

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет  
Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций  
Кафедра экспериментальной физики

Гаспарян О.Р., Гаспарян Р.А., Машков Ю.А., Маслакова М.С.

**Лекции**  
**по физике твердого тела**

Учебное пособие

Санкт-Петербург  
2014

## **АННОТАЦИЯ**

Излагаются основы физики твердого тела. Содержание курса и его разделы построены так, чтобы читатель мог последовательно изучить учебный материал и понять основные принципы теории твердого тела. Изложение материала доступно читателям, знакомым с математикой и физикой в объеме курсов ВУЗов. Рассмотрены механические свойства твердых тел, теория упругости и теория теплоемкости твердых тел. Отдельная глава посвящена уравнению движения электрона в кристаллической решетке.

Пособие может быть полезно студентам технических направлений подготовки бакалавров, а также магистрам и аспирантам.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	5
Глава 1. <b>Кристаллическое состояние твёрдых тел</b> .....	6
1.1 Классификация твёрдых тел.....	6
1.2 Элементы симметрии кристаллов.....	6
1.3 Элементарные ячейки и решётки Браве.....	8
1.4 Кристаллические классы. Кристаллические системы (сингонии) и типы решёток Браве.....	9
1.5 Кристаллические плоскости Индексы Миллера.....	13
1.6 Плотные упаковки частиц в кристаллах.....	15
1.7 Природа связи в твёрдых телах.....	15
1.8 Дефекты в кристаллах.....	18
Глава 2. <b>Механические свойства твёрдых тел</b> .....	22
2.1 Упругость, пластичность и прочность.....	22
2.2 Механизмы разрушения твёрдых тел.....	23
2.3 Виды деформации.....	24
2.3.1 Всестороннее сжатие.....	24
2.3.2 Сдвиг.....	26
2.4 Природа пластичности.....	27
Глава 3. <b>Тензоры</b> .....	28
3.1 Тензор поляризуемости.....	28
3.2 Преобразование компонент тензора.....	29
3.3 Другие тензоры; тензор инерции.....	30
3.4 Тензор напряжений.....	33
Глава 4. <b>Теория упругости твёрдого тела</b> .....	36
4.1 Упругие волны в твёрдом теле. Скорость продольных и поперечных волн.....	36
4.1.1 Компоненты напряжений.....	38
4.1.2 Постоянные упругой податливости и упругой жёсткости.....	39
4.1.3 Плотность упругой энергии.....	40
4.1.4 Постоянные упругой жесткости кубических кристаллов.....	40
4.2 Упругие волны в кубических кристаллах.....	42
4.2.1 Скорость продольных и поперечных волн в направлении [100].....	43
Глава 5. <b>Теплоёмкость твёрдых тел</b> .....	44
5.1 Тожественные частицы в квантовой механике. Бозоны. Распределение Бозе-Эйнштейна. Фермионы. Распределение Ферми-Дирака.....	44
5.2 Энергия фотонов. Формула Планка.....	49
5.3 Теплоёмкость кристаллической решётки.....	51
Глава 6. <b>Энергия и температура Ферми в металлах</b> .....	55
Глава 7. <b>Уравнение движения электрона в кристаллической решётке</b> .....	59

<b>Глава 8. Электросопротивление металлов в решетках, содержащих примеси.....</b>	<b>61</b>
Литература.....	64

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие «Лекции по физике твердого тела» предназначено для студентов, магистров и аспирантов, изучающих физику твердого тела. Основной целью курса является ознакомление с основными проблемами теории твердого тела и методами их решения.

При небольшом объеме пособия охвачены все существенные стороны физики твердого тела. Изложение материала доступно читателям, знакомым с математикой и физикой в объеме курсов ВУЗов. Содержание курса и его разделы построены так, чтобы читатель мог последовательно разобраться с примерами физики твердого тела и найти пути их решения.

В начале рассматриваются вопросы классификации и симметрии твердых тел: решетки Браве, кристаллические плоскости, плотные упаковки в кристаллах, а также природа связи и дефекты в кристаллах. Далее обсуждаются механические свойства твердых тел: упругость, пластичность, прочность. Подробно рассматриваются механизмы разрушения твердых тел и виды деформаций. Отдельная глава посвящена тензорам: тензоры упругости, инерции и напряжений. Подробно изложена теория упругости твердого тела, рассмотрены упругие волны в твердом теле, включая упругие волны в кубических кристаллах с использованием тензоров. Рассмотрена теория теплоемкости твердых тел и квантовая статистика: бозоны, распределение Бозе-Эйнштейна, фермионы, распределение Ферми-Дирака, теплоемкости кристаллических решеток, энергия и температура Ферми в металлах. Приведено уравнение движения электрона в кристаллической решетке, в том числе содержащей примеси. Список литературы содержит все источники, относящиеся к физике твердого тела.

Авторы надеются, что освоение этого курса поможет не только разбираться в современной физике, но и применять полученные знания в практической деятельности.

## **Глава 1.**

### **Кристаллическое состояние.**

#### **1.1. Классификация твердых тел.**

Подавляющее большинство твердых тел в природе имеет кристаллическое строение, которое заключается в наличии анизотропии, то есть зависимости ряда физических свойств от направления. Причиной анизотропных свойств кристаллов, отличающих их от жидкого и газообразного состояний, является упорядоченное расположение частиц, из которых они построены. Тела, свойства которых одинаковы по всем направлениям, называются изотропными. Упорядоченное расположение частиц проявляется в правильности геометрической формы кристаллов.

В реальной ситуации кристаллические тела встречаются в виде поликристаллов, то есть конгломератов маленьких кристалликов с различной ориентацией осей, поэтому правильность геометрической формы и анизотропия кристаллов обычно не обнаруживаются. Также существуют аморфные твердые тела, которые не имеют характерных признаков кристаллов: правильной огранки и анизотропии свойств – и не состоят из частиц, обладающих такими свойствами. Создав специальные условия кристаллизации, можно получить большие одиночные кристаллы – монокристаллы любого вещества. Монокристаллы некоторых минералов встречаются в природе в естественном состоянии.

#### **1.2. Элементы симметрии кристаллов.**

Симметрией называется свойство какого-либо объекта совмещаться с самим собой при определенных перемещениях, в случае кристаллов – при перемещениях в пространстве. Эти перемещения – суть операции симметрии, а соответствующие им геометрические образы – элементы симметрии.

Рассмотрение операций и элементов симметрии кристаллической решетки мы начнем с точечной симметрии. Операции точечной симметрии – это такие перемещения, при которых, по крайней мере, одна точка объекта остается неподвижной. К ним относятся прежде всего следующие простые операции (рис.1.1)

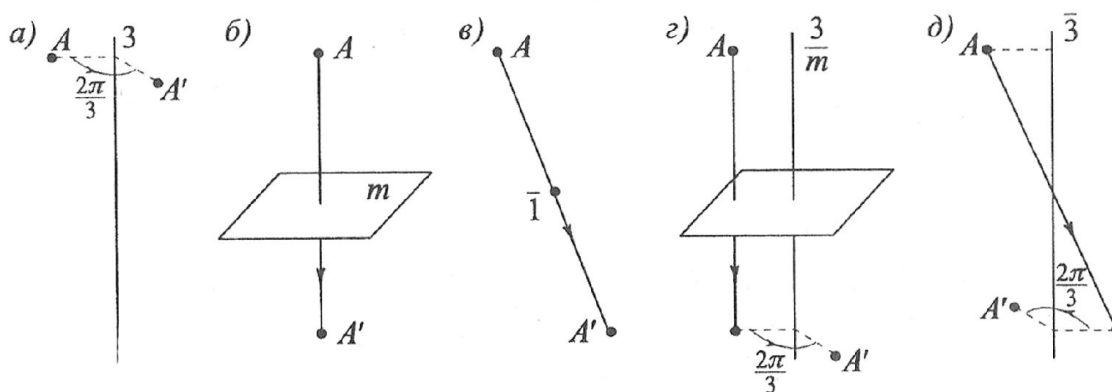


Рис.1.1. Точечные операции симметрии. Простые: а – поворот вокруг оси (на примере оси 3-го порядка); б – отражение в плоскости; в – инверсия. Сложные: г – отражение с поворотом; д – инверсия с поворотом.

**Поворот вокруг оси  $N$ -го порядка (рис.1.1,а).** Соответствующий элемент симметрии – поворотная ось  $N$ -го порядка. Целое число  $N$  - это число совмещений объекта с самим собой при повороте на угол  $2\pi$ . В кристаллографии доказывается, что кристаллическая решетка может иметь только оси 1, 2, 3, 4, 6 порядков.

**Операция отражение в плоскости.** Данной операции (рис.1.1,б) соответствуют элементы симметрии – плоскости зеркального отражения. В Международной системе они обозначаются буквой  $m$ . Если плоскость перпендикулярна оси  $N$ -ого порядка, используется обозначение  $N/m$ , если параллельна  $-N/n$ .

**Инверсия.** Этой операции соответствует замена всех координатных векторов  $\vec{r}$  на  $-\vec{r}$  (рис.1.1,в). Соответствующий элемент симметрии – центр инверсии – в Международной системе обозначается  $\bar{1}$ .

Кроме перечисленных простых операций возможны следующие сложные точечные операции симметрии.

**Отражение с поворотом (рис.1.1, г).** Соответствующий элемент – зеркально-поворотная ось – обозначается  $N/m$ .

**Инверсия с поворотом (рис.1.1, д).** Соответствующий элемент – инверсионная ось – обозначается  $\bar{N}$ .

В случае бесконечных объектов, в частности для кристаллических решеток, к точечным операциям симметрии добавляются трансляции ( $T$ ): решетка совмещается сама с собой при поступательном перемещении на некоторые отрезки – векторы трансляций. Ясно, что число их для бесконечной решетки бесконечно, но среди них имеются (в трехмерной решетке) три некопланарных вектора наименьшей длины – основные векторы трансляций (рис.1.2).

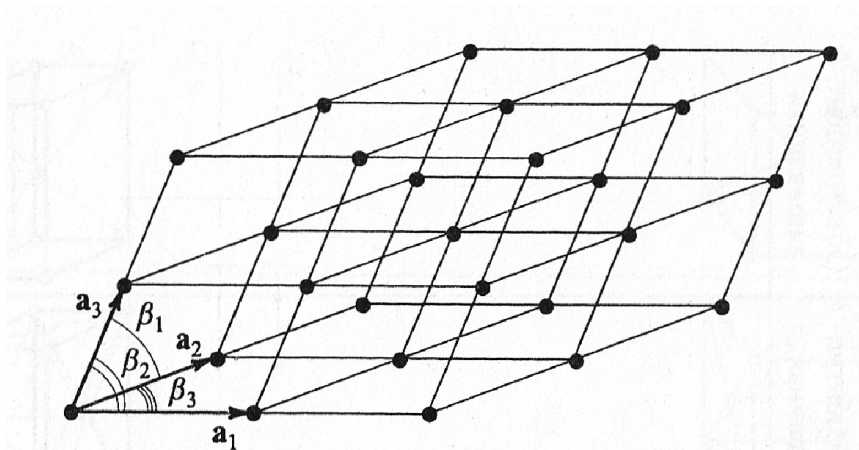


Рис.1.2. Основные векторы трансляций и углы между ними.

