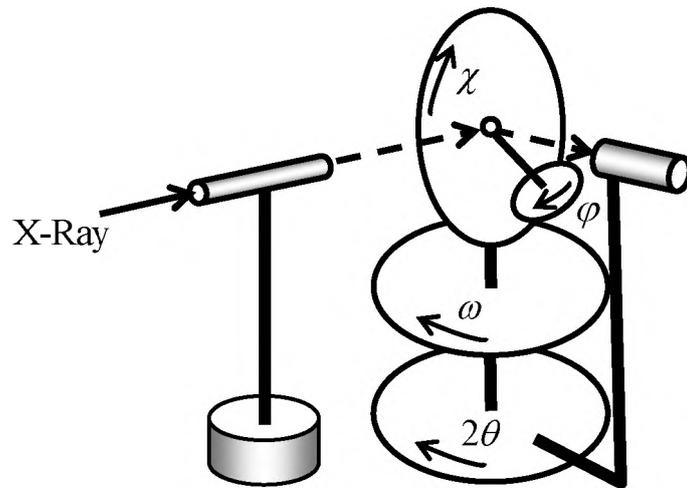
$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V^*} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp \left[ -2\pi i \left( \frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right) \right]. \quad (2)$$

Важно заметить, что  $F_{hkl}$  – амплитуда рассеяния – величина комплексная, то есть характеризуется модулем и аргументом, которую обычно называют фазой отражения  $\alpha_{hkl}$ .

В настоящее время в РСА сравнительно легко можно получить модули  $|F_{hkl}|$ , например, это можно сделать с помощью так называемых *четырёхкружных дифрактометров*.

*Устройство четырёхкрусного дифрактометра.* Возле источника рентгеновского излучения располагается так называемый гониометр, с

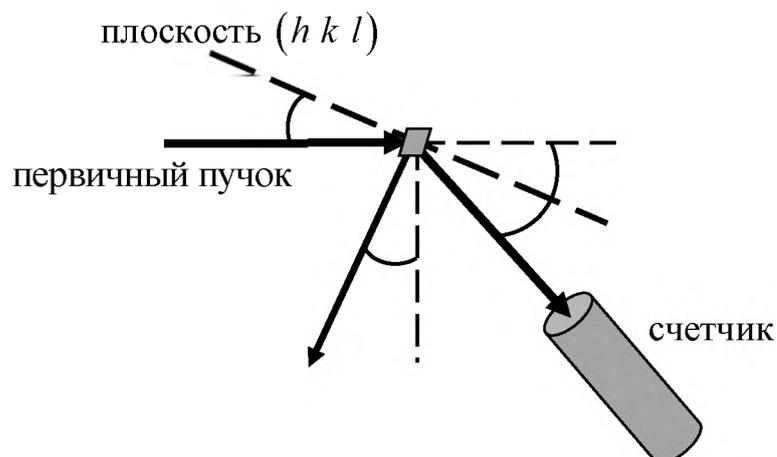
помощью которого, закреплённый на гониометрической головке монокристалл может быть сориентирован относительно первичного пучка произвольным образом. Это делается поворотом относительно двух осей –



двух кругов  $\varphi$  и  $\chi$ .

Чтобы получить отражение от плоскостей  $(h k l)$ , соответствующий вектор обратной решётки  $\vec{H}_{hkl}$  выставляют перпендикулярно первичному пучку в горизонтальной плоскости. Для этого сначала с помощью поворота  $\varphi$  вращают кристалл до тех пор, пока  $\vec{H}_{hkl}$  не окажется перпендикулярен пучку. Затем поворотом  $\chi$  его перемещают в экваториальную плоскость, в которой может вращаться счётчик. Его поворачивают относительно первичного пучка на угол  $2\theta$ , а вектор обратной решётки, который жестко связан с образцом, поворачивают относительно перпендикуляра к первичному пучку с помощью круга  $\omega$  на угол  $\theta$ . При этом отражённый от плоскости  $(h k l)$  луч попадает в счётчик.

С помощью автоматического четырёхкругного дифрактометра таким образом можно получить амплитуды  $F_{hkl}$  всех отражений, попадающих в сферу Эвальда. Однако счётчик фиксирует интенсивность, определяющую модуль амплитуды ( $I_{hkl} = |F_{hkl}|^2$ ). Фазу отражений экспериментально получить не удаётся. Возможно, это удастся в будущем с использованием когерентного



рентгеновского излучения.

Так как фазы  $F_{hkl}$  теряются рассчитать электронную плотность по формуле (2) сразу не удаётся. Проблему определения начальных фаз отражений называют *фазовой проблемой РСА*. Её решению служат различные методы расшифровки кристаллических структур.

#### 4.2. Прямые методы расшифровки

Фазовую проблему можно попытаться решить простым перебором возможных значений фаз отражений с последующим расчётом по формуле (2) электронной плотности и проверкой соответствия вычисленных по полученной модели амплитуд  $|F_{hkl}|_{\text{выч}}$  набору экспериментальных амплитуд  $|F_{hkl}|_{\text{эксп}}$ . В качестве критерия соответствия выступает так называемый *фактор расходимости* или *R-фактор*:

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{hkl}|_{\text{эксп}} - |F_{hkl}|_{\text{выч}} \right|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}|_{\text{эксп}}}.$$

R-фактор – величина безразмерная, иногда её выражают в %.

Главная трудность такого подхода заключается в том, что число экспериментально измеренных интенсивностей обычно достигает нескольких тысяч, поэтому даже с помощью современного компьютера полный перебор фаз технически не осуществим. Можно выделить следующие подходы решения этой проблемы:

- 1) из всего массива отражений (тысяч) выделяют «ключевые» (несколько десятков), которые в большей степени определяют кристаллическую структуру. Обычно это достаточно сильные отражения, представляющие разные области обратной решётки;
- 2) выявлен целый ряд статистических закономерностей распределения фаз отражений, например, для centrosymmetric структур у всех отражений фаза либо 0, либо  $\pi$  ;
- 3) разрабатываются наиболее оптимальные алгоритмы приписывания фаз ключевым отражениям, позволяющее за меньшее число шагов с большой вероятностью получить искомого распределения фаз.

#### 4.3. Паттерсоновские методы расшифровки

Большинство определяемых в настоящее время кристаллических структур решаются прямыми методами. Однако в ряде случаев они становятся малоэффективными, что связано с особенностями конкретного класса соединений. Для таких структур Артур Линдо Паттерсон в 1935 году ещё на заре практической рентгенографии, предложил принципиально другой подход к решению фазовой проблемы. Так как фаза отражений из эксперимента не определяется, он предложил рассчитывать функцию, которая рассчитывается по квадратам модулей амплитуд. Впоследствии эту функцию назвали *функцией Паттерсона*:

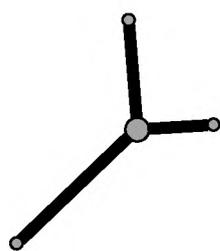
$$P(\vec{r}) = \frac{2}{V^*} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cos \left[ 2\pi \left( \frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right) \right].$$

Оказалось, что эту же функцию можно представить в виде интеграла:

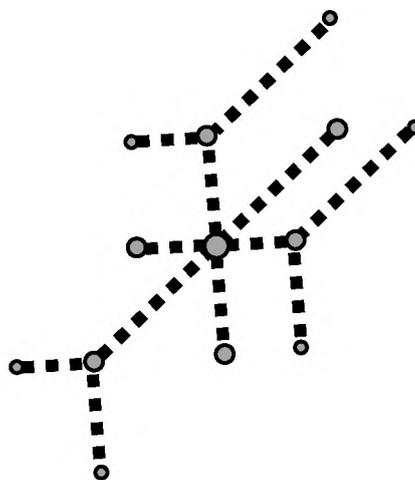
$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \iiint \rho(x, y, z) \rho(x - u, y - v, z - w) dV.$$

Важный *геометрический смысл* этого интеграла: функция Паттерсона в точечном приближении совпадает с функцией межатомных векторов. Этот геометрический смысл позволяет для многих кристаллических структур решать фазовую проблему путём анализа этой векторной функции.

В простейших случаях в системе из  $n$  атомов в векторной системе удаётся выделить  $n$  одинаковых множеств точек (многоугольников), каждое из которых повторяет с точностью до инверсии основную систему (множество центров атомов структуры в фундаментальной области решетки). Однако, если в основной системе точек много, то такой метод анализа векторной системы не проходит. Во-первых, некоторые векторы могут перекрываться, образуя так называемые кратные пики, во-вторых, некоторые точки векторной системы трудно фиксируются («тонут» в фоне). В результате векторная система оказывается неполной. Задача сильно упрощается, если один из атомов значительно тяжелее других. В этом случае, пренебрегая «слабыми» векторами, удаётся сразу выделить в векторной системе основную. Этот метод получил название *метода тяжёлого атома*.



Основная система

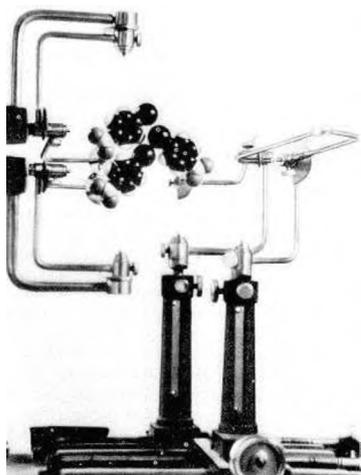


Векторная система

#### 4.4. Методы систематического поиска

Принцип плотной упаковки молекул в кристалле позволяет предложить принципиально другой подход к решению фазовой проблемы. В случае, когда приближённая форма молекулы известна, этот подход основан на переборе возможных вариантов плотной упаковки геометрических моделей молекул с последующей проверкой соответствия вариантов упаковки экспериментальной определяемым интенсивностям  $I_{hkl}$ .

Впервые этот подход в виде механического *структуроискателя* предложил Александр Исаакович Китайгородский. В нем механические модели молекул с помощью специальных устройств можно произвольным образом ориентировать и располагать на произвольных расстояниях друг от друга. Варианты возможных молекулярных упаковок соответствуют расположению этих моделей с наименьшим объемом возникающих между моделями зазоров. Однако эффективность этого структуроискателя оказалась низкой из-за невозможности вручную перебрать большое число вариантов ориентаций молекул и их взаимного расположения. С развитием компьютерной техники стали появляться компьютерные варианты структуроискателя.



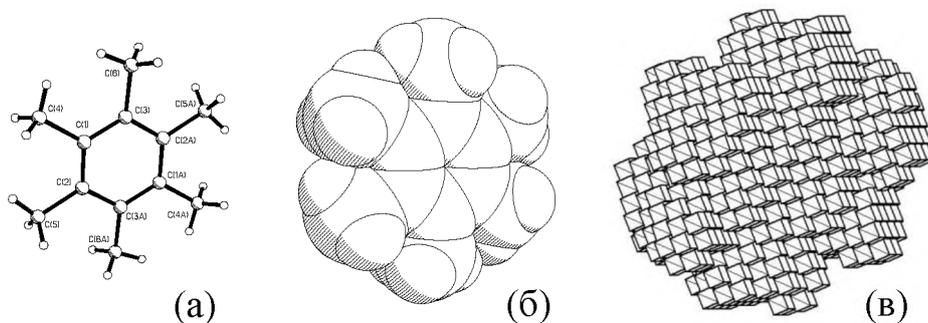
Какие проблемы приходится решать при создании алгоритмов генерации кристаллических структур?

- 1) Введение системы параметров, которые с заданной точностью описывают кристаллическую структуру. Фактически вводится пространство состояний, в котором каждой точке соответствует вариант упаковки молекул.
- 2) Разработка правил исчерпывающего перебора независимой области этого пространства состояний.
- 3) Осуществление первоначальной проверки качества моделей: заведомо ложные варианты желательно отбросить.
- 4) Рассчитанные варианты кристаллических структур являются достаточно неточными. Возникает необходимость их оптимизации, которая проводится обычно с использованием минимизации энергии межмолекулярного взаимодействия.

Следует отметить, что для получения геометрической модели молекул необходимо рассчитать взаимное расположение атомов в молекуле по известной химической формуле. Это делают либо с помощью молекулярной механики, либо с помощью квантово-химических расчётов. Иногда молекулу берут из проведённого ранее рентгеновского исследования. Такой подход к решению фазовой проблемы получил название *метода систематического поиска*.

Одним из примеров такого подхода, является разработанный на кафедре общей и теоретической физики ВлГУ *метод дискретного моделирования молекулярных упаковок*. Метод основан на замене (аппроксимации) геометрической модели молекулы – множество шаров с межмолекулярными радиусами и центрами в центрах атомов, на дискретную модель – *поликуб* – совокупность одинаковых кубов, центры которых попадают в геометрическую модель молекулы и лежат в узлах некоторой кубической решётки с малым периодом (шагом аппроксимации). С помощью

специально разработанного математического аппарата перебираются все возможные упаковки поликубов с заданным коэффициентом упаковки. Для найденных вариантов, проведя обратную замену поликубов на молекулы, рассчитываются модели кристаллической структуры, которые затем могут быть проверены по рентгеновским данным, или уточнены энергетически.



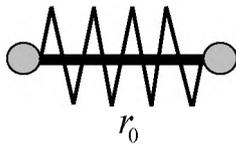
Шаро-стержневая (а), геометрическая (б) и дискретная модель (в) молекулы гексаметилбензола

## Лекция 5. Тепловые свойства твёрдых тел

- 1) Волны в одномерном одноатомном кристалле.
- 2) Фононная модель тепловых колебаний.
- 3) Тепловое расширение.
- 4) Теплопроводность твёрдых тел.
- 5) Теплоёмкость твёрдых тел.

### 5.1. Волны в одномерном одноатомном кристалле

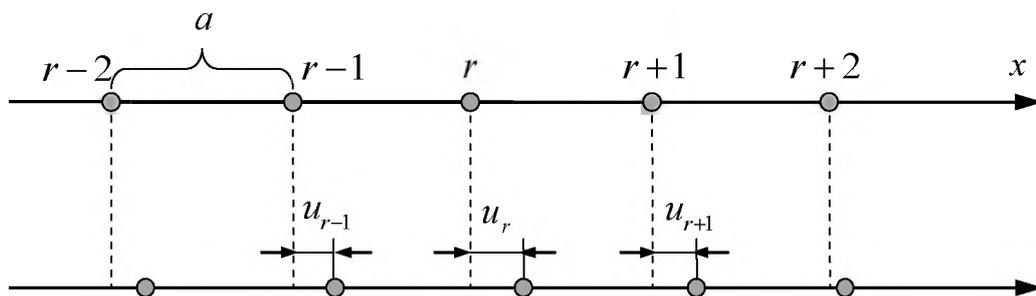
Молекулы (атомы) твёрдого тела взаимодействуют друг с другом силами притяжения и отталкивания. Простой механической моделью взаимодействия двух атомов могут служить два шарика, соединённые натянутым резиновым жгутом, и сжаты пружиной, причём при некотором равновесном расстоянии  $r_0$ , силы притяжения и отталкивания компенсируют друг друга.



В кристалле, таким образом, связаны друг с другом все соседние атомы, поэтому отклонение от положения равновесия одного атома приводит к тому, что вынуждены отклоняться и соседние; начинает распространяться возмущение. Распространение этого возмущения представляет собой механическую волну.

Рассмотрим некоторые особенности этой волны на примере простейшей модели кристалла – линейной одноатомной цепочки. Плоская волна, распространяющаяся вдоль оси  $x$ , описывается уравнением  $u = A \exp[i(kx - \omega t)]$ , где  $u$  – смещение;  $A$  – амплитуда;  $k$  – волновое число (модуль волнового вектора);  $\omega$  – круговая (циклическая) частота.

Пусть продольная волна распространяется вдоль одномерной атомной решётки. Смещение  $r$ -го атома от своего положения равновесия будет определять уравнение:  $u_r = A \exp[i(kra - \omega t)]$ .



Найдём ускорение  $r$ -го атома:

$$a_r = \frac{d^2 u_r}{dt^2} = -\omega^2 A \exp[i(kra - \omega t)] = -\omega^2 u_r.$$

Согласно второму закону Ньютона, равнодействующая сил, действующих на  $r$ -ый атом:  $F_r = ma_r = -m\omega^2 u_r$ . Если считать, что силы, возникающие между

атомами в решётке, имеют упругий характер  $F = \mu \Delta u$ , то равнодействующая сил, действующая на  $r$ -ый атом:

$$F_r = \mu(u_{r+1} - u_r) - \mu(u_r - u_{r-1}) = \mu(u_{r+1} + u_{r-1} - 2u_r).$$

Подставив  $F_r$  во второй закон Ньютона, получим:

$$-m\omega^2 u_r = \mu(u_{r+1} + u_{r-1} - 2u_r) \Rightarrow \omega^2 = \frac{\mu}{m} \left( 2 - \frac{u_{r+1}}{u_r} - \frac{u_{r-1}}{u_r} \right).$$

Учитывая что  $u_r = A \exp[i(kra - \omega t)]$ , получим

$$\omega^2 = \frac{\mu}{m} (2 - e^{ika} - e^{-ika}) = 2 \frac{\mu}{m} (1 - \cos ka) = 4 \frac{\mu}{m} \sin^2 \frac{ka}{2}. \quad \text{Применив формулу}$$

Эйлера  $e^{i\varphi} = \cos \varphi + i \sin \varphi$ , а затем формулу понижения степени, получим:

$$\omega = \pm 2 \sqrt{\frac{\mu}{m}} \sin \frac{ka}{2} = \pm \omega_m \sin \frac{ka}{2}, \quad \text{где} \quad \omega_m = 2 \sqrt{\frac{\mu}{m}} \quad \text{является} \quad \text{максимально}$$

возможной частотой тепловых колебаний в одномерном кристалле. Знак « $\pm$ » отвечает волнам, распространяющимся вдоль и против оси  $x$ .

Для малых  $k$ , т.е. для больших длин волн,  $\sin \frac{ka}{2} = \frac{ka}{2}$  и тогда, учитывая,

что циклическая частота и скорость распространения волны связаны соотношением:  $\omega = v_0 k$ , получим  $v_0 = \frac{\omega}{k} = a \sqrt{\frac{\mu}{m}}$ . При этом, так как

циклическая частота  $\omega = \sqrt{\frac{\mu}{m}} ka$ , то есть прямо пропорциональна  $k$ , групповая

и фазовая скорости равны  $v_{гр} = \frac{\partial \omega}{\partial k}$  и  $v_{ф} = \frac{\omega}{k}$ , а  $v_{гр} = v_{ф} = v_0$ . Дисперсия (зависимость скорости от частоты) отсутствует.

Наоборот, при больших  $k$ , т.е. при малых  $\lambda$  возникает дисперсия, фазовая и групповая скорости становятся различными:

$$v_{ф} = \frac{\omega}{k} = \frac{2 \sqrt{\frac{\mu}{m}} \sin \frac{ka}{2}}{k} = \frac{a \sqrt{\frac{\mu}{m}} \sin \frac{ka}{2}}{\frac{ka}{2}} = v_0 \frac{\sin \frac{ka}{2}}{\frac{ka}{2}}$$

$$v_{гр} = \frac{\partial \omega}{\partial k} = 2 \sqrt{\frac{\mu}{m}} \cos \frac{ka}{2} \cdot \frac{a}{2} = a \sqrt{\frac{\mu}{m}} \cos \frac{ka}{2} = v_0 \cos \frac{ka}{2}.$$

При  $k = \frac{\pi}{a}$   $v_{гр} = 0$ , то есть возникает стоячая волна. В силу дискретности и

периодичности решётки значения волнового числа  $|k| > \frac{\pi}{a}$  не имеют физического смысла.

*Выводы:* 1) волны, распространяющиеся в периодической решётке, ограничены по частоте:  $\omega \leq \omega_m = 2\sqrt{\frac{\mu}{m}} = 2\frac{v_0}{a}$ ; 2) при малых  $k$  (при больших  $\lambda$ ) дисперсия отсутствует, фазовые и групповые скорости совпадают:  $v_{гр} = v_{ф} = a\sqrt{\frac{\mu}{m}} = v_0$ ; 3) при больших  $k$  (при малых  $\lambda$ ) возникает дисперсия, то есть зависимость скоростей от частоты и как следствие неравенство фазовой и групповой скоростей; 4) при  $k = \frac{\pi}{a} \Rightarrow \lambda = 2a$  возникает стоячая волна,  $|k| > \frac{\pi}{a}$  не имеют физического смысла из-за дисперсии и периодичности решётки.

## 5.2. Фононная модель тепловых колебаний

Мы рассмотрели сильно упрощённую модель кристалла – одномерного одноатомного, кроме того мы учитывали лишь продольные волны, а в кристалле могут существовать и поперечные волны. Однако закономерности, аналогичные полученным ранее, присущи и трёхмерным реальным кристаллам.

Главный вывод заключается в том, что тепловые колебания в кристалле можно представить как суперпозицию (наложение) и интерференцию механических волн. Возникает аналогия с абсолютно чёрным телом, внутри полости которого накладываются электромагнитные волны. Гипотеза Планка о квантовании электромагнитных волн естественно подталкивает к аналогичной гипотезе для тепловых волн в кристалле. Эта гипотеза нашла отражение в *теории тепловых волн Дебая*.

Предположение о квантовании тепловых волн приводит к введению понятия кванта звуковой энергии – *фонона*. Энергия фонона  $E = h\nu$ . Однако, существует принцип отличия фонона от фотона и других частиц. Фонон – *квазичастица*, он не может существовать в вакууме, фонон существует только в веществе, но по своим свойствам он очень похож на фотон. Поведение фононов подчиняется законам квантовой механики, так например, для них справедлив принцип неопределённости Гейзенберга:  $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar$ . Это, в частности, приводит к парадоксальному с классической точки зрения выводу: что даже при абсолютном нуле фононы продолжают двигаться в кристалле, то есть в решётке будут существовать тепловые колебания, которые называют *нулевыми*. С тепловой точки зрения поведение кристалла полностью описывается совокупностью динамических свойств фононов.

Как и для обычных частиц, для фононов существует переход к классическому волновому описанию. Квантовый характер тепловых волн исчезает при температурах выше некоторого критического значения  $\theta$  – температуры Дебая.  $k\theta = h\nu_{\max} \Rightarrow \theta = \frac{h\nu_{\max}}{k}$ , где  $\nu_{\max}$  – максимальная частота

тепловых колебаний в решётке (для одномерного кристалла мы получили

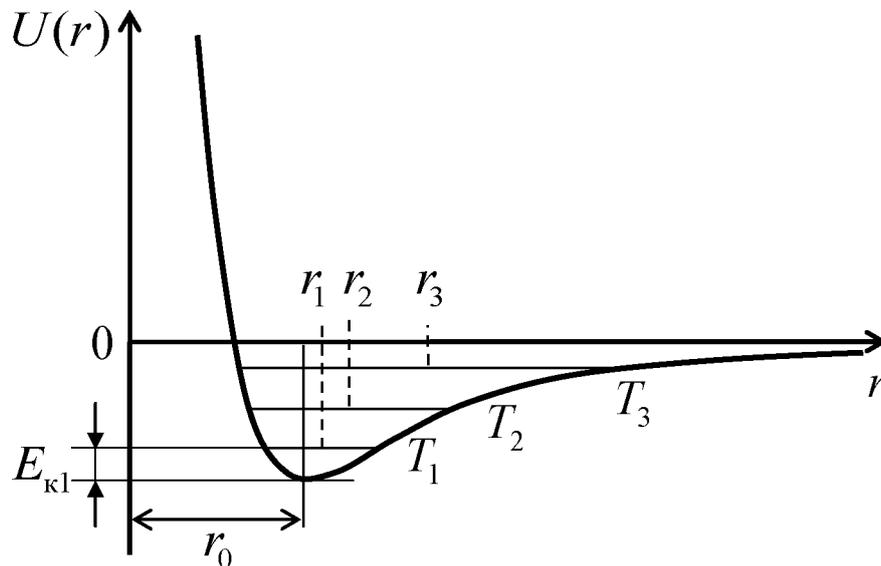
$$\lambda_{\min} = 2a \Rightarrow \nu_{\max} = \frac{\nu}{2a}), k - \text{постоянная Больцмана.}$$

Физический смысл температуры Дебая можно проиллюстрировать следующим рассуждением. На каждую степень свободы приходится  $\frac{1}{2}kT$  энергии. В кристалле проявляется как кинетическая, так и потенциальная энергия тепловых колебаний. Поэтому можно считать, что энергия, приходящаяся на одну степень свободы тепловых колебаний, составляет  $kT$ . Когда средняя энергия, приходящаяся на степень свободы, превышает максимальную энергию фононов, в кристалле могут возбуждаться колебания любых частот от 0 до  $\nu_{\max}$ . При понижении температуры высокочастотные колебания перестают возбуждаться, а низкочастотные колебания заметно квантованы. Чем больше энергия, тем меньше различия между соседними уровнями энергии.

$$\left. \begin{array}{l} kT > h\nu_{\max} - \text{нет квантования} \\ kT < h\nu_{\max} - \text{есть квантование} \end{array} \right\} \Rightarrow k\theta = h\nu_{\max} \Rightarrow \theta = \frac{h\nu_{\max}}{k}.$$

### 5.3. Тепловое расширение

Тепловое расширение – изменение размеров тела в процессе его нагревания. Качественно увеличение среднего расстояния между атомами в кристалле можно объяснить по графику энергии взаимодействия атомов в зависимости от расстояния.