Модули данных векторов называются периодами идентичности кристалла. Добавление операций трансляции приводит к появлению следующих новых элементов симметрии (рис.1.3).

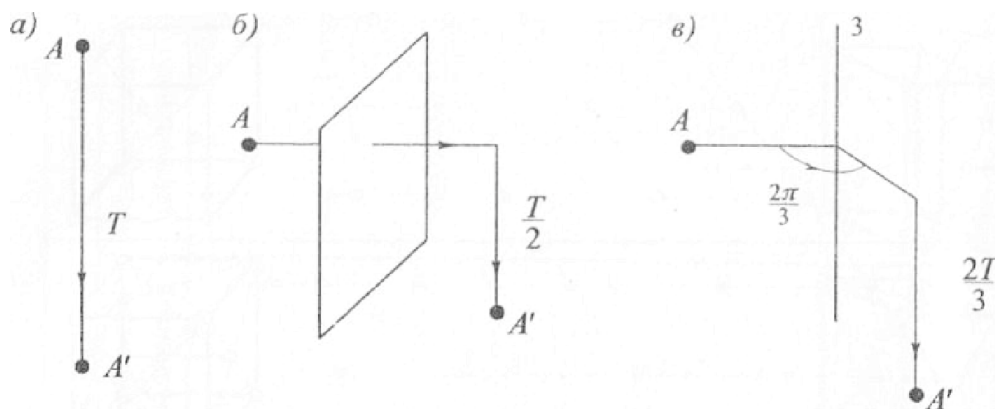


Рис.1.3. Пространственные операции симметрии: а – трансляция ( $T$ ); б – отражение с трансляцией на  $T/2$ ; в – поворот с трансляцией на  $Tn/N$  ( $N=3, n=2$ )

**Плоскость скользящего отражения.** Соответствующая операция симметрии состоит из зеркального отражения в плоскости и трансляции на  $T/2$  в направлении, параллельном этой плоскости (рис.1.3,б).

**Винтовая ось.** Соответствующая операция состоит из поворота на угол  $2\pi/N$  и трансляции  $Tn/N$  на, где  $n$  - целое число, меньшее  $N$  (рис.1.3,в).

Число возможных наборов элементов симметрии – пространственных групп – равно 230. Эти группы были выведены Федоровым в 1890 г. и получили название федоровских групп.

### 1.3. Элементарные ячейки и решетки Браве.

Многогранник, трансляциями которого может быть без пропусков и перекрытий заполнена вся бесконечная решетка, называется элементарной ячейкой. Выбор ее неоднозначен. В качестве элементарной ячейки может быть выбран, например, параллелепипед, ребрами которого являются основные



трансляции (рис.1.2). Длины ребер называют постоянными решетки. Такая элементарная ячейка обладает всеми элементами симметрии решетки. Однако ее объем во многих случаях превышает минимально возможный объем элементарной ячейки.

Элементарная ячейка минимально возможного объема носит название примитивной элементарной ячейки. Выбор ее также неоднозначен, она может обладать и не обладать всеми элементами симметрии решетки. В частности, всеми элементами симметрии решетки обладает примитивная элементарная ячейка Вигнера-Зейтца. Она строится следующим образом (рис.1.4): из любого узла решетки проводятся прямые, соединяющие этот узел со всеми другими; в серединах этих отрезков строятся перпендикулярные им плоскости; образованный ими многогранник и является ячейку Вигнера-Зейтца.

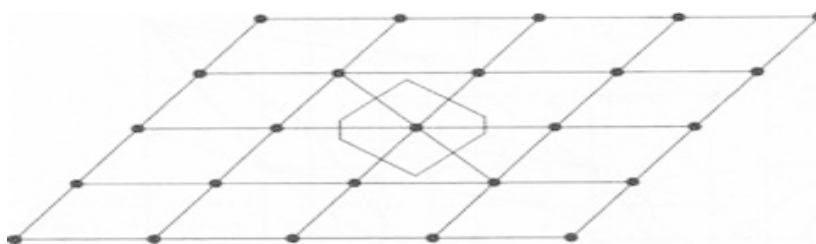


Рис. 1.4. Построение элементарной ячейки Вигнера-Зейтца (для двумерной решетки)

Важнейшим понятием физики твердого тела является решетка Браве. Она может быть определена следующим образом: решетка Браве – это бесконечная решетка, образованная «одинаковыми» (совпадающими друг с другом при трансляциях) точками во всех примитивных ячейках кристаллической решетки. Из любой точки решетки Браве весь (бесконечный) кристалл «видится одинаково».

#### 1.4. Кристаллические классы. Кристаллические системы (сингонии) и типы решеток Браве.

В 1.2 мы рассмотрели возможные наборы элементов симметрии кристаллической решетки – группы симметрии.

Существуют 32 точечные группы симметрии. Точечные группы симметрии (их называют также кристаллическими классами) относятся к семи системам или сингониям. В порядке возрастающей симметрии кристаллические системы располагаются следующим образом.

**Триклинная система.** Для нее характерно, что  $a_1 \neq a_2 \neq a_3; \beta_1 \neq \beta_2 \neq \beta_3$ .

Элементарная ячейка имеет форму косоугольного параллелепипеда.

**Моноклинная система.** Два угла – прямые, третий (в качестве которого принято выбирать угол  $\beta$ ) отличен от прямого. Следовательно,  $a_1 \neq a_2 \neq a_3; \beta_1 = \beta_2 = 90^\circ; \beta_3 \neq 90^\circ$ . Элементарная ячейка имеет форму прямой призмы, в основании которой лежит параллелограмм.

**Ромбическая система.** Все углы – прямые, все ребра – разные:  $a_1 \neq a_2 \neq a_3; \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 90^\circ$ . Элементарная ячейка имеет форму прямоугольного параллелепипеда.

**Тетрагональная система.** Все углы – прямые, два ребра – одинаковые:  $a_1 = a_2 \neq a_3; \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 90^\circ$ . Элементарная ячейка имеет форму прямой призмы с квадратным основанием.

**Ромбоэдрическая (или тригональная) система.** Все ребра – одинаковые, все углы также одинаковые и отличные от прямого:  $a_1 = a_2 = a_3; \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 \neq 90^\circ$ . Элементарная ячейка имеет форму куба, деформированного сжатием или растяжением вдоль диагонали.

**Гексагональная система.** Ребра и углы между ними удовлетворяют условиям:  $a_1 = a_2 \neq a_3; \beta_1 = \beta_2 = 90^\circ, \beta_3 = 120^\circ$ . Элементарная ячейка имеет форму шестигранной призмы.

**Кубическая система.** Все ребра – одинаковые, все углы – прямые:  $a_1 = a_2 = a_3; \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 90^\circ$ . Элементарная ячейка имеет форму куба.

Все 32 точечных и 230 пространственных групп симметрии и практически бесконечное число структур кристаллов принадлежат к 14 решеткам Браве, относящимся к 7 сингониям (см. табл. 1.1).

Сингонии	Характерные элементы симметрии	Параметры элементарной ячейки	Ячейки Браве			
			Простая	Базоцентрированная	Гранцентрированная	Объемноцентрированная
Триклинная	Нет осей и плоскостей	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\beta_1 \neq \beta_2 \neq \beta_3$				
Моноклинная	Одна ось 2 или $\bar{2}$ и плоскость	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\beta_1 = \beta_2 = \pi/2$ $\beta_3 \neq \pi/2$				
Орто <sup>р</sup> ромбическая (ромбическая)	Более одной оси 2 или $\bar{2}$ и плоскость	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \pi/2$				
Тетрагональная	Ось 4 или $\bar{4}$	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \pi/2$				
Тригональная	Ось 3 или $\bar{3}$	$a_1 = a_2 = a_3$ $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 \neq \pi/2$				
Гексагональная	Ось 6 или $\bar{6}$	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\beta_1 = \beta_2 = \pi/2$ $\beta_3 = \pi/3$				
Кубическая	Четыре оси 3	$a_1 = a_2 = a_3$ $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \pi/2$				

Таблица 1.1. Сингонии и решетки Браве.

Примитивная ячейка, которая, как отмечалось в 1.3, содержит одну точку решетки Браве, может, тем не менее, содержать несколько атомов – разных или одинаковых, находящихся в неэквивалентных положениях. Такие группы атомов носят название базис; говорят об одноатомном, двухатомном и т.д. базисе. Поясним сказанное на примере двух часто встречающихся структур.

На рис.1.5 представлены элементарные ячейки структуры NaCl: кубическая условная (не примитивная) и примитивная. Легко видеть, что

объем примитивной ячейки в 4 раза меньше объема условной. Любая точка примитивной ячейки может быть выбрана в качестве точки решетки Браве. Она оказывается кубической гранецентрированной. Базисом является пара ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ .

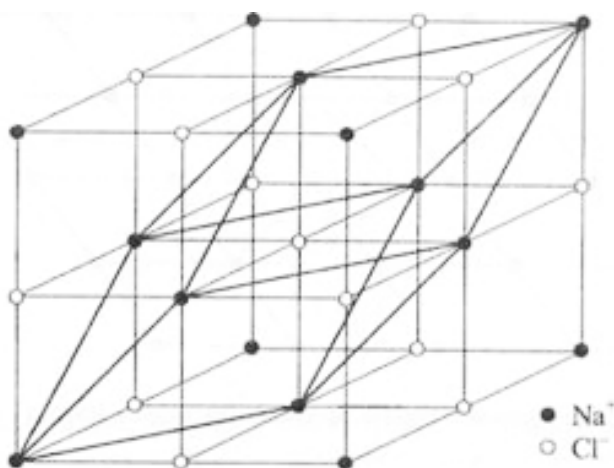


Рис.1.5. Структура типа NaCl. Представлены одна условная элементарная ячейка и примитивная элементарная ячейка (показана жирными линиями)

На рис.1.6 показана одноатомная решетка типа алмаза. Эту решетку можно представить себе как две вложенные друг в друга кубические гранецентрированные подрешетки, смещенные относительно друг друга в направлении пространственной диагонали куба на  $1/4$  ее длины. Образующая решетка является тоже кубической гранецентрированной, но с двухатомным базисом. Базис в данном случае состоит из двух одинаковых атомов, принадлежащих к разным подрешеткам. Заметим, что элементарная ячейка, показанная на рис.1.6, является примитивной. Каждый атом в структуре алмаза имеет четырех ближайших соседей (принадлежащих к другой подрешетке), расположенных в вершинах правильного тетраэдра. Такую структуру кроме углерода (в одной из его модификаций – алмазе) имеют полупроводники Si и Ge.

Если подрешетки показанной на рис.1.6 структуры образованы разными атомами, т.е. базис состоит из двух разных атомов, то структура носит название структуры цинковой обманки, по имени ее представителя – кристалла ZnS.