Если бы атомы были неподвижны, то расстояние между ними определялось бы минимумом энергии ( $r_0$  – среднее расстояние между атомами при абсолютном нуле). Но в действительности атомы совершают тепловые колебания, поэтому совершают колебания и расстояние  $r$  между атомами. Если кинетическая энергия колебаний  $E_{кл}$  соответствует температуре  $T_1$ , то среднее расстояние между атомами будет  $r_1$ . Если температура увеличивается, то и среднее расстояние растет. Даже при

абсолютном нуле по квантовой теории атомы совершают колебания (нулевые колебания), поэтому и при  $T = 0K$  среднее расстояние между атомами в кристалле несколько больше  $r_0$ .

Для поликристаллов, в которых все направления равноправны расширение вследствие нагревания характеризуется формулой:  $l = l_0(1 + \alpha t)$ , где  $l_0$  – размер при  $0^\circ C$ ;  $\alpha$  – коэффициент линейного расширения. Монокристаллы обладают анизотропией, поэтому в них расширение в разных направления может быть разным. Иногда для монокристаллов вводят три коэффициента теплового расширения:  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  – коэффициенты теплового расширения по трём основным кристаллографическим направлениям, например, для кристаллов гипса:  $\alpha_1 = 1,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ,  $\alpha_2 = 42 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ,  $\alpha_3 = 29 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ; для кальцита:  $\alpha_1 = \alpha_2 = -5,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ,  $\alpha_3 = 25 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ . Отрицательные коэффициенты означают, что в некоторых направлениях при нагревании линейные размеры могут даже уменьшаться.

Количественно тепловое расширение анизотропных монокристаллов описывается уравнением  $\xi_{jk} = \beta_{jk} \Delta T$ , где  $\Delta T$  – изменение температуры,  $\xi_{jk}$  – тензор механической деформации,  $\beta_{jk}$  – компоненты тензора коэффициентов линейного теплового расширения твердого тела

#### 5.4. Теплопроводность твёрдых тел

В твёрдых телах в отличие от газов и жидкостей не происходит конвекции, поэтому перенос тепла осуществляется только теплопроводностью. Тепло от более нагретых участков передаётся менее нагретым с помощью тепловых волн. Главной характеристикой является коэффициент теплопроводности или просто теплопроводность. Если через сечение площадью  $dS$  за время  $dt$  проходит  $dQ$  тепла, то

$$dQ = -\lambda \text{grad} T dS dt \Rightarrow \frac{dQ}{dS dt} = -\lambda \text{grad} T.$$

По теории Дебая тепловые колебания кристалла описываются совокупностью фононов, которые, как оказалось, ведут себя подобно молекулам идеального газа. Теплопроводность идеального газа определяется формулой:  $\lambda = \frac{1}{3} c' \bar{l} \bar{v}$ , где  $c'$  – теплоёмкость единицы объёма газа;  $\bar{l}$  – средняя длина свободного пробега;  $\bar{v}$  – средняя скорость движения молекул.

Поэтому для идеального фононного газа:  $\lambda = \frac{1}{3} c' \bar{l} v_{\text{за}}$ . Если температура мала, то вероятность столкновения фононов уменьшается и тогда средняя длина свободного пробега начинает зависеть от размеров образца. Действительно, при температурах близких к абсолютному нулю  $\bar{l} = d$ , где  $d$  – средний размер кристалла. Тогда  $\lambda = \frac{1}{3} c' v_{\text{зв.}} d$

Фактически мы рассмотрели механизм теплопроводности для диэлектриков. В металлах основными переносчиками тепла являются электроны. Фононная теплопроводность чистых металлов составляет всего 1-2% от общей теплопроводности. Этим в частности объясняется высокая теплопроводность металлов.

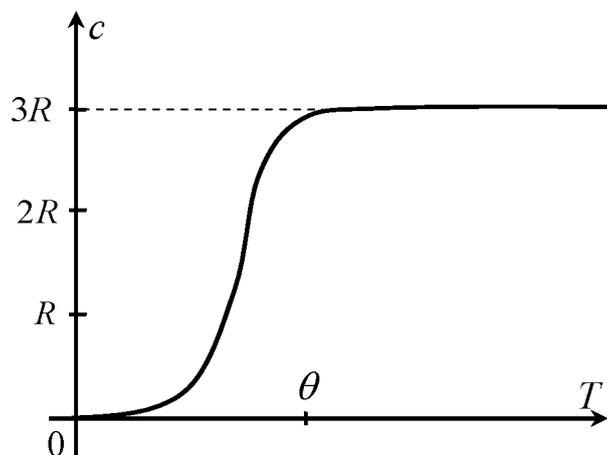
### 5.5. Теплоёмкость твёрдых тел

По определению теплоёмкость тела:  $C = \frac{dQ}{dT}$ . Для газов различают  $C_V$  и  $C_p$ . Так как объём твёрдого тела при изменении температуры меняется незначительно, то для твёрдых тел  $C_V = C_p = C$ . Поэтому  $C = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{dT}$ .

Согласно классическим представлениям, на каждую степень свободы системы, находящейся в равновесии, приходится в среднем энергия  $\frac{kT}{2}$ . В кристаллической решётке атом может совершать колебания в трёх независимых направлениях, но на каждое направление приходится  $\frac{kT}{2}$  кинетической энергии и  $\frac{kT}{2}$  потенциальной энергии, поэтому на каждый атом кристалла в среднем приходится энергия  $3kT$ . Тогда полная внутренняя энергия:

$$U = N \cdot 3kT; N = \nu N_A \Rightarrow U = 3\nu N_A kT = 3\nu RT,$$

а значит теплоемкость  $C = \frac{dU}{dT} = 3\nu R$ . Удельная мольная теплоёмкость  $c = 3R$ . Таким образом с точки зрения классической теории, *теплоёмкость любого твёрдого тела составляет  $3R$* . Это утверждение называют законом Дюлонга-Пти.



Эксперимент показывает, что именно такая теплоёмкость и присуща твёрдым телам при температурах выше температуры Дебая. Но при более низких температурах теплоёмкость уменьшается и стремится к нулю при стремлении температуры к нулю. Таким образом, классические

представления согласуются с экспериментом при  $T > \theta$  и не согласуются при  $T < \theta$ .

Решение этой проблемы предложил Эйнштейн. Согласно квантовой теории излучения, квантовый осциллятор, колеблющийся с частотой  $\nu$ , может находиться только в состоянии с энергией:  $E = (2n + 1)\frac{h\nu}{2}$ , где  $n = 0, 1, 2, \dots$

Причём вероятность пребывания осциллятора в состоянии, определяющимся квантовым числом  $n$  определяется по формуле  $g_n = \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)$ , тогда средняя

энергия этого осциллятора оказывается  $\bar{E} = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} + \frac{h\nu}{2}$ , где  $\frac{h\nu}{2}$  –

энергия нулевых колебаний; на вычисление теплоёмкостей не влияет. Полная энергия всех осцилляторов при таком подходе выражается формулой

$$U = 3N\bar{E} = \frac{3Nh\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}. \text{ Выразим теплоёмкость, учитывая, что в данном}$$

случае внутренняя энергия – это функция не только температуры, но и частоты  $U(T, \nu)$ .

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = 3Nh\nu \frac{\partial}{\partial T} \left( \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1 \right)^{-1} = -3Nh\nu \left( e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^{-2} e^{\frac{h\nu}{kT}} \frac{h\nu}{k} \left( -\frac{1}{T^2} \right) = 3NkF_{\mathfrak{E}},$$

где  $F_{\mathfrak{E}} = \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1\right)^2}$  – функция Эйнштейна. Если обозначить  $\frac{h\nu}{kT} = x$ , то

$$F_{\mathfrak{E}} = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}. \text{ При } T \rightarrow \infty, x \rightarrow 0, e^x \rightarrow 1, F_{\mathfrak{E}} \rightarrow 1 \Rightarrow \tilde{N} = 3Nk = 3\nu R. \text{ Закон}$$

Дюлонга-Пти выполняется. При  $T \rightarrow 0, x \rightarrow \infty, F_{\mathfrak{E}} \rightarrow \frac{x^2}{e^x}$ . Так как  $e^x$  растёт быстрее чем  $x^2$ ,  $F_{\mathfrak{E}} \rightarrow 0$ .

Таким образом используя подход Эйнштейна, качественное уменьшение теплоёмкости при понижении температуры ниже температуры Дебая можно объяснить так: при  $T > \theta$  квантовые свойства фононов можно не учитывать, все степени свободы могут быть реализованы, поэтому  $c = 3R$ . При понижении температуры ниже температуры Дебая начинают проявляться квантовые свойства фононов. Некоторые энергетические уровни становятся недопустимыми (энергии тепловых колебаний недостаточно, чтобы перевести фононы на эти энергетические уровни). Степени свободы как бы вымораживаются, вследствие чего теплоёмкость уменьшается.

## Лекция 6. Элементы зонной теории твёрдых тел

- 1) Одноэлектронная модель кристалла.
- 2) Энергетические зоны кристалла.
- 3) Образование энергетических зон в упрощённой модели кристалла.
- 4) Зонная теория проводимости.

### 6.1. Одноэлектронная модель кристалла

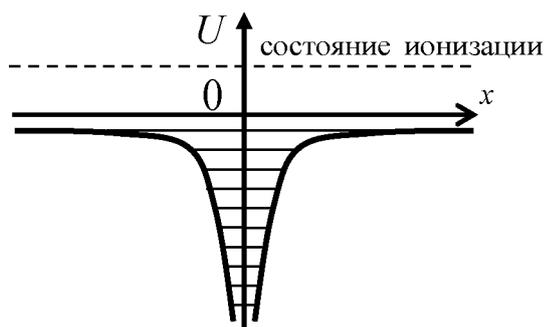
Для того, чтобы строго определить свойства кристалла необходимо описать поведение всех частиц составляющих кристалл, то есть ядер и электронов. При этом необходимо учесть все взаимодействия этих частиц. Однако таких частиц огромное количество, поэтому решать для всех этих частиц уравнение Шрёдингера не возможно в смысле временных затрат. Возникает необходимость введения некоторых упрощений:

- 1) при описании многих свойств кристалла достаточно знать состояние только валентных электронов, поэтому можно сформулировать так называемую многоэлектронную задачу, в которой рассматриваются взаимодействие валентных электронов с ионами решётки;
- 2) масса ядер много больше массы электронов, поэтому и скорость движения электронов много больше скорости движения ядер решётки, значит можно рассматривать движение электронов в поле неподвижных ядер;
- 3) взаимодействие каждого электрона с остальными электронами можно рассматривать как взаимодействие с некоторым самосогласованным периодическим полем, создаваемым усреднённым распределением зарядов.

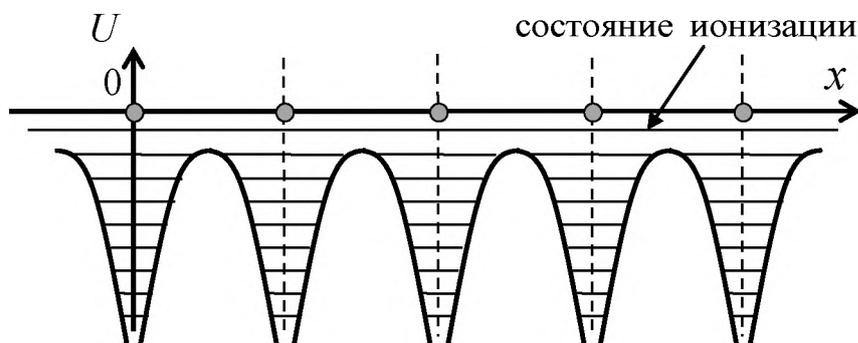
В результате введения этих упрощений многоэлектронную задачу удастся свести к одноэлектронной: мы описываем поведение одного валентного электрона в поле кристаллической решётки. Эта задача в рамках квантовой механики оказывается разрешимой.

### 6.2. Энергетические зоны кристалла

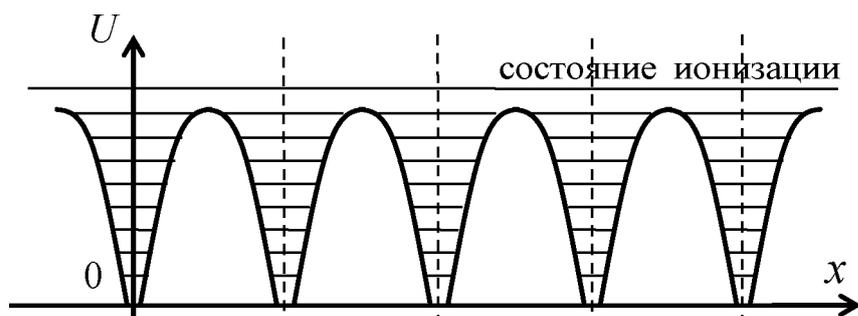
Изолированный атом можно рассматривать как своеобразный потенциальный ящик, в котором электрон может занимать одно из дискретных энергетических состояний.



Если сблизить два атома на расстоянии порядка нескольких ангстрем, то в результате взаимодействия атомов возникает общее потенциальное поле, причём потенциальный барьер между атомами из-за их взаимодействия снижается и тогда в одномерном кристалле энергетическую диаграмму можно изобразить следующим образом:



Так как при решении уравнения Шрёдингера выясняется, что в потенциальном ящике энергия электрона не может быть меньше некоторого определённого значения, а величина потенциальной энергии зависит от выбора нулевого уровня энергетическую диаграмму можно изменить:



Если энергия состояния электрона больше высоты потенциального барьера, то электрон можно считать свободным (состояние ионизации). Для валентных электронов высота потенциального барьера не велика, а ширина мала, поэтому для них высока вероятность туннельного эффекта. Валентные электроны переходят от одного атома к другому со средними скоростями порядка  $10^5$  м/с, поэтому возле каждого выбранного атома электрон находится промежуток  $\Delta t \sim 10^{-15}$  с. Не валентные электроны находятся на более низких энергетических уровнях. Для них потенциальный барьер высок и широк. Вероятность туннельного эффекта близка к нулю. Они локализованы возле своих атомов (связаны со своими атомами). Но так как валентные электроны могут находиться возле любого атома в кристалле, возникает проблема с соблюдением принципа Паули. Для его выполнения необходимо, чтобы энергетические уровни совершенно одинаковых у изолированных атомов электронов расщеплялись на близкие, но различные по величине энергетические уровни.

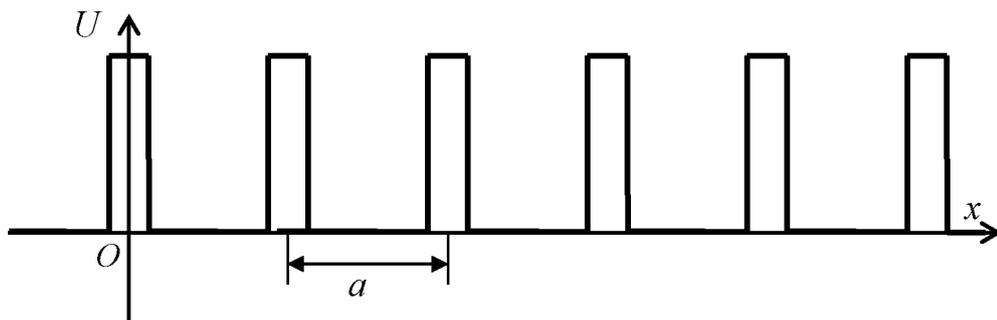
Этот факт можно объяснить с помощью принципа неопределённости Гейзенберга для энергии и времени:  $\Delta E \Delta t \geq \hbar$ , где  $\Delta t$  – время нахождения электрона в энергетическом состоянии с энергией  $E \pm \Delta E$ . Если атом

изолирован, то в основном состоянии электрон может находиться сколько угодно долго  $\Delta t \rightarrow \infty \Rightarrow \Delta E = 0$ , энергия электрона строго определена. В возбуждённом состоянии в изолированном атоме  $\Delta t \sim 10^{-8}$  с. Отсюда  $\Delta E = \frac{\hbar}{\Delta t} \approx 10^{-26}$  Дж  $\approx 10^{-7}$  эВ. Это неопределённость определяет естественную ширину спектральных атомов. В кристалле  $\Delta t$  – время нахождения валентного электрона вблизи одного атома,  $\Delta t \sim 10^{-15}$  с, отсюда следует, что  $\Delta E \approx 1$  эВ.

Следовательно, в кристалле энергетически уровни изолированного атома расщепляются в так называемые энергетические зоны, поэтому для валентных электронов вместо системы энергетических уровней изолированных атомов наблюдается система энергетических зон. Следует отметить, что сама энергетическая зона представляет собой систему близкорасположенных энергетических уровней.

### 6.3. Образование энергетических зон в упрощённой модели кристалла

В упрощённой модели периодическая цепочка потенциальных ящиков рассмотренных выше, заменяется цепочкой прямоугольных ящиков одинаковой высоты и ширины, идущих через период решётки  $a$ .



Электрон представляется в виде волнового пакета волн с частотами от  $\omega$  до  $\omega + \Delta\omega$ . Максимум амплитуды в волновом пакете соответствует центру электрона. Волновой пакет распространяется с групповой скоростью  $v = \frac{d\omega}{dk}$ ,

где  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  – модуль волнового вектора. Энергия электрона  $E = h\nu = \frac{h\omega}{2\pi} \Rightarrow \omega = \frac{2\pi E}{h} \Rightarrow v = \frac{2\pi}{h} \frac{dE}{dk}$ . Энергия свободного электрона:  $E = \frac{p^2}{2m}$ ;

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{hk}{2\pi} \Rightarrow \frac{h^2}{8\pi^2 m} k^2.$$

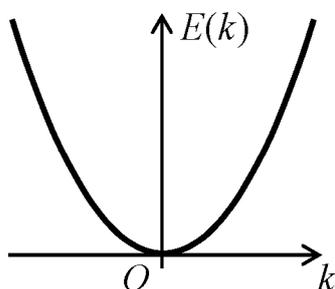
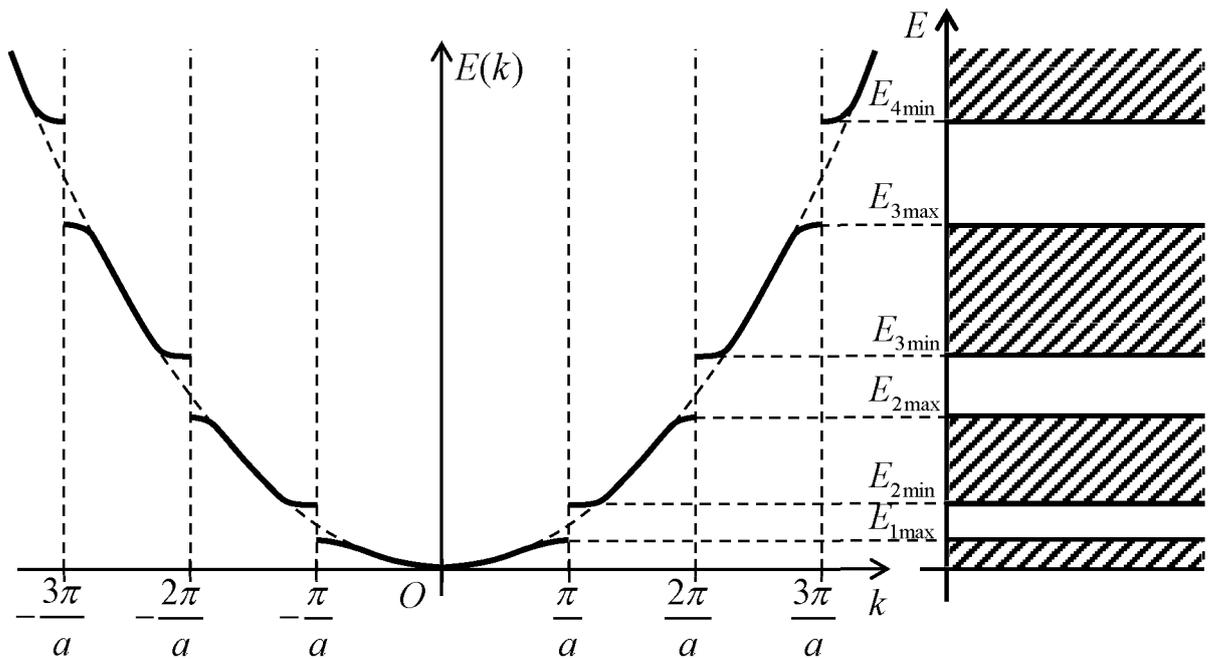


График функции  $E(k)$  представляет собой квадратную параболу. Рассмотрим, что для этого электрона будет меняться в кристалле. Пусть электрон движется вдоль оси X в потенциальном поле, состоящем из прямоугольных потенциальных ящиков. На каждом потенциальном барьере

электрон-волна будет частично отражаться, а частично преодолевать барьер. Отражённые от разных барьеров волны могут накладываясь усиливать, а могут ослаблять друг друга. Усиление волн будет тогда, когда  $2a = n\lambda$  – условие Вульфа-Брегга для одномерного случая.

$2a = n\frac{2\pi}{k} \Rightarrow k = n\frac{\pi}{a}$ ,  $n = 1, 2, \dots$ . Если это условие не выполняется, то отражённые волны ослабляют друг друга, электрон движется как свободный, поэтому его энергия будет такой же, как у свободного электрона.



При приближении  $k$  к  $n\frac{\pi}{a}$ , волна частично отражается, поэтому энергия электрона становится меньше по сравнению со свободным электроном. При совпадении  $k$  с  $n\frac{\pi}{a}$  интенсивность отражённой волны равна интенсивности прямой и поэтому возникает стоячая волна. В стоячей волне  $v_{гр} = \frac{d\omega}{dk} = 0 \Rightarrow \frac{dE}{dk} = 0$ . Это означает, что в данной точке касательная к графику  $E(k)$  будет параллельно оси абсцисс. Дальнейшее увеличение  $k$  возможно только при условии увеличения скачком энергии электрона. Состоянию электрона с волновым вектором  $k$  от 0 до  $\pm\frac{\pi}{a}$  соответствует некоторый интервал энергии от 0 до  $E_{1max}$ ; от  $\pm\frac{\pi}{a}$  до  $\pm\frac{2\pi}{a}$  соответствует интервал от  $E_{2min}$  до  $E_{2max}$  и так далее. Эти интервалы энергии называют разрешёнными энергетическими зонами. Интервалы от  $E_{1max}$  до  $E_{2min}$ , от  $E_{2max}$  до  $E_{3min}$  и так далее называют запрещёнными энергетическими зонами.

#### 6.4. Зонная теория проводимости

Выясним число дискретных энергетических уровней внутри одной разрешённой зоны. Оказывается, что каждому энергетическому уровню в изолированном атоме в кристалле, в разрешённой энергетической зоне соответствует  $N$  дискретных энергетических уровней, где  $N$  – число атомов в образце. Причём, так как на одном энергетическом уровне, не нарушая принципа Паули, может располагаться два электрона с антипараллельными спинами, в разрешённой энергетической зоне оказывается  $2N$  свободных для электрона мест. Если энергетическая зона валентного электрона заполнена не полностью, то у каждого электрона появляется возможность перейти на близко лежащий уровень (приобрести кинетическую энергию) и стать свободным электроном. В таком кристалле при наложении небольшого электрического поля, электрон начинает перемещаться – *проводник*.



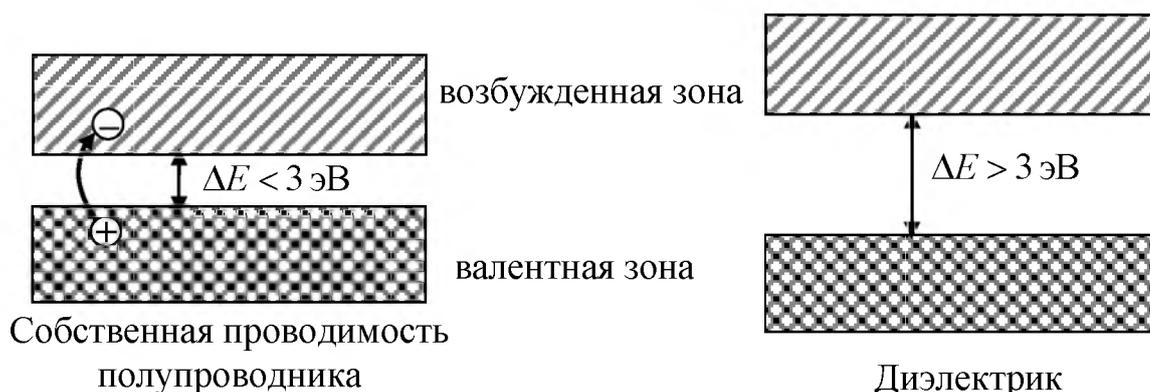
Если энергетическая зона валентного электрона заполнена полностью, то есть на ней на  $N$  энергетических уровней располагаются  $2N$  электронов, то так как свободных энергетических уровней нет, электрон не может приобрести небольшую порцию энергии, чтобы прийти в движение. Однако может возникнуть ситуация, при которой кристалл с полностью заполненной валентной зоной окажется проводником. Это произойдёт, если валентная зона основного состояния электрона перекрывается какой-либо возбуждённой зоной.

Если зона заполнена полностью, и она не перекрывается ни с какой возбуждённой зоной, то электрон под действием небольшого электрического поля не сможет перейти на более высокий уровень, но под действие других энергетических воздействий (нагревания, облучения), кристалл может проводить электричество, если запрещённая зона не слишком велика. Условно считается, что если ширина запрещённой зоны меньше 3 эВ, то кристалл является *полупроводником*. При отсутствии внешнего возбуждения он не электропроводен, но если его нагреть или облучить, электроны перескакивают через запрещённую зону.