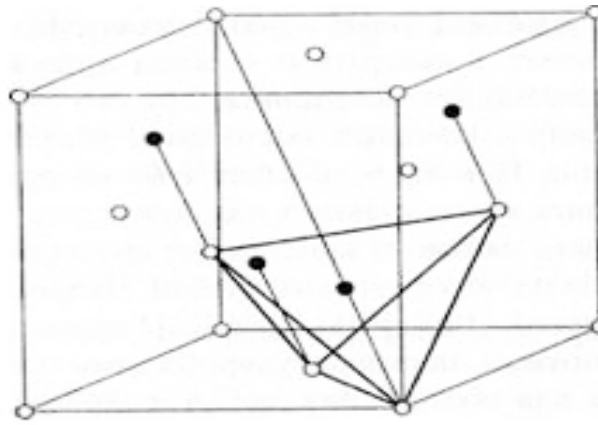


Рис.1.6. Структура типа алмаза. Светлые и черные кружки – атомы, принадлежащие к разным подрешеткам. Жирными линиями показан тетраэдр, в центре которого находится один из атомов второй подрешетки.

### 1.5. Кристаллические плоскости. Индексы Миллера.

Бесконечная кристаллическая решетка образована из тождественных элементарных ячеек. Каждая такая ячейка, как было показано ранее, представляет собой в общем случае косоугольный параллелепипед, построенный на трех векторах:  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ . Эти векторы можно принять за орты координатных осей. Модули векторов являются периодами идентичности в направлениях соответствующих осей. Также ранее было показано, что выбор координатных осей, вообще говоря, неоднозначен. Принято выбирать оси наиболее простым способом с учетом симметрии кристалла.

Для аналитического описания геометрических элементов кристалла, т.е. точек, прямых (направлений) и плоскостей, применяется особая символика. Возьмем точку с координатами  $x, y, z$ . В качестве индексов точки

принимается совокупность величин  $\frac{x}{a_1}, \frac{y}{a_2}, \frac{z}{a_3}$ , которые заключаются в

двойные квадратные скобки:  $\left[ \left[ \begin{array}{ccc} x & y & z \\ a_1 & a_2 & a_3 \end{array} \right] \right]$ . Обычно имеют в виду точки,

расположенные в пределах ячейки, примыкающей к началу координат. В этом случае индексы будут числами, не превышающими 1. Так, например, центру кристаллической ячейки соответствуют индексы  $\left[ \left[ \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{array} \right] \right]$ , центру грани,

лежащей в плоскости  $yz$ , - индексы  $\left[ \left[ \begin{array}{ccc} 0 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{array} \right] \right]$ .

Направление в кристалле можно задать с помощью прямой, проходящей через начало координат. Направление такой прямой определяется наименьшими

целыми числами  $m, n, p$ , пропорциональными индексам любой точки, через которую проходит прямая:

$$m:n:p = \frac{x}{a_1} : \frac{y}{a_2} : \frac{z}{a_3}$$

Числа  $m, n, p$  называются индексами направления и заключаются в одинарные квадратные скобки:  $[mnp]$ . Таким образом, направление прямой, проходящей через точку  $\left[ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 3 & 2 \end{bmatrix} \right]$ , обозначается символом  $[236]$ .

Если какое-либо из чисел становится отрицательным, знак минус ставится не перед, а над соответствующим числом. Например, направление, противоположное оси  $y$ , обозначается символом  $[0\bar{1}0]$ .

Положение плоскости в кристалле можно определить, задав отрезки  $u, v, w$ , отсекаемые плоскостью на координатных осях. В случае плоскостей, проходящих через узлы кристаллической решетки, оказывается удобным задавать положение плоскости с помощью наименьших целых чисел  $h, k, l$ , обратных отрезкам  $u, v, w$ :

$$h:k:l = \frac{1}{u} : \frac{1}{v} : \frac{1}{w}$$

Числа  $h, k, l$  носят название индексов Миллера. Записывая символ плоскости, индексы Миллера заключают в круглые скобки:  $(hkl)$ . Пусть, например, отрезки, отсекаемые плоскостью на координатных осях, равны  $\frac{1}{2}, \frac{2}{3}, 1$ . Обратными величинами будут  $2, \frac{3}{2}, 1$ . Умножив эти числа на 2, получим индексы Миллера:  $(432)$ . В случае, когда какой-либо отрезок, отсекаемый плоскостью на координатной оси, оказывается отрицательным, знак минус ставится над соответствующим индексом Миллера. Если плоскость параллельна координатной оси, отсекаемый ею отрезок бесконечно велик, так что соответствующий индекс равен нулю.

На рис.1.7 приведены индексы Миллера для основных плоскостей кубического кристалла (ось  $X$  направлена «на нас», ось  $Y$  - вправо, ось  $Z$  - вверх).

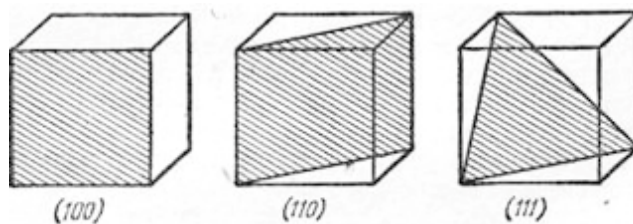


Рис.1.7. Индексы Миллера для основных плоскостей кубического кристалла.

### 1.6. Плотные упаковки частиц в кристаллах.

В первом, довольно грубом приближении атомы в кристалле могут рассматриваться как твердые шарики, а кристаллическая решетка – как плотная упаковка этих шариков. На рис.1.8 изображены три слоя плотно упакованных одинаковых атомов.

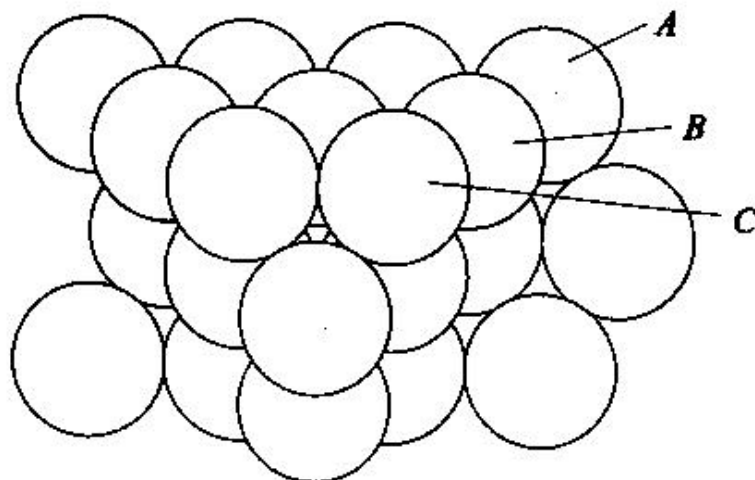


Рис.1.8 Гексагонально-плотноупакованная структура.

Атомы первого слоя (А) образуют плоскую гексагональную решетку. Атомы второго слоя (В) располагаются над междуузлиями первого слоя. Атомы же третьего слоя (С) могут находиться либо над атомами слоя А, либо над свободными (над которыми нет атомов В) междуузлиями слоя А (этот случай показан на рис.1.8). В обоих случаях образуются плотно упакованные пространственные решетки, но в первом случае решетка является гексагональной плотноупакованной с двухатомным базисом, а во втором – гранецентрированной кубической с одноатомным базисом. Возможны и другие, более сложные чередования слоев, которые мы рассматривать не будем

### 1.7. Природа связи в твердых телах.

Выясним, какими силами обеспечивается стабильность кристаллической структуры, то есть, почему атомы, или молекулы, ее образующие, не разлетаются в разные стороны и не падают друг на друга. Различают пять механизмов связи: ионный, ковалентный, металлический, водородный, флуктуационный.

**Ионная связь.** Этот механизм связи обусловлен притяжением противоположно заряженных ионов. Ясно, что он может иметь место только в кристаллах, решетка Браве которых содержит двух- или более атомный базис, включающий в себя положительные и отрицательные ионы.

Характерным примером кристаллов, в которых этот вид связи доминирует, являются щелочно-галогидные кристаллы: LiF, NaCl и др.

Выясним, почему образование ионов в таких кристаллах является выгодным. То есть в исходном состоянии имеются два изолированных нейтральных атома, пример Li и F. Для отрыва одного электрона от атома Li с образованием иона  $\text{Li}^+$  необходимо затратить некоторую энергию  $U_i$ , называемую потенциалом ионизации. При присоединении одного электрона к атому F с образованием иона  $\text{F}^-$ , выделяется энергия  $U_c$ , называемая сродством к электрону. Обычно  $U_i > U_c$ , так что образование двух изолированных ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{F}^-$  из нейтральных атомов Li и F энергетически невыгодно. При сближении ионов в игру вступает энергия их электростатического (кулоновского) взаимодействия. Для пары ионов с зарядами  $\pm e$ , находящимися на расстоянии  $r$ , она составляет  $U_c = -e^2/r$ . В кристалле, где ионы образуют решетку, полная энергия кулоновского взаимодействия становится равной  $U_c = -\alpha e^2/r$ , где  $\alpha$  - постоянная Маделунга, зависящая только от структуры кристалла, для каждого своя.

В формировании стабильной кристаллической структуры существенную роль играет энергия отталкивания. Как показывают опытные данные, эта энергия равна  $U_r = \frac{\beta}{r^m}$ , где  $m = 6 \div 10$ ,  $\beta$  - некоторая постоянная. Все

упомянутые члены энергии и их сумма  $U$  - энергия связи – показаны в зависимости от расстояния между ионами на рис.1.9.

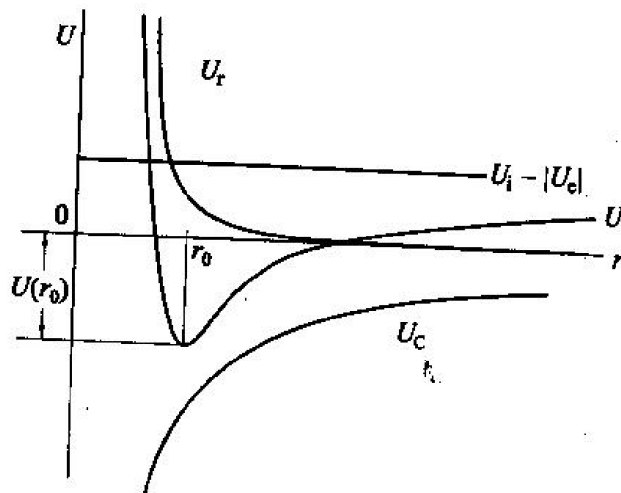


Рис.1.9. Члены энергии в случае ионной связи (отнесенные к паре противоположно заряженных ионов). Нуль энергии соответствует энергии пары изолированных нейтральных атомов.

Как видно из рисунка,  $U$  имеет минимум при некотором расстоянии  $r_0$  между ионами, которое определяет равновесный размер кристалла.