При этом возникает свободный электрон в возбуждённой зоне (много свободных энергетических уровней), а в валентной зоне появляется вакантный уровень, которым могут воспользоваться валентные электроны. Эта вакансия называется *дыркой*. Говорят, что возникает *электронно-дырочная пара*. Электроны могут вернуться в основную зону, тогда пропадут и свободные электроны, и дырка. Этот процесс называется *рекомбинацией*. При заданной температуре устанавливается динамическое равновесие,

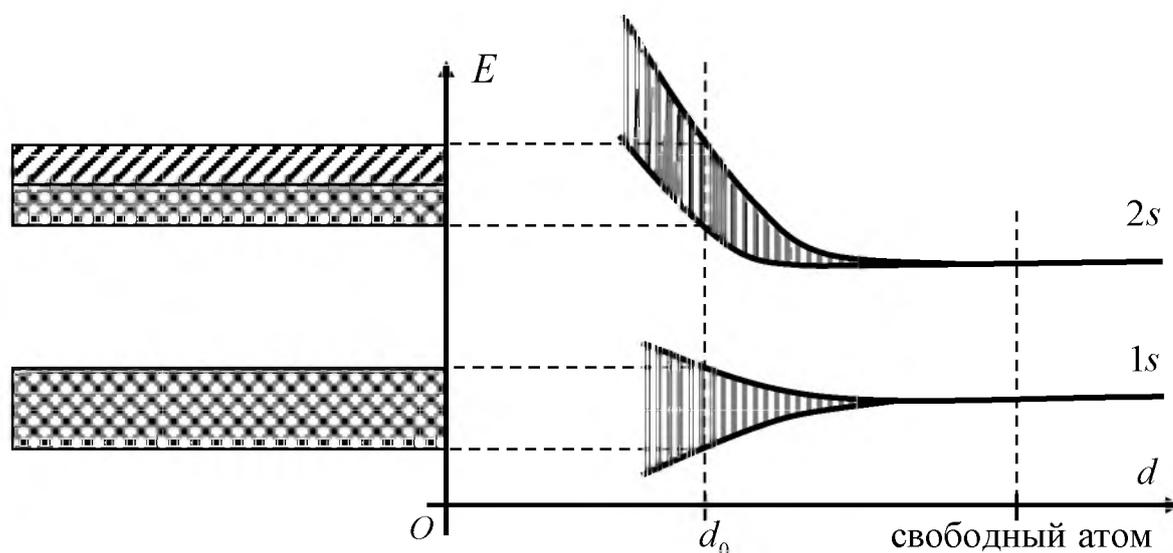
концентрация носителей заряда определяется вероятностью перехода электрона в возбуждённую зону:  $f \sim \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$ . Именно поэтому с ростом температуры проводимость полупроводником быстро растёт. Рассмотренный механизм проводимости присущ чистым полупроводникам и называется *собственной проводимостью* полупроводников.

Если запрещённая зона больше 3 эВ, то это *диэлектрик*. Его проводимость мала.

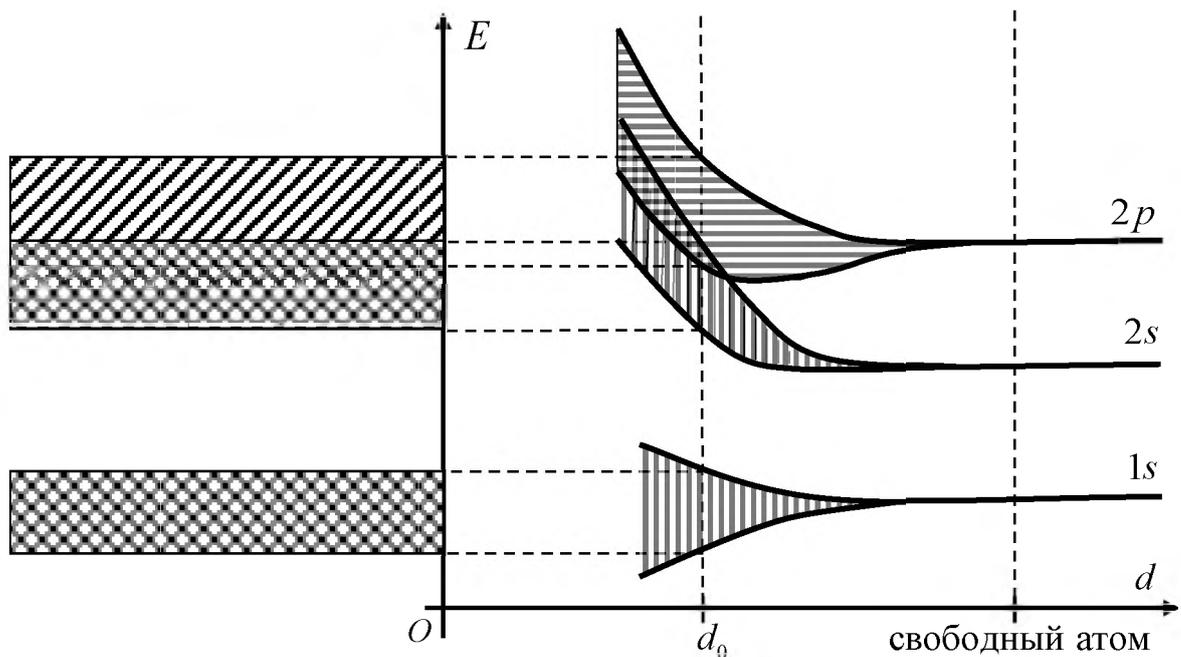


Рассмотрим на нескольких примерах, какие энергетические зоны возникают в различных кристаллических веществах.

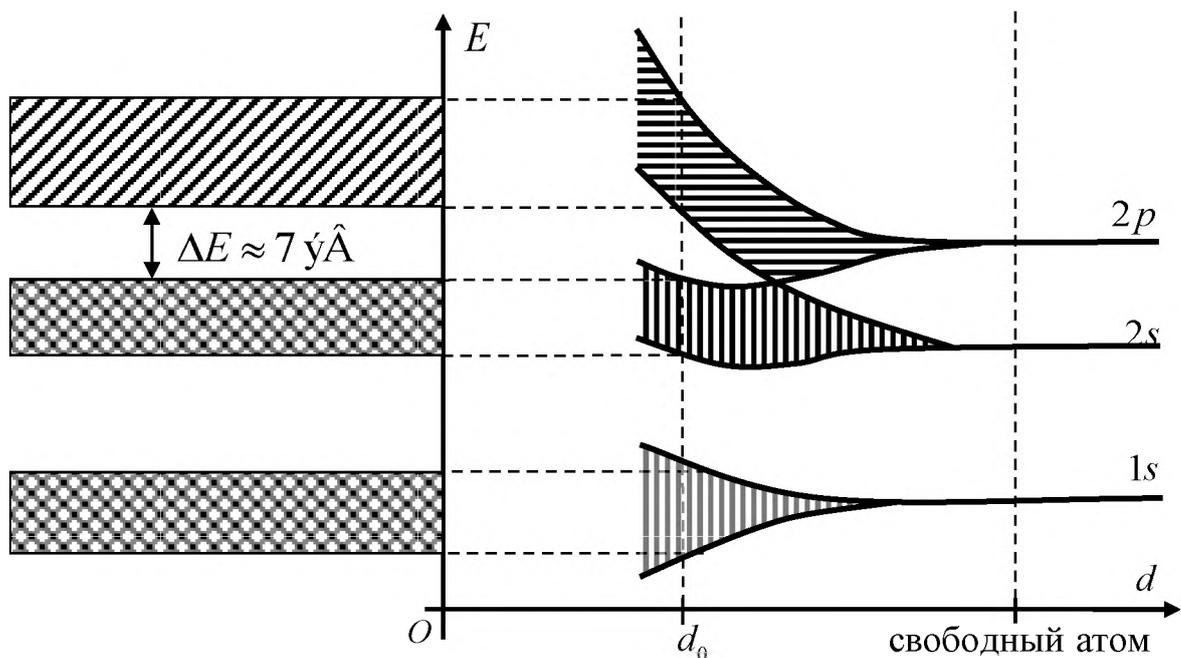
*Пример 1.* Элемент первой группы Li (литий). У него два электрона  $1s$  и один электрон  $2s$ . Атомная структура  $1s^2 2s^1$ . Разрешённая зона  $2s$  электронов заполнена на половину – типичный проводник.



*Пример 2.* Элемент второй группы Be (бериллий): полностью заполнена  $1s$  энергетическая зона, аналогично заполнена  $2s$  энергетическая зона.  $2s$  энергетическая зона тоже заполнена, но с ней перекрывается  $2p$  зона – абсолютно свободная. Поэтому у  $2s$  электронов появляется возможность получать энергию и становятся свободными.



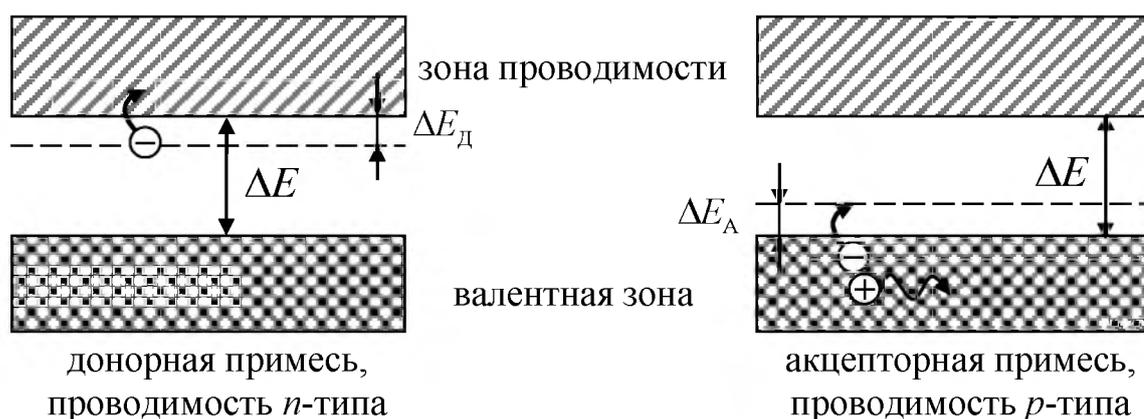
*Пример 3.* Кристалл алмаза состоит из атомов четвертой группы – углерода С. В нём полностью заполнена  $1s$  зона с двумя  $1s$  электронами. В свободном состоянии в атоме С два  $2s$  электрона и два  $2p$  электрона. По мере сближения уровни расщепляются на  $2s$  зону, полностью заполненную, и  $2p$  зону, в которой из возможных  $6N$  электронов присутствуют только  $2N$ . Но в результате взаимодействия возникает гибридизация электронов (скрещивание). В результате образуется полностью заполненная гибридизованная зона, состоящая из  $2N$  энергетических уровней, в которую попадают  $4N$  электронов, и не заполненная  $2p$  зона, отделённая от заполненной запрещённой зоной шириной  $\Delta E \approx 7$  эВ. Получаем типичный диэлектрик.



*Примесная проводимость полупроводников.* Собственная проводимость полупроводников, как правило, мала, так как мала вероятность возникновения электронно-дырочной пары, но если в решётку полупроводника ввести сравнительно небольшое количество примесных атомов, то энергетическая диаграмма существенно изменится. Например, если в электрически нейтральную решётку четырёхвалентного элемента ввести пятивалентную примесь, то появится положительно заряженный ион. Электроны вблизи него будут к нему притягиваться. Возникает дополнительная потенциальная энергия притяжения, а энергия притяжения отрицательна. Появляется дополнительный энергетический уровень, но чуть ниже (на сотые доли электрон-вольта) зоны проводимости.

Так как валентная зона почти полностью заполнена, электроны примеси попадут на этот дополнительный энергетический уровень. Следует отметить, что сам дополнительный энергетический уровень практически не расщеплён, так как ионы в кристалле расположены далеко друг от друга; их взаимодействием можно пренебречь. Этот уровень показан на диаграмме пунктиром, чтобы отразить тот факт, что сам этот уровень в проводимости участия не принимает. Но с этого уровня в результате теплового или иного воздействия, электроны легко переходят в зону проводимости.

Если же внедрить трёхвалентную примесь, то возникает отрицательно заряженный ион, с которым окружающие его электроны будут взаимодействовать с силами отталкивания. Возникает дополнительный энергетический уровень чуть выше валентной зоны. Электроны из валентной зоны легко переходят на этот дополнительный энергетический уровень. Вакантные энергетические уровни образуют дырки, с помощью которых и осуществляется проводимость.



## Лекция 7. Электропроводность металлов

- 1) Классическая электронная теория металлов.
- 2) Квантовая статистика электронов в металле.
- 3) Сверхпроводимость.

### 7.1. Классическая электронная теория металлов

Согласно этой теории свободные электроны в металле ведут себя подобно молекулам идеального одноатомного газа, поэтому средняя кинетическая энергия их движения составляет  $\frac{3}{2}kT$ . Они обмениваются энергией с кристаллической решёткой при соударениях. Под действием внешнего электрического поля возникает дрейф электронов. В промежутках между двумя последовательными соударениями с решёткой электроны ускоряются и при соударении отдают решётке, полученную от электрического поля энергию.

Ускорение электронов  $a = \frac{eE}{m}$ ,  $v_{\max} = a\bar{\tau}$ , где  $v_{\max}$  – средняя максимальная скорость электронов перед соударением;  $\bar{\tau}$  – среднее время свободного пробега электронов. Скорость  $v$  электронов меняется от 0 до  $v_{\max}$ , поэтому средняя скорость направленного движения  $\bar{v} = \frac{eE\bar{\tau}}{2m}$ , тогда

плотность тока  $j = en\bar{v} = \frac{e^2 n \bar{\tau}}{2m} E$ , где  $n$  – концентрация электронов. Но согласно закону Ома в дифференциальной форме  $j = \gamma E$ , где  $\gamma$  – удельная проводимость. Поэтому  $\gamma = \frac{e^2 n \bar{\tau}}{2m}$ . Так как скорость дрейфа много меньше

скорости теплового движения электронов  $\bar{v} = \frac{\bar{l}}{\bar{u}}$ , где  $\bar{l}$  – средняя длина свободного пробега,  $\bar{u}$  – средняя скорость теплового движения электронов.

Из МКТ известно, что средняя скорость движения молекул идеального газа связана с абсолютной температурой формулой  $\bar{u} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$  (не путать со

среднеквадратичной скоростью  $u_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$ ). Тогда получаем, что удельная

теплопроводность  $\gamma = \frac{e^2 \sqrt{\pi} n l}{\sqrt{8km}} \cdot \frac{1}{\sqrt{T}} \Rightarrow \rho = \frac{1}{\gamma} \sim \sqrt{T}$ . Однако эксперимент даёт,

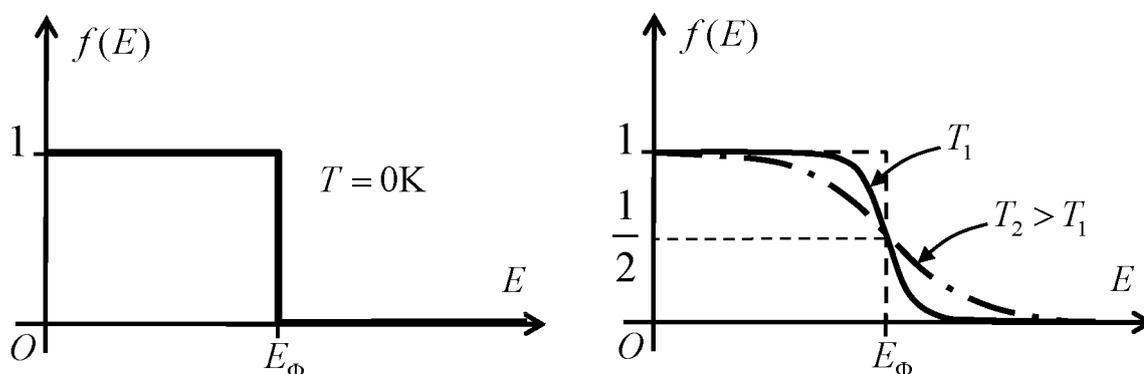
что  $\rho \sim T$ , следовательно  $\gamma \sim \frac{1}{T}$ .

Таким образом, эта классическая теория зависимости электропроводности металлов от температуры количественно не объясняет.

## 7.2. Квантовая статистика электронов в металле

В классической теории электропроводности распределение электронов по энергии подчиняется статистике Больцмана для молекул идеального газа. Однако следует учитывать, что электроны – микрочастицы, они подчиняются квантовой статистике. Так в классической теории при абсолютном нуле все электроны должны остановиться, а значит, энергия всех электронов равна нулю. Но принцип Паули отвергает такую возможность. При 0К электроны должны заполнять последовательно все дискретные энергетические уровни, начиная с самого низшего. Вероятность заполнения этих уровней задаётся

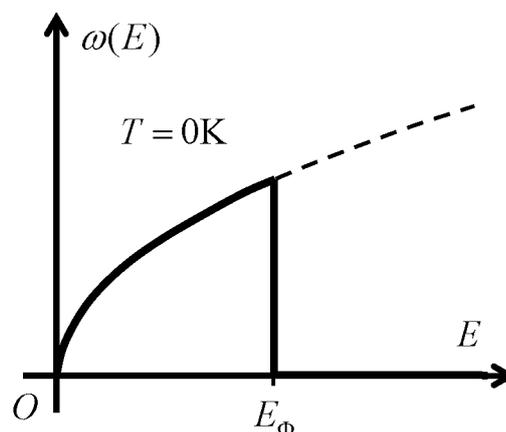
$$\text{функцией Ферми } f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_{\Phi}}{kT}} + 1}.$$

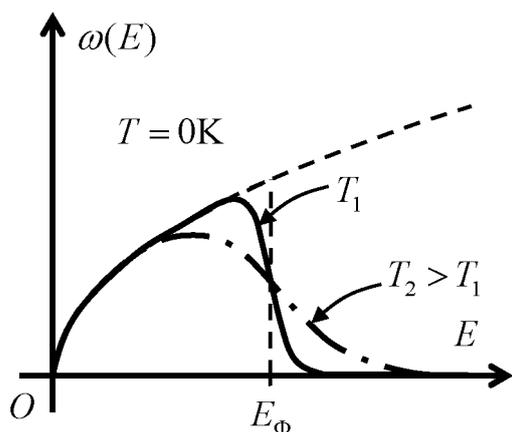


При  $T \rightarrow 0$ , если  $E > E_{\Phi}$ , то  $f(E) = 0$ . Если  $E < E_{\Phi}$ , то  $f(E) = 1$ . То есть все уровни с энергией меньше  $E_{\Phi}$  достоверно заполнены, а с энергией большей  $E_{\Phi}$  достоверно пустые.  $E_{\Phi}$  – энергия Ферми – максимально возможное значение энергии электрона при 0К.

При  $T > 0$   $f(E_{\Phi}) = \frac{1}{2}$ . Часть энергетических уровней меньших  $E_{\Phi}$  освобождается за счёт тепловой энергии движения электронов. Соответственно электроны с них переходят на энергетические уровни большие  $E_{\Phi}$ . Разброс уровней вблизи  $E_{\Phi}$  соизмерим с  $kT$ .

Функция Ферми показывает заселённость энергетических уровней, но самих уровней тоже различное число вблизи разных значений энергии. Поэтому распределение электронов по энергии зависит не только от заселённости, но и от числа уровней в единичном интервале вблизи заданной энергии. Это число пропорционально  $\sqrt{E}$ , поэтому при абсолютном нуле распределение электронов по энергии будет выглядеть следующим образом.





Чем выше температура, тем меньше будет сказываться квантовый характер поведения на их распределение по энергии и тем ближе будет функция распределения к бoльцмановскому.

Электрическое сопротивление проводника в квантовой теории, так же как и в классической объясняется взаимодействием электронов проводимости с кристаллической решёткой. В создании электрического тока участвуют все

электроны проводимости, это не противоречит принципу Паули, так как при переходе в возбужденное состояние, электроны с большей энергией создают вакансию электронов с меньшей энергией.

Отличие от классической теории заключается в том, что в квантовой теории проводимости учитывается волновой характер движения электронов. В идеальном кристалле волна распространялась бы беспрепятственно, длина свободного пробега была бы ограничена размерами кристалла. В реальных кристаллах происходит рассеяние электронов на дефектах кристаллической решётки, которые можно разделить на примеси и тепловые колебания. В чистом металле примесей почти нет, поэтому с ростом температуры длина свободного пробега уменьшается, проводимость падает. В металле с большим количеством примесей рассеяние электронов происходит в основном на них, поэтому проводимость таких металлов почти не зависит от температуры. При понижении температуры вплоть до абсолютного нуля в них будет существовать остаточное сопротивление.

### 7.3. Сверхпроводимость

*Сверхпроводимость* – явление полного исчезновения электрического сопротивления проводника при его охлаждении ниже его критической температуры. Открыто в 1911 году Хейке Камерлинг-Оннесом для ртути ( $T_{кр} = 4,13$  К). Затем были открыты ещё более 20 металлов и большое число соединений и сплавов, причём критическая температура у всех была не выше 23 К, что существенно сдерживает практическое использование этого уникального явления. Несмотря на все успехи квантовой механики и активный интерес к сверхпроводимости физиков-теоретиков, удовлетворительная теория сверхпроводимости была разработана только почти через полвека. В 1957 году американские физики Джон Бардин, Леон Купер и Джон Роберт Шриффер создали теорию, которая по первым буквам их фамилий называется *теорией БКШ*. В чём её суть?

- 1) Электроны в проводнике могут взаимодействовать с силами притяжения посредством обмена фононами (обменное электрон-фононное взаимодействие). Физически это можно представить себе так: электрон взаимодействует с решёткой, приводит её в возбуждённое состояние;

начинает двигаться фотон – тепловая волна. Другой электрон в результате взаимодействия с этой волной-фононом переводит решётку назад в нормальное состояние. Можно представить себе, что один электрон как бы испускает фотон, а другой его поглощает.

- 2) В результате электрон-фононного взаимодействия образуются пары электронов с противоположными спинами – *куперовские пары*. Электроны в этих парах не могут менять своё состояние независимо друг от друга, поэтому электронные пары движутся согласованно, их можно описать одной функцией состояния, то есть эту пару можно отождествить с некоторой микрочастицей, спин которой равен нулю. Поэтому они не подчиняются статистике Ферми-Дирака, а подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна. Для таких частиц принцип Паули не действует. Возникает так называемая *бозе-конденсация* – электронные пары образуют сверхтекучую жидкость, которая без трения может перемещаться по решётке.

Таким образом, в теории БКШ сверхпроводимость объясняется сверхтекучестью электронной жидкости. При абсолютном нуле все электроны сверхпроводника образуют куперовские пары. По мере повышения температуры некоторые пары распадаются за счёт энергии фононов. Для разрушения куперовской пары необходима энергия  $h\nu > 2\omega$ , где  $\omega$  – энергетическая щель – разность энергии отдельного электрона и электрона в куперовской паре. По мере повышения температуры всё большее число пар распадается, и при этом уменьшается ширина энергетической щели  $\omega$ . При критической температуре электронных пар не остаётся и  $\omega$  становится равной нулю.

Теория БКШ позволила объяснить не только саму сверхпроводимость, но и некоторые эффекты с ней связанные.

*Изотопический эффект* – зависимость критической температуры от средней атомной массы вещества, т.е. для одного и того же элемента, но разных изотопов критические температуры немного отличаются. Это объясняется тем, что фононное взаимодействие зависит от масс узлов решётки. Теоретические расчёты показывают, что  $T_{кр} \sim \frac{1}{\sqrt{M}}$ .

*Эффект Мейсснера* – полное вытеснение магнитного поля из металлических сверхпроводников. Объясняется возникновением в поверхностном слое токов, полностью экранирующих внутреннюю область сверхпроводника.

*Эффект Джозефсона* – протекание сверхпроводящего тока через тонкую диэлектрическую плёнку, разделяющую два сверхпроводника. Сам этот ток объясняется туннельным эффектом для куперовских пар. Если пропустить через этот контакт ток, при котором сверхпроводящее состояние диэлектрика пропадает, и сверхпроводников нет, то контакт излучает электромагнитные волны очень высокой частоты ( $\nu \sim 10^{10}$  Гц). Следует отметить, что сверхпроводящее состояние при температуре меньших

критической, можно ликвидировать, если по проводнику пропустить ток  $I > I_{кр}$  или создать в нём магнитное поле  $H > H_{кр}$ .

*Высокотемпературная сверхпроводимость (ВТСП)* открыта в конце 1986 года в сложном соединении Ва-Sr-Cu-O. Затем были открыты ещё десятки соединений, критическая температура которых была порядка 100 К, то есть в настоящее время преодолена температура жидкого азота. Поддерживать такую температуру в сотни, а то и тысячи раз дешевле, чем температуру жидкого гелия. К сегодняшнему дню удалось достичь критической температуры порядка 160 К. Механизм ВТСП до сих пор пока не ясен. Открытие ВТСП вселяет надежду на скорое широкое практическое внедрение сверхпроводимости в технике. Интересны следующие направления:

- создание мощных магнитов с обмотками из сверхпроводника (МГД генераторы и т.д.);
- создание магнитных опор;
- широкое применение ждёт ВТСП в вычислительной техники; внедрение сверхпроводников даёт увеличение быстродействия компьютеров будущего в тысячи раз. Решается проблема нагрева элементов ЭВМ;
- на основе ВТСП созданы и уже находят применение очень чувствительные измерительные приборы. Например, в медицине уже созданы сверхчувствительные томографы;
- одним из перспективных направлений является использование ВТСП в космической технике. В тени температура у искусственных спутников порядка 90К.