Быстрый рост энергии  $U$  при  $r < r_0$  оправдывает введение модели ионов (см. 1.6) – соприкасающихся твердых шариков с фиксированными радиусами. **Ковалентная связь.** Ковалентная связь обусловлена образованием локализованных сгущений электронной плотности при обобществлении внешних электронов соседних атомов, орбиты которых перекрываются. В отличие от ионной связи, эти атомы могут быть и одинаковыми, и разными. Рассмотрим природу ковалентной связи на примере молекулы водорода  $H_2$  (рис.1.10).

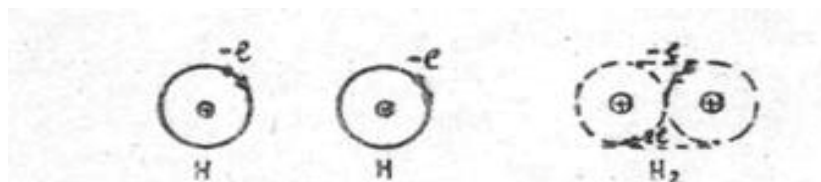


Рис.1.10. Природа ковалентной связи на примере молекулы водорода.

При образовании молекулы водорода происходит обобществление электронов. Каждый из электронов не принадлежит своему ядру, а движется вокруг обоих ядер. Атомы непрерывно обмениваются своими электронами, что ведет к возникновению так называемых обменных сил, которые и обуславливают ковалентную связь.

Характерной особенностью ковалентной связи является ее насыщенность и направленность. Насыщенность выражается в том, что каждый атом может образовывать ковалентную связь лишь с определенным числом своих соседей. Так, атом водорода может установить связь лишь с одним своим соседом. Атомы углерода, кремния, германия имеют четыре валентных электрона. Все они имеют структуру алмаза (рис.1.6) и устанавливают связь с четырьмя соседними электронами. Каждый из атомов углерода выделяет на связь четыре валентных электрона. Каждый из его ближайших четырех соседей также выделяет четыре электрона на связь (со своими ближайшими соседями). Таким образом, все валентные электроны участвуют в ковалентной связи, которая является прочной и обусловлена обменным эффектом. Для более подробного описания механизма связи необходимы познания из области квантовой механики.

**Металлическая связь.** Металлическая связь, так же как и ковалентная, осуществляется коллективизированными электронами, но принадлежащими не соседним атомам, а всему кристаллу. Металл можно себе представить как решетку положительных ионов, погруженных в электронную «жидкость», которая образована вследствие обобществления внешних электронов всех атомов металла. Эта электронная жидкость и связывает в результате кулоновского взаимодействия положительные ионы, то есть осуществляет

металлическую связь. Строгая теория металлической связи, как и ковалентной, должна быть квантово-механической.

**Водородная связь.** Водородная связь осуществляется в результате кулоновского взаимодействия иона  $H^+$  - протона с «дополнительными» отрицательными ионами азота, кислорода или фтора (кроме того иона, с которым водород образует ковалентную связь). Возникновение водородной связи обусловлено тем, что водород, обладая одним электроном, не может образовывать более одной ковалентной или ионной связи. Твердым телом с доминирующей водородной связью является лед.

**Флуктуационная (молекулярная) связь.** Флуктуационная связь реализуется в кристаллах, состоящих из молекул  $O_2$ ,  $N_2$  и некоторых других, и в кристаллах, состоящих из атомов инертных элементов. Механизм этого вида связи можно пояснить следующим образом. В одной из молекул, не обладающей средним дипольным моментом, в некий момент времени вследствие флуктуаций возникает дипольный момент, электрическое поле которого наводит в соседней молекуле свой дипольный момент. Более строгое рассмотрение дается в рамках квантовой механики.

Приведем некоторые общие положения, касающиеся природы связи в твердых телах:

- как правило, различные механизмы связи действуют одновременно, но относительные их вклады в разных веществах различаются очень сильно;
- все механизмы связи обусловлены электростатическим взаимодействием;
- имеют место очень большие диапазоны силы связи как между разными видами связи, так и «внутри» некоторых из них.

### 1.8. Дефекты в кристаллах.

Любое отклонение от периодической структуры кристалла называется дефектом. Классификация дефектов в твердых телах может производиться по числу измерений и по времени жизни. В первом случае следует различать нуль-мерные (точечные), одномерные (линейные), двумерные (поверхностные) и трехмерные (объемные) дефекты. Во втором случае различают долгоживущие и короткоживущие дефекты. Для первых время жизни дефекта (на данном месте) хотя не бесконечно, но очень велико и определяется диффузией. Дефекты второго типа либо уничтожаются, «прожив» в среднем очень короткое время, либо быстро мигрируют по кристаллу. Начнем с обсуждения долгоживущих точечных дефектов.

**Точечные дефекты.** Под точечными дефектами (их называют еще центрами) следует понимать такие нарушения периодичности кристалла, которые локализованы в области с линейными размерами порядка атомных ( $\sim 10^{-8}$  см). Они могут быть простыми и сложными. К простым относятся примеси замещения, примеси внедрения и вакансии.

**Примеси замещения.** Атомы в узлах решетки могут быть замещены атомами:

- другого элемента с той же валентностью (валентность – это способность атома образовывать данное число связей: ионных или ковалентных);
- того же элемента, но с другой валентностью;
- другого элемента с другой валентностью.

*Примеси внедрения.* Примесные атомы могут размещаться в междоузлиях – внедряться в них.

**Вакансии.** Незаполненные узлы решетки – вакансии – могут быть как равновесными, так и неравновесными. В первом случае они неизбежно возникают, сколь медленным ни был бы рост кристалла, и обеспечивают, при определенной их концентрации, минимум свободной энергии. Неравновесные вакансии возникают при быстром росте кристалла или при некоторых внешних воздействиях на кристалл. Они могут при достаточно низких температурах существовать практически бесконечно долго.

Далее приведем некоторые сложные точечные дефекты.

*Центр окраски (F-центр)* – вакансия аниона и электрон, локализованный около нее. Классический пример – образование F-центров при нагревании кристалла NaCl в парах Na; кристалл при этом окрашивается.

*Дефект Шоттки* – вакансия аниона и вакансия соседнего катиона; наблюдается также в щелочно-галогидных кристаллах.

*Дефект Я. И. Френкеля* – вакансия и тот же атом или ион в междоузлии.

**Подвижные дефекты.** Наиболее важными и интересными являются экситоны и поляроны. Понятие *экситона* было введено в физику твердого тела Я. И. Френкелем в 1931г. для случая молекулярных кристаллов. Экситон Я. И. Френкеля – это возбужденное состояние (без ионизации) молекул или атомов, из которых состоит кристалл, но не локализованное на каком-то узле, а «размазанное» (мигрирующее) по всему кристаллу. В дальнейшем Ваннье и Мотт для случая полупроводниковых кристаллов предложили другой вариант экситона. Экситон в 1937 г. Ваннье-Мотта – это связанное состояние электрона и дырки, принадлежащее всему кристаллу. Несмотря на совершенно различные модели экситонов Я. И. Френкеля и Ваннье-Мотта, можно дать их общее определение: экситон – это электронное возбуждение, мигрирующее по кристаллу без переноса массы и заряда. Полярон – это электрон проводимости в кристалле и созданная им деформация кристаллической решетки. Полярон – подвижный дефект, он мигрирует по кристаллу, но в данный момент локализуется в большем или меньшем объеме (поляроны большого и малого радиусов).

**Дислокации.** Переходя к рассмотрению одномерных – линейных – дефектов, заметим, прежде всего, что любая цепочка точечных дефектов может рассматриваться как линейный дефект. Однако интересными и важными являются лишь дислокации.

Дислокация – это линия в кристаллической решетке, характеризующаяся следующими признаками:

- 1) вдали от дислокации (на расстояниях, больших нескольких межатомных расстояний) кристалл можно практически считать идеальным;
- 2) вблизи дислокации атомы сильно смещены относительно узлов идеального кристалла;

3) имеется вектор Бюргерса  $\vec{b}$ .

Вектор Бюргерса – это вектор длиной в одну или несколько основных трансляций кристаллической решетки, соединяющий начальную и конечную точки контура, по которому обходится дислокация и который был бы замкнут, если бы дислокации не было.

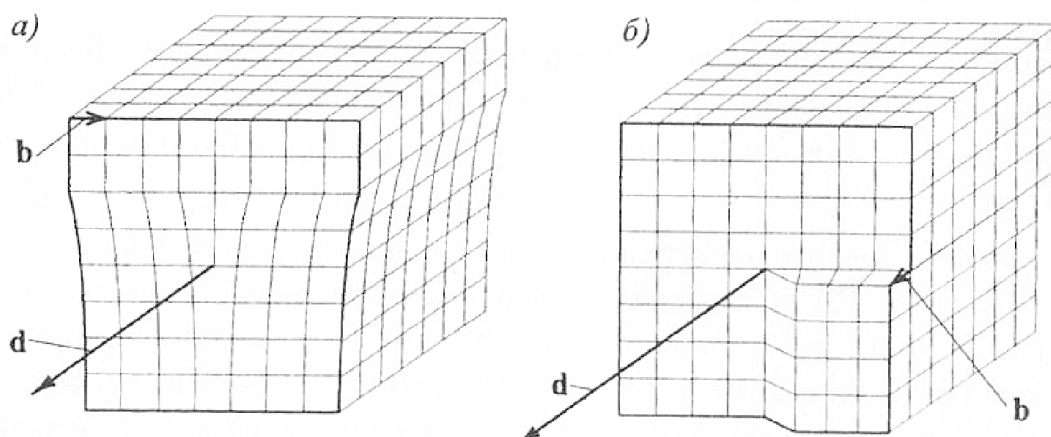


Рис.1.11. Краевая (а) и винтовая (б) дислокации. Жирной линией показан контур, по которому обходится дислокация.  $\mathbf{d}$  – вектор, направленный вдоль дислокации;  $\mathbf{b}$  – вектор Бюргерса.

Простейшими видами дислокаций являются краевые и винтовые (см. рис.1.11). Краевую дислокацию можно представить себе как результат обрыва одной из атомных плоскостей по линии дислокации, а винтовую – как результат сдвига части решетки в направлении дислокации. Образовавшиеся при этом нарушения решетки «рассасываются» по мере удаления от линий дислокации. Существенным различием упомянутых двух видов дислокаций является то, что для краевой вектор Бюргерса перпендикулярен дислокации ( $\vec{b} \perp \vec{d}$ ), а для винтовой – параллелен ей ( $\vec{b} \parallel \vec{d}$ ). На всем протяжении данной дислокации величина и направление вектора Бюргерса остаются постоянными. Дислокации не могут обрываться внутри кристалла, они либо представляют собой замкнутые линии, либо выходят на поверхность кристалла.

Дислокации всегда являются неравновесными дефектами. Они возникают при росте кристалла или при различных воздействиях на него, в особенности механических.