## Лекция 8. Дефекты в кристаллах

- 1) Точечные дефекты.
- 2) Линейные дефекты.

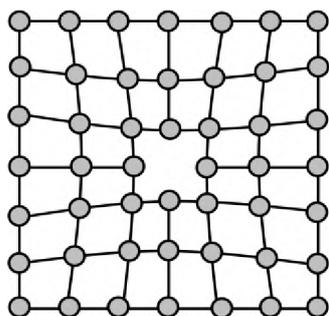
Мы отмечали, что основным определяющим признаком кристаллического состояния вещества является трехмерная периодичность расположения структурных единиц (атомов, молекул, ионов). Однако даже в самых совершенных реальных кристаллах строгая трехмерная периодичность отсутствует, всегда имеются те или иные отклонения от регулярного расположения частиц. Любые нарушения трехмерно-периодического строения кристаллов называются *дефектами кристаллической структуры*.

Дефекты структуры оказывают существенное, порой определяющее, влияние на свойства твердых тел. Такими структурно-чувствительными (то есть сильно зависящими от дефектов структуры) свойствами являются электропроводность, прочность и пластичность, окраска кристаллов и т. д. Процессы диффузии, роста кристаллов и ряд других удается удовлетворительно объяснить, только исходя из предположения о наличии дефектов и активно используя их основные свойства.

Существуют разные признаки классификации дефектов. Наиболее простая и наиболее популярная классификация – по *размерности* дефектов. Соответственно, выделяют *нульмерные, одномерные, двумерные и трехмерные* дефекты.

*Нульмерные (точечные) дефекты* являются малыми во всех трех направлениях, то есть нарушения регулярной структуры кристалла во всех трех измерениях соизмеримы с межатомными расстояниями. *Одномерные (линейные) дефекты* имеют макроскопическую протяженность в одном направлении, в двух других являются малыми. *Двумерные (поверхностные) дефекты* имеют макроскопическую протяженность в двух направлениях и в одном соизмеримы с межатомными расстояниями. Наконец *трехмерные (объемные) дефекты* во всех трех направлениях имеют сравнительно большие размеры.

### 8.1. Точечные дефекты

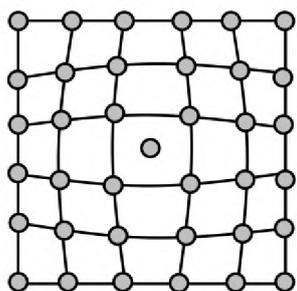


Вакансия

В свою очередь точечные дефекты подразделяются на *собственные* и *примесные*.

К собственным точечным дефектам относятся *вакансии* и *междоузлия*. Если отождествить кристаллическую решетку с идеальным расположением атомов в кристаллической структуре, то вакансия – это отсутствие атома в узле решетки, который в идеальной структуре должен быть занят. Соответственно междоузлием называют добавочную частицу, расположенную в

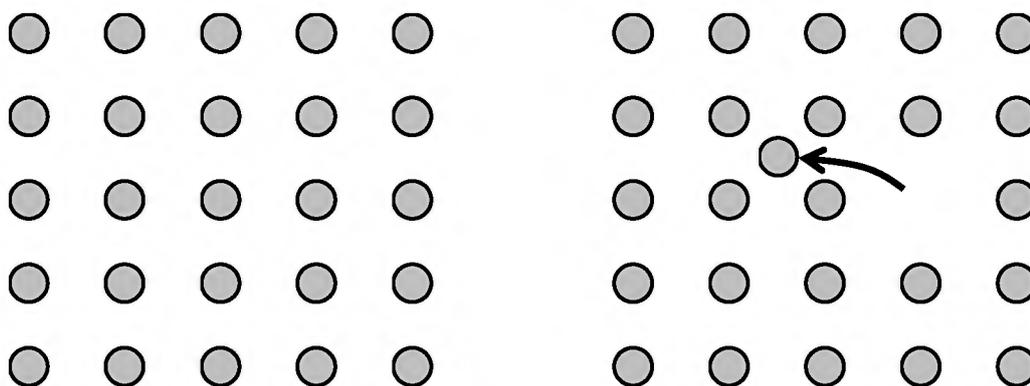
позиции, которая в идеальной структуре не занята.



Междоузлие

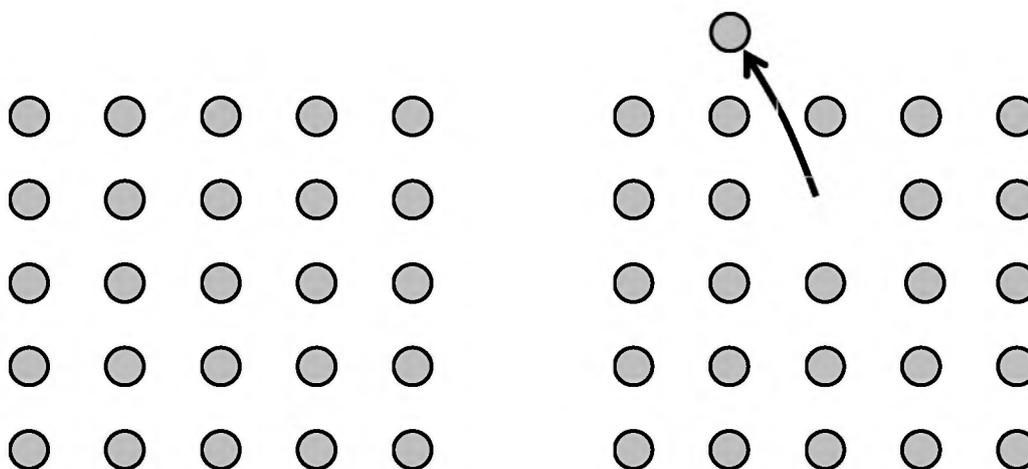
Собственные точечные дефекты образуются самопроизвольно из-за теплового движения атомов, и их равновесная концентрация возрастает с увеличением температуры. Различают два основных механизма образования вакансий и междоузлий. По механизму Якова Ильича Френкеля атом, используя энергию тепловых колебаний, выходит из своего положения равновесия (то есть из узла решетки).

Если все ближайшие узлы решетки заняты он занимает новое положение равновесия в междоузлии. Оставшийся пустым узел решетки является вакансией.



Образование пары вакансии и междоузлия по механизму Френкеля

Парные дефекты Френкеля возникают легче в кристаллах, содержащих большие межатомные промежутки, чем в плотноупакованных. В последних для междоузельных атомов нет места, в них чаще возникают одиночные точечные дефекты – вакансии по механизму Вальтера Шоттки. Процесс образования дефектов в этом случае может происходить следующим образом. Некоторые атомы из приповерхностного слоя в результате теплового движения могут выйти из кристалла на его поверхность. Образовавшаяся вакансия мигрирует затем в объем кристалла.



Образование вакансии по механизму Шоттки

Образование дефектов по Шоттки уменьшает плотность кристалла из-за увеличения его объема при постоянной массе. При образовании дефектов по Френкелю плотность остается неизменной, так как объем кристалла не изменяется.

Точечные дефекты типа вакансий имеются в каждом кристалле, как бы тщательно он ни выращивался. Более того, в реальном кристалле вакансии постоянно зарождаются и исчезают под действием тепловых флуктуаций. По формуле Больцмана равновесная концентрация вакансий  $n_B$  в кристалле при данной температуре  $T$  определится так:  $\frac{n_B}{n} = e^{-\frac{E_B}{kT}}$ , где  $n$  – число атомов в единице объема кристалла,  $k$  – постоянная Больцмана,  $E_B$  – энергия образования вакансий.

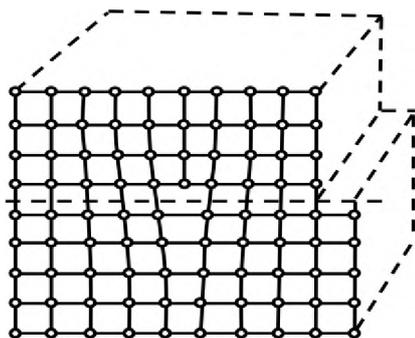
Для большинства кристаллов энергия образования вакансий примерно равна 1 эВ, при комнатной температуре  $kT \approx 0,025$  эВ, следовательно,  $\frac{n_B}{n} \approx e^{-\frac{1}{0,025}} \approx 10^{-14}$ . При повышении температуры относительная концентрация вакансий довольно быстро растет: при  $T=600$  К она достигает  $10^{-5}$ , а при 900К становится  $10^{-2}$ .

Аналогичные рассуждения можно сделать относительно концентрации дефектов по Френкелю, с учетом того, что энергия образования внедрений значительно больше энергии образования вакансий.

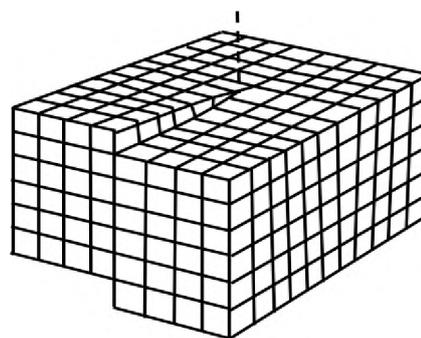
*Примесные точечные дефекты* – это включенные в структуру кристалла чужеродные частицы – атомы, ионы, молекулы. Они подразделяются на *дефекты замещения* (собственная частица замещается на чужую) и *дефекты внедрения* (чужая частица внедряется в междоузлие). Примесные дефекты образуются путем захвата чужеродных частиц растущим кристаллом из среды кристаллизации и отражают, таким образом, состав этой среды. Кроме того, при высоких температурах возможна твердофазная диффузия примесей в кристалл из окружающей среды или диффузионный обмен с соседними кристаллами иного состава.

## 8.2. Линейные дефекты

К линейным дефектам кристаллической решетки относятся дислокации. Простейшими видами дислокаций являются краевая и винтовая дислокации.



Краевая дислокация



Винтовая дислокация

Если одна из семейства атомных плоскостей обрывается внутри кристалла, то место ее обрыва образует краевую дислокацию.

В случае винтовой дислокации характер смещения атомных плоскостей иной. Здесь нет обрыва внутри кристалла какой-нибудь из атомных плоскостей, но сами атомные плоскости представляют собой систему, подобную винтовой лестнице. По существу, это одна атомная плоскость, закрученная по винтовой линии. Если обходить по этой плоскости вокруг оси винтовой дислокации, то с каждым оборотом будем подниматься или опускаться на один шаг винта, равный межплоскостному расстоянию.

Любая конкретная дислокация может быть представлена как сочетание краевой и винтовой дислокаций.

Дислокации, являясь протяженными дефектами кристалла, охватывают гораздо большее число узлов, чем точечные атомные дефекты. Энергия дислокаций оценивается величиной порядка  $4 \cdot 10^{-19}$  Дж на 1 м длины дислокации. Энергия дислокаций, рассчитанная на одно межатомное расстояние вдоль длины дислокации, для разных кристаллов лежит в пределах от 3 до 30 эВ. Такая большая энергия, необходимая для создания дислокаций, является причиной того, что число их практически не зависит от температуры. В отличие от вакансий, вероятность возникновения дислокаций за счет теплового движения пренебрежимо мала для всего интервала температур, в котором возможно кристаллическое состояние.

Дислокационная структура кристалла характеризуется *плотностью дислокаций*. Плотность дислокаций в кристалле определяется как среднее число линий дислокаций, пересекающих внутри тела площадку единичной площади. После тщательного отжига плотность дислокаций составляет  $10^5 \dots 10^7 \text{ м}^{-2}$ , в кристаллах с сильно деформированной кристаллической решеткой плотность дислокаций достигает  $10^{15} \dots 10^{16} \text{ м}^{-2}$ .

Плотность дислокации в значительной мере определяет пластичность и прочность материала. Минимальная прочность определяется критической плотностью дислокаций  $\rho_k = 10^5 \dots 10^7 \text{ м}^{-2}$ . Если плотность меньше значения  $\rho_k$ , то сопротивление деформированию резко возрастает, а прочность приближается к теоретической. В настоящее время созданы кристаллы без дефектов - нитевидные кристаллы длиной до 2 мм, толщиной 0,5...20 мкм – “усы” с прочностью, близкой к теоретической: для железа  $\sigma_B = 13000 \text{ МПа}$ , для меди  $\sigma_B = 30000 \text{ МПа}$ .

Другой способ увеличения прочности достигается наоборот повышением плотности дислокаций. Дело в том, что пластичность материала в значительной степени определяется движением дислокаций в пространстве кристаллической структуры. Увеличение плотности дислокаций приводит к затруднению их движения, уменьшению пластичности, а значит увеличению прочности. При упрочнении металлов увеличением плотности дислокаций следует учитывать, что она не должна превышать значений  $10^{15} \dots 10^{16} \text{ м}^{-2}$ . В противном случае образуются трещины.