Плотность дислокаций характеризуется количеством их, пересекающих площадку с единичной поверхностью. Эта величина находится обычно в пределах от  $\sim 10^2 \text{ см}^{-2}$  (для весьма совершенных кристаллов) до  $\sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$  (для кристаллов, подвергнутых сильным механическим воздействиям). Однако в специально выращенных нитевидных кристаллах (усах) количество дислокаций может быть значительно меньшим; такой ус можно представить себе как кристалл, «навитый» на одну-единственную винтовую дислокацию, совпадающую с его осью.

В областях кристалла, окружающих дислокации, имеют место спонтанные (в отсутствие внешних нагрузок) механические напряжения. Внешние нагрузки приводят к движению дислокаций. Существенным является то, что оно происходит при нагрузках значительно меньших, чем те, которые приводили бы к разрушению кристалла, если бы дислокаций не было. Дислокации влияют на механические процессы в кристаллах, роль дислокаций также оказывается очень большой при росте кристаллов. Ступеньки на поверхности кристалла, образующиеся при наличии винтовых дислокаций, являются теми местами, на которые с наибольшей вероятностью «сажаются» атомы при росте кристалла из расплава. Дислокации влияют заметно и на химические свойства кристаллов, например, на скорость растворения их некоторыми веществами. На этом основан наиболее простой метод наблюдения дислокаций: при обработке поверхности кристалла (травлении) в точках выхода дислокаций образуются хорошо заметные в микроскоп ямки.

**Двумерные и трехмерные дефекты.** К числу двумерных дефектов кристаллической структуры относятся дефекты упаковки. Они возникают, в частности, в тех случаях, когда структура может рассматриваться как плотная упаковка атомов (см.1.6), и представляют собой нарушения «правильного» (периодически повторяющегося) чередования слоев в такой упаковке. Например, если правильное чередование (ведущее к образованию гранецентрированной структуры, см. рис.1.8): ABCABCABC..., то при чередовании ABCAB↑ABCABC... или ABC↑BCABCABC... возникают (обозначенные стрелками) дефектные плоскости.

Другими – довольно распространенными – плоскими дефектами являются малоугловые границы: наклонные или кручения. В первом случае – это поверхности, разделяющие области кристалла с немного (обычно на доли градуса) различающимися ориентациями атомных плоскостей (рис.1.12).



Рис.1.12. Малоугловая граница (наклонная). Тонкие линии – проекции атомных плоскостей, жирная линия – проекция дефектной плоскости.

Нетрудно убедиться, что такую поверхность можно рассматривать как сплошь заполненную краевыми дислокациями. Поверхность же, заполненная винтовыми дислокациями, является малоугловой границей кручения. Малоугловые границы могут быть равновесными, и во многих случаях не удастся вырастить кристалл, в котором бы их не было. Кристаллы, состоящие из областей, разделенных малоугловыми границами, называют блочными. Кристаллы, состоящие из небольшого числа (часто – двух) областей, разделенных малоугловыми границами с большой ориентацией атомных плоскостей, называют двойниками.

К трехмерным дефектам относятся:

- поры, трещины, включения другого вещества;
- объемные скопления дефектов меньшей мерности;
- напряженные области вокруг дефектов меньшей мерности, например дислокаций. К трехмерным подвижным дефектам можно отнести поляроны большого радиуса.

## Глава 2.

### Механические свойства твердых тел.

#### 2.1. Упругость, пластичность и прочность.

Рассмотрим поведение твердых тел при воздействии на них механических сил.

При воздействии механических сил возникают нагрузки, которые вызывают деформации – изменения формы и размеров образцов. Часто они являются комбинированными. Например, при одностороннем растяжении образца его удлинение  $\delta l$  сопровождается уменьшением площади поперечного сечения.

Отношение  $\frac{\delta l/l}{\delta S/S}$  носит название коэффициента Пуассона. Отвлечемся от характера нагрузки и рассмотрим обобщенную зависимость относительного удлинения от напряжения  $\sigma$

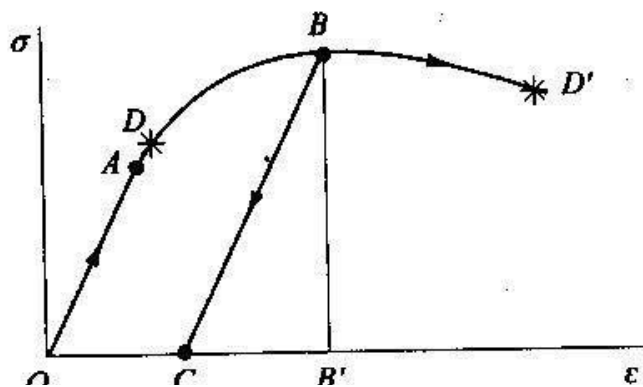


Рис. 2.1

Зависимость напряжения  $\sigma$  от деформации  $\epsilon$

$\sigma = F/S$ , где  $F$  – сила, приложенная к образцу,  $S$  – площадь его поперечного сечения.

На начальном участке  $OA$  зависимость линейна – выполняется закон Гука. На всем этом участке деформация является обратимой – упругой; максимальное напряжение, при котором выполняется закон Гука (предел линейности), и напряжение, до которого

деформация остается упругой (предел упругости) обычно либо совпадают, либо близки. При превышении предела упругости деформация становится необратимой; при уменьшении напряжения, например, от точки В мы движемся по кривой ВС. Остаточная деформация ОС называется пластической, а часть СВ' деформации является упругой.

Отношение напряжения к соответствующей деформации на линейном участке носит название модуля. Для растяжения это модуль Юнга (E); для сдвига – модуль сдвига (G); для всестороннего сжатия – модуль всестороннего сжатия (K).

Более подробно данные модули будут рассмотрены ниже. Модули упругости зависят от температуры, а в монокристаллах анизотропных веществ – и от направления, в котором приложена нагрузка, по отношению к кристаллическим осям. При некоторых величинах  $\sigma$  и  $\varepsilon$  происходит разрушение твердого тела, то есть разъединение частей образца по некоторым поверхностям. Разрушение может наступать либо еще на упругом участке зависимости  $\sigma$  от  $\varepsilon$  или вскоре после предела упругости (в точке D) либо после большой пластической деформации (в точке D'). Это есть соответственно хрупкое и вязкое разрушения. Прочность твердых тел также существенно зависит от временных параметров нагрузки: времени и характера ее действия.

## 2.2. Механизмы разрушения твердых тел.

Обратимся к физической природе прочности, то есть рассмотрим механизмы, ведущие к разрушению твердого тела.

Рассмотрим идеальный кристалл и примем (для грубой оценки), что связь обусловлена кулоновским взаимодействием соседних разноименных однозарядных ионов, находящихся на расстоянии порядка постоянной решетки  $a$  друг от друга, а число пар ионов на единицу поверхности составляет  $1/a^2$ . Тогда разрушающее напряжение (предел прочности) будет составлять

$$\sigma_{fr} \sim \frac{e^2}{a^4}$$

Пусть  $a \sim 2 \times 10^{-8}$  см, тогда  $\sigma_{fr} \sim 10^4$  кг/мм<sup>2</sup>. Такая же оценка справедлива и для ковалентной и металлической связей; роль отрицательного иона играет при этом электронная плотность, отнесенная к объему порядка  $a^3$ . Более точные расчеты для различных идеальных кристаллов приводят к величинам  $\sigma_{fr}$  такого же порядка. В действительности же  $\sigma_{fr}$  даже для самых прочных материалов оказываются на 2-3 порядка меньшими. Одной из главных причин снижения прочности реальных твердых тел по отношению к расчетной прочности идеальных кристаллов является наличие дефектов. Дефекты, играющие наибольшую роль: трещины и дислокации. Гриффит в 1921 году

установил, что при возрастании нагрузки вследствие концентрации напряжений на концах трещин происходит их рост, пока по какой-либо из них не произойдет разрыв образца.

Тейлор, Орован, Польяни в 1934г. объяснили особенности прочности кристаллов:

1). Меньшую на 2-3 порядка величину прочности по отношению к теоретической. Объяснена тем, что для движения дислокаций, ведущего к разрушению кристалла требуются значительно меньшие напряжения, чем для пластической деформации, а затем и разрушения идеального кристалла

2). Существенное повышение прочности при таких воздействиях, которые, казалось бы, должны были привести к увеличению количества дефектов и, следовательно, к снижению прочности (упрочнение). Упрочнение – объясняется тем, что в образце образуется такое большое количество дефектов, что они препятствуют движению дислокаций, ведущему к снижению прочности.

### 2.3. Виды деформаций.

Простое растяжение относится к однородным деформациям, то есть таким, при которых все элементы объема тела деформируются одинаковым образом. Рассмотрим более подробно некоторые виды деформации.

#### 2.3.1. Всестороннее сжатие.

Пусть твердый брусок в форме прямоугольного параллелепипеда растягивается или сжимается действующими на него со всех сторон силами, распределенными равномерно по каждой из его граней. Эти силы создают в теле упругие напряжения в общем случае различные в трех взаимно перпендикулярных направлениях (направления вдоль трех ребер параллелепипеда); обозначим их через  $p_x, p_y, p_z$ , причем положительные их значения отвечают растягивающим усилиям, а отрицательные – сжимающим. Относительные же изменения длин в этих направлениях (положительные при растяжении и отрицательные при сжатии) обозначим через  $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ . Будем рассматривать эту деформацию как результат трех последовательных простых растяжений вдоль каждой из осей.

Так, при растяжении под действием напряжения  $p_x$  тело удлиняется вдоль направления  $X$  и укорачивается в поперечных направлениях  $y$  и  $z$ , причем

$$\lambda_x = \frac{p_x}{E}, \quad \lambda_y = \lambda_z = -\nu \lambda_x = -\frac{\nu p_x}{E},$$

где  $\nu$  – коэффициент Пуассона

Суммируя результаты трех таких деформаций, получим:



$$\lambda_x = \frac{p_x - \nu(p_y + p_z)}{E},$$

$$\lambda_y = \frac{p_y - \nu(p_x + p_z)}{E},$$

$$\lambda_z = \frac{p_z - \nu(p_x + p_y)}{E}$$

Найдем, чему равно изменение объема тела при деформации:

$V = l_x l_y l_z$  - объем параллелепипеда с длинами ребер  $l_x, l_y, l_z$ .

Возьмем натуральный логарифм:

$$\ln V = \ln l_x + \ln l_y + \ln l_z$$

$$\frac{\delta V}{V} = \frac{\delta l_x}{l_x} + \frac{\delta l_y}{l_y} + \frac{\delta l_z}{l_z}$$

Три члена этой суммы представляют собой относительные удлинения вдоль соответствующих осей. Поэтому

$$\frac{\delta V}{V} = \lambda_x + \lambda_y + \lambda_z$$

Подставив сюда написанные выше выражения для  $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$  получим

$$\frac{\delta V}{V} = \frac{1-2\nu}{E} (p_x + p_y + p_z)$$

Рассмотрим частные случаи однородных деформаций. Если тело подвергается одинаковым со всех сторон растягивающим (или сжимающим) усилиям, т.е. если  $p_x = p_y = p_z = p$ , то  $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = \lambda$ . Такая деформация называется всесторонним растяжением (или сжатием). При этом

$$\lambda = \frac{1-2\nu}{E} p,$$

а относительное изменение объема

$$\frac{\delta V}{V} = 3\lambda = \frac{p}{K},$$

где  $K = \frac{E}{3(1-2\nu)}$  - модуль всестороннего сжатия.

Величина  $K$  у всех тел должна быть положительной – объем тела увеличивается при растяжении и уменьшается при сжатии. Из положительности  $K$  следует, что  $1-2\nu > 0$ , то есть  $\nu < 1/2$ .

### 2.3.2. Сдвиг.

При всестороннем сжатии форма тела остается подобной самой себе, меняется лишь объем тела. Сдвиг – деформации, при которых меняется только форма, но не объем тела. Неизменность объема означает, что

$$\frac{\delta V}{V} = \lambda_x + \lambda_y + \lambda_z = 0$$

Следовательно,  $p_x + p_y + p_z = 0$ . Подставив  $p_y + p_z = -p_x$  в формулу

$$\lambda_x = \frac{p_x - \nu(p_y + p_z)}{E}$$

найдем, что относительное удлинение (или укорочение) вдоль какого-либо из ребер бруска и действующее в том же направлении напряжение, связаны формулой

$$\lambda_x = \frac{1+\nu}{E} p_x$$

Модуль сдвига  $G = \frac{E}{2(1+\nu)}$  должен быть величиной положительной  $1+\nu > 0$ ,

то есть  $\nu > -1$ . Таким образом, значения коэффициента Пуассона лежит в пределах:  $-1 < \nu < 1/2$ . Деформацией чистого сдвига, но неоднородной, является кручение стержня. Она возникает, если, закрепив один конец стержня, закрутить второй его конец. При этом различные сечения стержня будут поворачиваться на различные углы относительно закрепленного основания. Так как при этом не меняется ни высота, ни площадь сечения стержня, то не меняется также и его объем.

Вследствие деформации в закручиваемом стержне возникают упругие силы, уравновешивающие приложенные внешние силы. А так как элементы стержня могут вращаться вокруг его оси, то условие равновесия, как известно из механики, сводится к равенству моментов упругих сил и приложенных сил. Отсюда следует, что величина деформации кручения должна определяться моментом приложенных сил относительно оси стержня – скручивающим моментом. При малых деформациях справедлив закон Гука и угол закручивания стержня пропорционален скручивающему моменту.

## 2.4. Природа пластичности.

На поверхности монокристаллического образца, подвергнутого деформации сдвига, часто можно наблюдать системы параллельных линий. Эти линии представляют собой следы пересечения поверхности тела с плоскостями скольжения, вдоль которых одни части кристалла как бы соскальзывают как целое относительно других соседних частей. Таким образом, пластическая деформация имеет неоднородный характер: большие смещения при сдвиге происходят лишь вдоль сравнительно далеко отстоящих друг от друга плоскостей; части же кристалла, лежащие между этими плоскостями почти не деформируются. В каждом кристалле скольжение происходит лишь вдоль определенных кристаллических плоскостей. Механизм соскальзывания таков: пределы упругости реальных тел обычно в  $10^2 - 10^4$  раз меньше их модулей сдвига, то есть для осуществления сдвига требуются сравнительно очень небольшие усилия. Это объясняется тем, что в действительности скольжение осуществляется за счет движения дислокаций в кристаллах. Если в кристалле имеется краевая дислокация, то в результате ее перемещения плоскости скольжения от левого к правому краю тела возникнет сдвиг верхней части кристалла относительно нижней на один период решетки. Перемещение же дислокации связано лишь со сравнительно небольшой перестройкой решетки, затрагивающей атомы только вблизи одной линии. Таким образом, пластичность твердого тела связан с наличием в нем дислокаций и с возможностью свободного перемещения последних. Взаимодействие дислокаций друг с другом и с другими дефектами приводит к возникновению новых дислокаций. Перемещение может тормозиться, например, с примесями или твердыми включениями.

Эти процессы существенны, т.к. именно они поддерживают развитие пластической деформации. В противном случае деформация прекратилась бы, как только были бы «использованы» все имевшиеся в теле дислокации. Пластическое деформирование само разрушает решетку, увеличивая число дефектов в кристаллах и тем самым затрудняя дальнейшее перемещение дислокаций. В этом заключается природа явления упрочнения (подверженное пластической деформации тело упрочняется, повышается предел упругости). Температура также оказывает сильное влияние на движение дислокаций. Понижение температуры уменьшает пластичность тела. Есть два способа повышения прочности материала: 1) создать затруднения движению дислокаций 2) создать монокристалл, вовсе не содержащий дислокаций.

## Глава 3. ТЕНЗОРЫ.

### 3.1. Тензор поляризуемости.

Свойства кристаллического вещества в разных направлениях различны, т.е. анизотропно. В качестве примера тензора возьмем изменение индуцированного дипольного момента с изменением направления приложенного электрического поля. Будем считать, что для заданного направления электрического поля индуцированный дипольный момент единицы объема  $\vec{p}$  пропорционален напряженности прикладываемого поля  $\vec{E}$ . Примем за константу пропорциональности  $a$ .

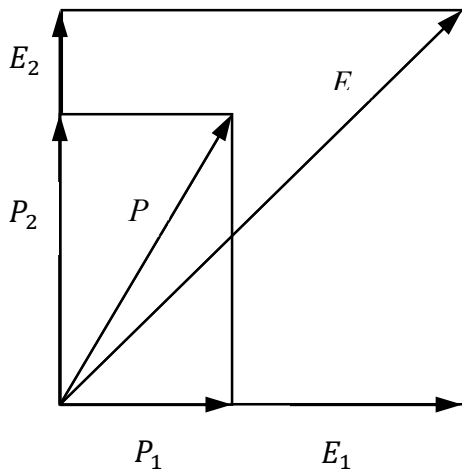


Рис.3.1а

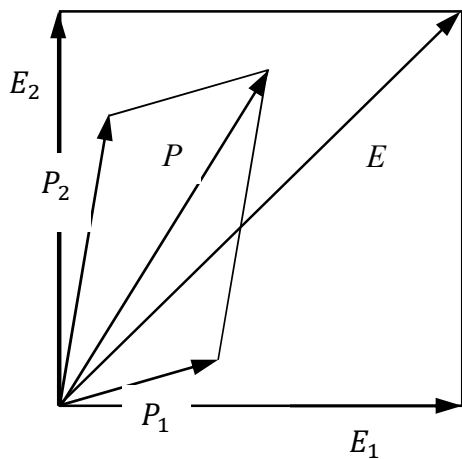


Рис.3.1б

Рис.3.1. Сложение векторов поляризации в анизотропном кристалле

очень трудно сдвигаются стороны, если же сила приложена под углом  $45^\circ$ , то эти заряды более охотно движутся вверх, чем в сторону. В результате такой асимметрии внутренних упругих сил перемещение идет не по направлению внешней силы. (Разумеется, угол  $45^\circ$  ничем не выделен.) То, что индуцированная поляризация не направлена по электрическому полю, справедливо и в общем случае. Если кристалл повернуть по отношению к осям

Рассмотрим вещества, у которых  $a$  зависит от направления приложенного поля (например: кристалл турмалина, дающий удвоенное изображение, когда вы смотрите через него). Предположим, что для некоторого выбранного кристалла электрическое поле  $E_1$ , направленное по оси  $x$ , дает поляризацию  $P_1$ , направленную по той же оси, а одинаковое с ним по величине электрическое поле  $E_2$ , направленное по оси  $y$ , приводит к некой другой поляризации  $P_2$ , тоже направленной по оси  $y$ . А если электрическое поле разложить под углом  $45^\circ$ , оно будет просто суперпозицией двух полей, направленных вдоль координатных осей  $x, y$ , и поляризация  $P$  равна сумме векторов  $P_1$  и  $P_2$  (рис.3.1а). Поляризация уже не параллельна направлению электрического поля.

В кристалле есть заряды, которые легко сдвинуть вверх или вниз, но очень трудно сдвигаются стороны, если же сила приложена под углом  $45^\circ$ , то эти заряды более охотно движутся вверх, чем в сторону. В результате такой асимметрии внутренних упругих сил перемещение идет не по направлению внешней силы. (Разумеется, угол  $45^\circ$  ничем не выделен.) То, что индуцированная поляризация не направлена по электрическому полю, справедливо и в общем случае. Если кристалл повернуть по отношению к осям

координат, то электрическое поле  $E_2$ , направленное по оси  $y$ , вызовет поляризацию и по оси  $x$ , и по оси  $y$ . Таким же образом поляризация  $P$ , вызванная полем, направленная вдоль оси  $x$ , тоже будет иметь как  $x$ -, так и  $y$ -компоненты (рис.3.1б). Величина поляризации  $\vec{P}$  для любого поля  $\vec{E}$  пропорциональна его величине.

Рассмотрим общий случай произвольной ориентации кристалла по отношению к осям координат. Электрическое поле, направленное по оси  $x$ , дает поляризацию  $P$  с компонентами по всем осям:

$$P_x = a_{xx}E_x, P_y = a_{yx}E_x, P_z = a_{zx}E_x. \quad (3.1)$$

То есть электрическое поле, направленное по оси  $x$ , создает поляризацию не только в этом направлении, оно приводит к трем компонентам поляризации  $P_x, P_y, P_z$ , каждая из которых пропорциональна  $E_x$ . Коэффициенты пропорциональности назовем  $a_{xx}, a_{yx}, a_{zx}$ , где первый индекс показывает, о какой компоненте идет речь, а второй относится к направлению электрического поля. Аналогично, для поля, направленного по оси  $y$  мы можем написать:

$$P_x = a_{xy}E_y, P_y = a_{yy}E_y, P_z = a_{zy}E_y, \quad (3.2)$$

а для поля в направлении оси  $z$ :

$$P_x = a_{xz}E_z, P_y = a_{yz}E_z, P_z = a_{zz}E_z. \quad (3.3)$$

Поляризация линейно зависит от поля, поэтому, если есть электрическое поле  $E$  с компонентами  $x, y, z$ , то  $x$ -компонента поляризации  $P$  будет суммой двух (трех)  $P_x$ , определенных уравнениями (3.1), (3.2) и (3.3) :

$$\begin{aligned} P_x &= a_{xx}E_x + a_{xy}E_y + a_{xz}E_z \\ P_x &= a_{yx}E_x + a_{yy}E_y + a_{yz}E_z \\ P_x &= a_{zx}E_x + a_{zy}E_y + a_{zz}E_z \end{aligned} \quad (3.4)$$

Диэлектрические свойства кристалла, таким образом, полностью описываются девятью величинами ( $a_{xx}, a_{xy}, a_{xz}, a_{yx}, \dots$ ), которые можно записать  $a_{ij}$ . Произвольное электрическое поле  $\vec{E}$  можно разложить на составляющие  $E_x, E_y, E_z$ . Зная их, можно воспользоваться коэффициентами  $a_{ij}$  и найти  $P_x, P_y, P_z$ , которые в совокупности дают полную поляризацию  $\vec{P}$ . Набор девяти коэффициентов  $a_{ij}$  называется **тензором**. В данном примере – тензором поляризуемости. Точно так же, как три величины ( $E_x, E_y, E_z$ ) «образуют вектор  $\vec{E}$ », и мы говорим, что девять величин  $a_{xx}, a_{xy}, a_{xz}, a_{yx}, \dots$  «образуют тензор  $a_{ij}$ ».