Дислокации влияют не только на прочность и пластичность, но и на другие свойства кристаллов. С увеличением плотности дислокаций изменяются оптические свойства, повышается электрическое сопротивление металла. Дислокации увеличивают среднюю скорость диффузии в кристалле, ускоряют старение и другие процессы, уменьшают химическую стойкость, поэтому в результате обработки поверхности кристалла специальными веществами в местах выхода дислокаций образуются ямки.

## Лекция 9. Магнитные свойства твёрдых тел

- 1) Диамагнетизм и парамагнетизм.
- 2) Ферромагнетизм.

Все вещества по магнитным свойствам делятся на диамагнетики, парамагнетики, ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики (ферриты). Магнитное поле в веществе характеризуется индукцией магнитного поля  $\vec{B}$ , которая в свою очередь определяется напряжённостью магнитного поля  $\vec{H}$  внешних источников и напряжённостью магнитного поля среды:  $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{J})$ , где  $\vec{J}$  – намагниченность;  $\vec{J} = \kappa\vec{H}$ ;  $\kappa$  – магнитная восприимчивость. Тогда  $\vec{B} = \mu_0(1 + \kappa)\vec{H}$ , где  $1 + \kappa = \mu$  – магнитная проницаемость среды. Окончательно имеем  $\vec{B} = \mu_0\mu\vec{H}$ .

У диамагнетиков и парамагнетиков магнитная восприимчивость близка к нулю ( $\kappa \approx 0$ ), поэтому и магнитная проницаемость  $\mu \approx 1$ . Точнее у диамагнетиков  $\kappa < 0 \Rightarrow \mu < 1$ , у парамагнетиков  $\kappa > 0 \Rightarrow \mu > 1$ . У ферромагнетиков  $\kappa$  существенно больше нуля, поэтому  $\mu \gg 1$ .

### 9.1. Диамагнетизм и парамагнетизм

На электрон, движущийся в магнитном поле, действует сила Лоренца, которая приводит к изменению механического момента импульса электрона и как следствие к возникновению дополнительного магнитного момента, связанного с прецессией оси вращения электрона по своей орбите. По правилу Ленца получается, что магнитный момент такого прецессионного движения направлен против магнитного поля, его порождающего, поэтому, если собственный магнитный момент атомов или молекул равен нулю или мал, то в результате магнитное поле ослабляется ( $\kappa < 0$ ;  $\mu < 1$ ). Такое вещество называется *диамагнетиком*, а явление ослабления магнитного поля вследствие прецессионного вращения оси орбит электронов называется *диамагнетизмом*.

Диамагнетизм как явление присущ всем атомам независимо от того обладают ли они собственным магнитным моментом или нет. Диамагнетиками будут все вещества, у которых собственный магнитный момент атомов или молекул равен нулю. Это атомы, у которых заполнены все оболочки, например, благородные газы, NaCl. В ионах  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  тоже все оболочки заполнены.

Если в отсутствии внешнего магнитного поля атомы или молекулы уже обладают некоторым магнитным моментом, то при наложении внешнего магнитного поля возникает взаимодействие, которое приводит к изменению энергии атомов. Можно показать, что энергетически выгоднее этим моментом сориентироваться по полю, что приводит к небольшому усилению магнитного поля. Собственный магнитный момент атома складывается из

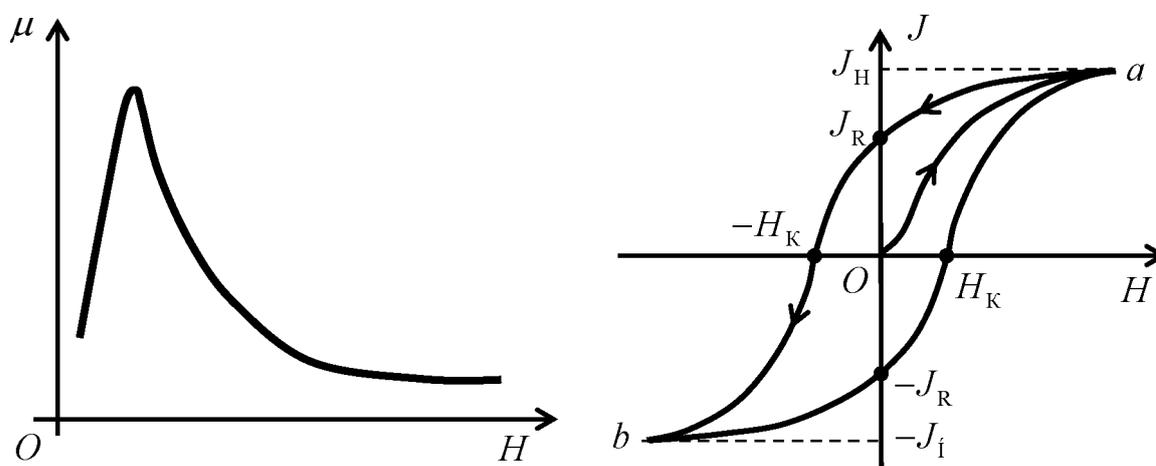
магнитных моментов движения электронов по орбитам и собственных магнитных моментов электронов – спиновых магнитных моментов.

*Парамагнетизм* присущ всем атомам или молекулам, обладающим нечётным числом электронов. Ярким примером являются щелочные металлы. Следует отметить, что при количественной оценке диамагнитных и парамагнитных свойств твёрдых тел необходимо учитывать, во-первых, квантовый характер поведения электронов, во-вторых, влияние периодичности кристаллов на магнитные свойства.

## 9.2. Ферромагнетизм

*Ферромагнетики* – тела, которые могут в сотни и тысячи раз усиливать магнитное поле. Прежде чем рассмотреть механизм ферромагнетизма отметим его некоторые особенности:

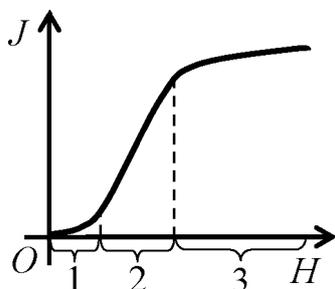
- 1) Магнитная проницаемость ферромагнетиков зависит от напряжённости магнитного поля.



- 2) Ферромагнетики обладают остаточным магнетизмом (магнитный гистерезис).
- 3) При некоторой температуре называемой точкой Кюри ферромагнетик превращается в парамагнетик.
- 4) Ферромагнетизм присущ только кристаллическим веществам, ни в жидкостях, ни в аморфных телах ферромагнетизма не обнаруживается.

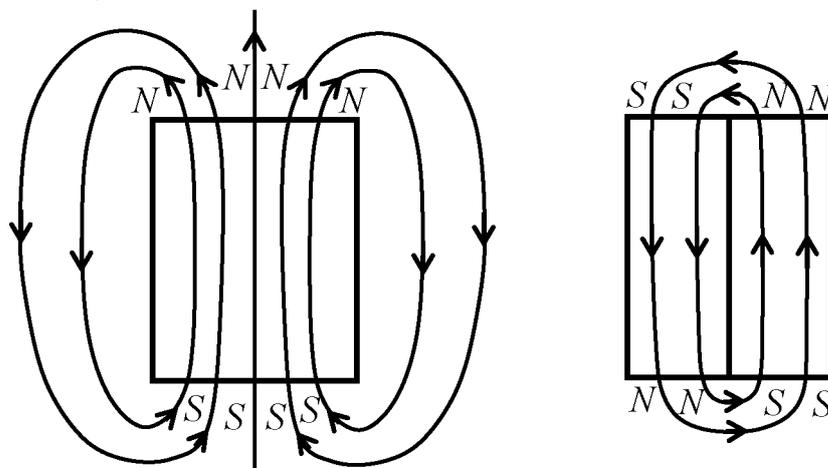
*Механизм ферромагнетизма.* Как и у многих парамагнетиков, атомы ферромагнетиков (Fe, Co, Ni и несколько редкоземельных элементов) имеют не скомпенсированные магнитные моменты. Так у железа на  $d$  не полностью заполненной оболочке находится 4 электрона с параллельными спинами, у Co – 3, у Ni – 2. Но это условие не является достаточным. У других атомов могут быть такие же собственные моменты, но вещества ведут себя как парамагнетики. Было замечено, что для ферромагнетиков выполняется условие  $\frac{d}{2R} > 1,5$ , где  $d$  – параметр решётки;  $R$  – радиус орбиты электрона с некомпенсированным спином.

Этот факт указывает на то, что определяющим является кристаллическое строение ферромагнетика. Решающим в механизме ферромагнетика оказалась его *доменная структура*. В ферромагнетиках, ещё в отсутствии внешнего магнитного поля возникают области спонтанного намагничивания, в которых нескомпенсированные магнитные моменты атомов параллельны. В ненамагниченном состоянии магнитные домены ориентированы хаотически, поэтому результирующее магнитное поле равно нулю. При наложении магнитного поля, сначала немного искажаются домены с почти параллельными внешнему полю магнитными моментами, что приводит к обратимому (упругому) намагничиванию (участок 1). При увеличении внешнего магнитного поля происходит скачкообразное перемагничивание доменов (поворот направления спинов в домене). Такое перемагничивание зачастую не исчезает со снятием внешнего поля, возникает остаточная намагниченность (участок 2). Когда все домены перемагнитятся по внешнему полю, дальнейшее его увеличение почти не меняет намагничивание, оно меняется лишь за счёт того, что в домене из-за теплового движения не все спины параллельны. Отдельные атомы в домене имеют антипараллельные спины. Их переориентация немного увеличивает намагничивание (участок 3).



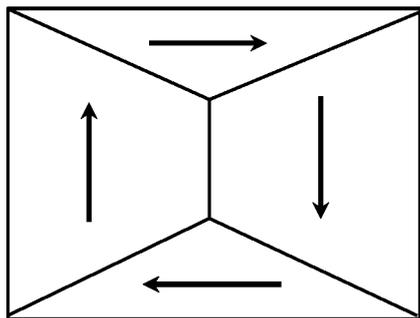
Почему возникают домены? Классический подход и попытка объяснить возникновение в доменах магнитных взаимодействий не приводит к положительному результату. Образование доменов – *квантово-механический эффект*.

В кристалле атомы образуют решётку, их валентные электроны обобществляются, возникает обменное взаимодействие, которое приводит к тому, что энергия этого взаимодействия минимальна при параллельных спинах отдельных атомов. Размер доменов определяется минимумом энергии всего кристалла в целом.



Чем больше выходит магнитное поле за пределы образца, тем больше взаимодействие этого поля с внешними магнитными моментами, что

энергетически оказывается не выгодным. За пределы образца магнитное поле не выходит.



намагниченность полностью исчезает. Ферромагнетик начинает себя вести как парамагнетик.

Отсутствие магнитного поля вне образца уменьшает общую энергию, однако увеличение суммарной площади всех доменов увеличивает её. Минимуму энергии, таким образом, соответствует вполне определённый средний размер доменов. С повышением температуры вероятность существования в домене атомов с антипараллельными спинами растёт и в точке Кюри спонтанная намагниченность полностью исчезает. Ферромагнетик начинает себя вести как парамагнетик.

## Литература

1. Бушманов Б. Н., Хромов Ю. А. Физика твердого тела: Учеб. пособие для вузов. - М.: Высш. школ, 1971.-224 с.
2. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела./ Пер. с англ.; Под ред. А. А. Гусева. - М.: Наука, 1978.-791 с.
3. Блэйкмор Дж. Физика твердого тела. / Пер. с англ. – М., Мир, 1988.– 608 с.
4. Шаскольская М. П. Кристаллография. – М.: Высшая школа, 1984. – 375 с.
5. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография. Т. 1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. – М., Наука, 1979. – 384 с.
6. Е.В. Чупрунов Кристаллография. М.: Физ.-мат лит., 2000. – 496с.
7. Г.М. Попов, И.И. Шафрановский. Кристаллография. М.: Наука, 1978г. 273с.
8. А.Байзер. Основные представления современной физики. М.: Атомиздат. 1973. 547с.
9. Малеев А.В. Структура кристаллов и квазикристаллов. Математическое и компьютерное моделирование периодических и квазипериодических структур. – Palmarium Academic Publishing, 2012. – 328 с.
10. Давыдов А.С. Теория твердого тела.- М., Наука, 1976. – 640 с.
11. Епифанов Г.И. Физика твердого тела: Учеб. пособие для втузов. - М.: Высш. школ, 1977.-288 с.
12. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела: Учеб. пособие для студ. спец. «Физика». - М.: Высш. школ, 1985.-384 с.
13. Жданов Г.С., Хунджуа Ф.Г., Лекции по физике твердого тела - М: Изд-во МГУ, 1988-231 с.
14. Зиненко В.И., Сорокин Б.П., Турчин П.П. Основы физики твердого тела. - М.: Физматлит, 2000. - 332 с.
15. Верещагин И.К., Кокин В.А. и др. Физика твердого тела: учебное пособие для втузов – Высшая школа, 2001. – 237 с.