### 3.2 Преобразование компонента тензора.

При замене старых осей координат новыми  $x', y', z'$  компоненты вектора  $\vec{E}_x, \vec{E}_y, \vec{E}_z$  тоже оказываются другими. То же происходит и с компонентами  $\vec{P}$ , так что для разных систем координат коэффициенты  $a_{ij}$  оказываются различными. При изменении компонент  $\vec{E}$  и  $\vec{P}$ , если описывается то же самое

электрическое поле, в новой системе координат получаем ту же самую поляризацию  $\vec{P}$ . Для любой новой системы координат  $P_x$  линейной комбинацией  $P_x, P_y, P_z$  будет :

$$P_{x'} = aP_x + bP_y + cP_z.$$

И аналогично для других компонент. При подстановке  $P_x, P_y, P_z$  в выражения через  $\vec{E}$ , согласно (3.4) получаем

$$P_{x'} = a(\alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z) + b(\alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z) + c(\alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z).$$

По аналогии выражается  $E_x, E_y, E_z$  через  $E_{x'}, E_{y'}, E_{z'}$ , например

$$E_{x'} = a'E_{x'} + b'E_{y'} + c'E_{z'},$$

где  $a', b', c'$  связаны с числами  $a, b, c$ , но не равны им. Таким образом, мы получили выражение  $P_{x'}$  через компоненты  $E_{x'}, E_{y'}, E_{z'}$ , то есть новые  $a_{ij}$ .

До сих пор мы считали, что положение самого кристалла фиксировано в пространстве, а если вместе с осями поворачивать и сам кристалл, то  $\alpha_{ij}$  не изменяются. И обратно, если по отношению к осям изменять ориентацию кристалла, то получится новый набор коэффициентов  $\alpha'_{ij}$ . Но если они известны для какой-либо одной ориентации кристалла, то при помощи только что описанного преобразования можно найти и для другой ориентации. Иначе говоря, диэлектрические свойства кристалла полностью описываются заданием компонент тензора поляризуемости  $a_{ij}$  в любой произвольно выбранной системе координат. (Точно так же как вектор скорости  $(V_x; V_y; V_z)$  можно связать с частицей, зная, что три его компоненты при замене осей координат будут изменяться определенным образом, тензор поляризуемости  $a_{ij}$ , девять компонент которого при изменении системы осей координат преобразуются определенным образом, можно связать с кристаллом.

Связь между  $\vec{P}$  и  $\vec{E}$  в (3.4) можно записать :

$$P_i = \sum_j a_{ij}E_j, \quad (3.5)$$

где суммирование ведется по  $j = x, y, z$  а под знаком  $i=x,y,z$ .

### 3.3 Тензор инерции.

В физике существует еще немало примеров тензоров: В проводниках зачастую оказывается, что плотность тока  $\vec{j}$  приблизительно пропорциональна электрическому полю  $\vec{E}$ , где константа пропорциональности называется проводимостью  $\sigma$ :

$$\vec{j} \approx \sigma \vec{E}$$

Однако, для кристалла соотношение между  $j$  и  $E$  более сложно, проводимость в различных направлениях не одинакова, т.е.:

$$j_i = \sum_k \sigma_{ik} E_k$$

Другим примером физического тензора является момент инерции. Момент количества движения  $\vec{L}$  твердого тела, вращающегося относительно фиксированной оси, пропорционален угловой скорости  $\vec{\omega}$ , а коэффициент пропорциональности  $I$  и есть момент инерции:

$$\vec{L} = I \cdot \vec{\omega}$$

Момент инерции тела произвольной формы зависит от его ориентации относительно оси вращения. Например, моменты инерции прямоугольного бруска относительно каждой из трех ортогональных осей будут разными. Для вращения относительно одной из осей симметричны и они параллельны. А в случае, когда моменты инерции относительно трех осей различны, связаны таким же образом, как  $\vec{E}$  и  $\vec{P}$ , т.е.

$$\begin{aligned} L_x &= I_{xx}\omega_x + I_{xy}\omega_y + I_{xz}\omega_z \\ L_y &= I_{yx}\omega_x + I_{yy}\omega_y + I_{yz}\omega_z \\ L_z &= I_{zx}\omega_x + I_{zy}\omega_y + I_{zz}\omega_z \end{aligned} \quad (3.6)$$

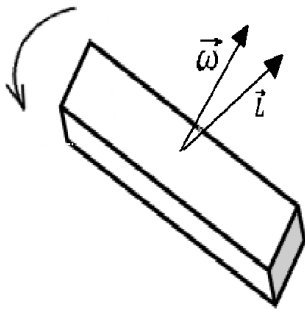


Рис.3.2. Момент количества движения  $L$  твердого предмета не параллелен вектору  $\omega$

Девять коэффициентов  $I_{ij}$  составляют тензор инерции. По аналогии с поляризацией кинетическая энергия для любого момента количества движения должна быть некоторой квадратичной формой компонент  $\omega_x, \omega_y, \omega_z$ ,

$$E = \frac{1}{2} \sum_{ij} I_{ij} \omega_i \omega_j \quad (3.7)$$

Можно снова воспользоваться этим выражением для определения эллипсоида инерции. Кроме того, можно показать, что этот тензор симметричен, т.е.  $I_{ij} = I_{ji}$ . Тензор инерции твердого тела можно написать, если известна форма тела. Нужно выписать полную кинетическую энергию всех частиц тела. Частица с массой  $m$  и скоростью  $\vec{v}$  обладает кинетической энергией  $\frac{1}{2}mv^2$ , а полная кинетическая энергия равна сумме  $\sum \frac{1}{2}mv^2$  по всем частицам тела. Скорость каждой частицы связана с угловой скоростью  $\vec{\omega}$  твердого тела.

Предположим, что тело вращается относительно центра масс, который мы будем считать покоящимся. Тогда скорость частицы будет задаваться выражением  $\vec{\omega} \times \vec{r}$ , где  $\vec{r}$  - положение частицы относительно центра масс. Отсюда, полная кинетическая энергия равна

$$E_k = \sum \frac{1}{2} m (\vec{\omega} \times \vec{r})^2$$

Перепишав  $\vec{\omega} \times \vec{r}$  через компоненты  $\omega_x, \omega_y, \omega_z$  и координатных,  $x, y, z$  и приравняв коэффициенты, найдем  $I_{ij}$ :

$$\begin{aligned} (\vec{\omega} \times \vec{r})^2 &= (\vec{\omega} \times \vec{r})^2_x + (\vec{\omega} \times \vec{r})^2_y + (\vec{\omega} \times \vec{r})^2_z = (\omega_y z - \omega_z y)^2 + \\ &(\omega_z x - \omega_x z)^2 + (\omega_x y - \omega_y x)^2 = \omega_y^2 z^2 - 2\omega_y \omega_z z y + \omega_z^2 y^2 + \omega_x^2 x^2 - \\ &2\omega_z \omega_x x z + \omega_x^2 y^2 + \omega_y^2 x^2 - 2\omega_x \omega_y y x + \omega_y^2 z^2. \end{aligned}$$

Умножив это уравнение на  $m/2$ , суммируя по всем частицам и сравнив с (3.7), видим, что, например,  $I_{xx} = \sum m(y^2 + z^2)$ . Это и есть формула для момента инерции тела относительно оси  $x$ . А, поскольку  $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ , то эту же формулу можно написать в виде:

$$I_{xx} = \sum m(r^2 - x^2).$$

Выписав аналогично остальные члены тензора инерции, получим

$$I_{ij} = \begin{pmatrix} \sum m(r^2 - x^2) & -\sum mxy & -\sum mxz \\ -\sum myx & \sum m(r^2 - y^2) & -\sum myz \\ -\sum mzx & -\sum mzy & \sum m(r^2 - z^2) \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

Можно записать

$$I_{ij} = \sum m(r^2 \delta_{ij} - r_i r_j) \quad (3.9),$$

где через  $r_i$  обозначены компоненты  $(x, y, z)$  вектора положения частицы, а  $\sum$  обозначает суммирование по всем частицам. Таким образом, момент инерции есть тензор второго ранга, элементы которого определяются свойствами тела и который связывает момент количества движения  $\vec{L}$  с угловой скоростью  $\vec{\omega}$ :

$$L_i = \sum_j I_{ij} \omega_j \quad (3.10)$$

Для любого тела, независимо от его формы, можно найти эллипсоид энергии, а, следовательно, и три главные оси. Относительно этих осей тензор будет диагональным, то есть для любого объекта всегда есть три ортогональные оси, для которых момент количества движения и угловая скорость параллельны друг другу. Они называются главными осями инерции.



### 3.4 Тензор напряжений

Совершенно иной смысл имеет тензор напряжений. Рассмотрим тело из какого-то упругого материала. Если мы разрежем этот брусок, то на каждой стороне разреза будет претерпевать перемещения под действием внутренних сил (рис. 3.3). До того как был сделан разрез, между двумя этими частями должны действовать силы, которые удерживали обе части в едином куске; тогда можно выразить напряжение через эти силы.

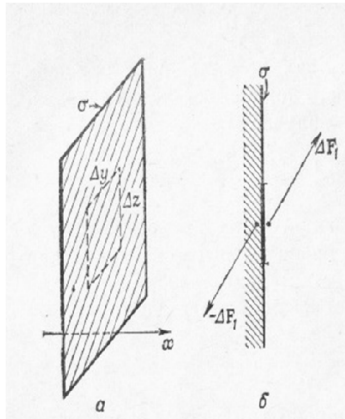


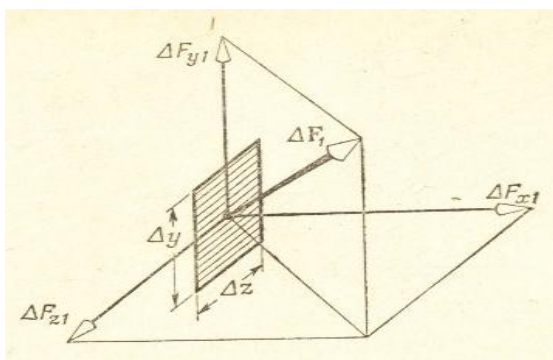
Рис. 3.3. Материал, находящийся слева от плоскости  $\sigma$  (3,3 а) на площади  $\Delta x \Delta y$  действует на материал, находящийся справа (3,3 б) с силой  $\Delta F_1$

Определим тензор напряжений следующим образом. Рассмотрим сначала разрез, перпендикулярный оси  $x$  (рис.3.4а), и разложим силу  $\Delta F_1$ , действующую на разрезе, на ее компоненты  $F_{x1}, \Delta F_{y1}, \Delta F_{z1}$ . Отношение этих сил к площади  $\Delta y \Delta z$  назовем  $S_{xx}, S_{yx}, S_{zx}$ . Например

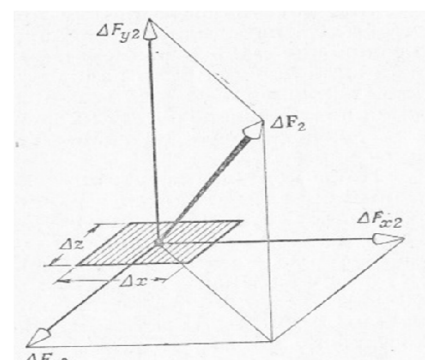
$$S_{yx} = \frac{\Delta F_{y1}}{\Delta y \Delta z}$$

Первый индекс  $y$  относится к направлению компоненты силы, а второй  $x$  - к направлению нормали к плоскости. Можно записать площадь как  $\Delta a_x$ , имея в виду элемент площади, перпендикулярный оси  $x$ , то есть

$$S_{yx} = \frac{\Delta F_{y1}}{\Delta a_x}$$



а

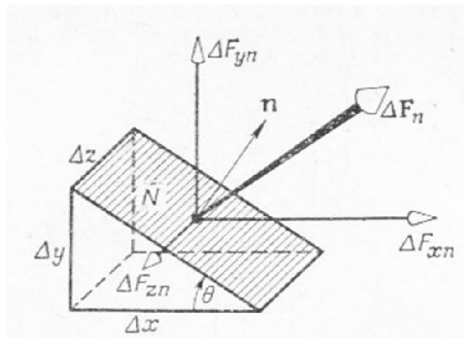


б

Рис.3.4

Сила  $\Delta F_{x1}$ , действующая на элемент площади  $\Delta y \Delta z$  (а) и  $\Delta x \Delta z$  (б), перпендикулярной оси  $x$  (а),  $y$  (б) разлагается на три взаимно перпендикулярные компоненты.

Если сделать разрез перпендикулярно оси  $y$  (рис.3.4б), и пусть на малую площадку  $\Delta x \Delta z$  действует сила  $\Delta \vec{F}_2$ , снова разложим эту силу на три компоненты напряжения  $S_{xy}, S_{yy}, S_{zy}$  как силы, действующие на единичную площадь в этих трех направлениях. Сделав аналогичный разрез, перпендикулярно оси  $z$ , определим три компоненты  $S_{xz}, S_{yz}, S_{zz}$ . Таким образом, мы получим девять чисел: Этих девяти величин вполне достаточно, чтобы полностью описать внутреннее напряженное состояние.



$$S_{ij} = \begin{pmatrix} S_{xx} & S_{xy} & S_{xz} \\ S_{yx} & S_{yy} & S_{yz} \\ S_{zx} & S_{zy} & S_{zz} \end{pmatrix}$$

Рис.3.5  
Разложение на компоненты  
силы  $\vec{F}_n$ , действующей на  
границы N (с единичным вектором  $\vec{n}$ )

Для того, чтобы узнать силу, действующую на поверхность, наклоненную под произвольным углом

(рис.3.5). Напряжения, действующие на призму должны быть такими, чтобы она находилась в равновесии, так что действующая на нее полная сила должна быть равна нулю.

Силы, действующие на грани параллельны осям координат, известны непосредственно из тензора  $S_{ij}$ , а их векторная сумма должна равняться силе, действующей на грань N, так что эту силу можно выразить через  $F_{in}$ . Если объем призмы достаточно мал, то объемные силы будут пренебрежимо малы, по сравнению с поверхностными (объемные пропорциональны  $\Delta x \Delta y$ ;  $\Delta y \Delta z$ ). Сложим все действующие силы. Рассмотрим сначала  $x$ -компоненту, состоящую из пяти частей от каждой грани. Но если  $\Delta z$  достаточно мало, то силы от треугольных граней будут равны друг другу и противоположны по направлению, поэтому о них можно забыть. На основании призмы действует  $x$ -компонента, равна

$$\Delta F_{x2} = S_{xy} \Delta x \Delta z,$$

а  $x$ -компонента, действующая на вертикальную прямоугольную грань, равна

$$\Delta F_{x1} = S_{xx} \Delta y \Delta z.$$

Сумма этих двух сил должна быть равна  $x$ -компоненте силы, действующей на грань  $N$  извне. Обозначим  $\vec{n}$  как единичный вектор нормали к грани  $N$ , а  $\vec{F}_n$  - действующую на нее силу, тогда:

$$\Delta F_{xn} = S_{xx} \Delta x \Delta z + S_{xy} \Delta y \Delta z. \quad (3.11)$$

Составляющая напряжения по оси  $x$  ( $S_{xn}$ ), действующего в этой плоскости, равна силе  $\Delta F_{xn}$ , деленной на площадь, то есть:

$$\Delta z = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2},$$

или

$$S_{xn} = S_{xx} \frac{\Delta y}{\sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2}} + S_{xy} \frac{\Delta x}{\sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2}}.$$

Как видно из рис (3.5)  $\frac{\Delta x}{\sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2}}$  - косинус угла  $\theta$  между  $\vec{n}$  и осью  $y$ , и может быть записан как  $n_y$ . Аналогично,  $\frac{\Delta y}{\sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2}} = \sin \theta = n_x$ . Обобщая на произвольной поверхности, получим

$$S_{xn} = S_{xx} n_x + S_{xy} n_y + S_{xz} n_z,$$

Или в общей форме:

$$S_{in} = \sum_j S_{ij} n_j \quad (3.12)$$

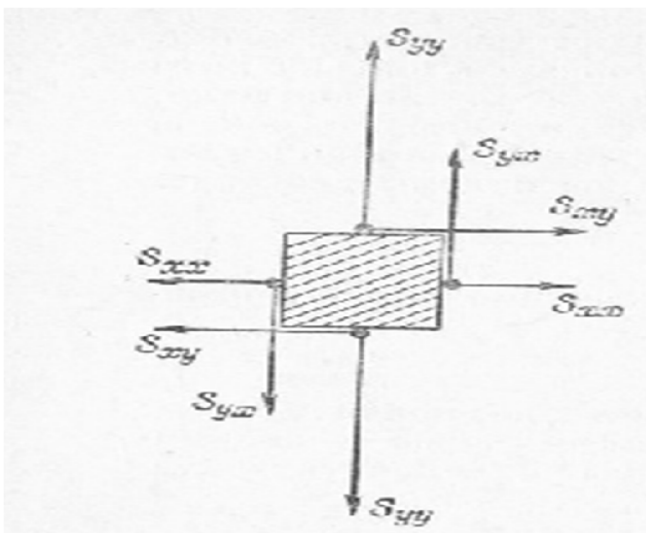


Рис. 3.6

$x$ - и  $y$ -компоненты сил, действующих на четыре грани единичного куба.

Можно выразить силу, действующую на произвольную площадь, через элементы  $S_{ij}$ , и полностью описать ее внутреннее напряжение. Формула (3.12) говорит, что тензор  $S_{ij}$  связывает силу  $F_n$  с единичным вектором  $\vec{n}$ .

Можно доказать, что  $S_{ij}$ - симметричный тензор (рис 3.6). Благодаря этой симметрии тензор  $S_{in}$  можно так же описывать эллипсоидом с тремя главными осями. Напряжение имеет особенно простой вид на площадках, нормальных к этим осям: оно соответствует чистому сжатию или растяжению в направлении главных осей. Вдоль этих площадок нет никаких сдвиговых сил, причем такие оси, для которых отсутствует сдвиговые силы, можно выбрать для любого напряжения. Если эллипсоид превращается в сферу, то в любом направлении действуют только нормальные силы. Это соответствует гидростатическому давлению. Таким образом, для гидростатического давления тензор диагонален, причем все три его компоненты равны друг другу (фактически, они просто равны)

$$S_{ij} = p\delta_{ij}. \quad (3.13)$$

Вообще говоря, тензор напряжений в куске твердого тела, а так же его эллипсоид изменяются от точки к точке, поэтому для описания всего куска мы должны задать каждую компоненту  $S_{ij}$  как функцию положения. Тензор напряжений, таким образом, является полем. Перед нами пример тензорного поля, задаваемого в каждой точке пространства девятью числами, из которых для симметричного тензора  $S_{ij}$  реально остается только шесть. Полное описание внутренних сил в произвольном твердом теле требует знания шести функций координат  $x, y, z$ .

## Глава 4.

### Теория упругости твердого тела.

#### 4.1. Упругие волны в твердом теле.

Будем считать кристалл однородной непрерывной средой, не обращая внимания на тот факт, что в действительности кристалл состоит из дискретных частиц – атомов. Данное приближение, называемое континуальным, обычно справедливо для упругих волн, длина которых превышает  $10^{-6}$  см и для частот, меньших  $10^{11}$  или  $10^{12}$  Гц. Основные идеи, от которых будем отталкиваться: используем закон Гука и второй закон Ньютона. Закон Гука гласит, что в упругом твердом теле деформация прямо пропорциональна напряжению. Закон справедлив в области малых деформаций. Когда деформации настолько велики, что закон Гука не выполняется.

Обозначим через  $e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}, e_{xy}, e_{yz}, e_{zx}$  компоненты тензора деформаций, будем рассматривать только бесконечно малые деформации.

Внутри недеформированного твердого тела поместим три ортогональные оси, определяющиеся единичными векторами  $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ . Предположим, что в результате малой однородной деформации (при однородной деформации все элементарные ячейки кристалла деформируются одинаково) данная тройка векторов изменила свою ориентацию, а каждый из векторов – свою длину. Новую тройку векторов обозначим через  $x', y', z'$ .

Новые векторы связаны со старыми соотношениями

$$\begin{aligned} x' &= (1 + \varepsilon_{xx})\hat{x} + \varepsilon_{xy}\hat{y} + \varepsilon_{xz}\hat{z} \\ y' &= \varepsilon_{yx}\hat{x} + (1 + \varepsilon_{yy})\hat{y} + \varepsilon_{yz}\hat{z} \\ z' &= \varepsilon_{zx}\hat{x} + \varepsilon_{zy}\hat{y} + (1 + \varepsilon_{zz})\hat{z} \end{aligned} \quad (4.1)$$

Коэффициенты  $\varepsilon_{ij}$  в (4.1) характеризуют деформацию; они безразмерны и их величина при малых деформациях много меньше единицы. Векторы  $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$  имеют единичную длину, но новые векторы  $x', y', z'$  не обязательно должны иметь единичную длину. С точностью до первого порядка величины  $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}$  представляют соответственно относительные изменения длины векторов  $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ .

Выражение для вектора  $\vec{R}(\vec{r})$  смещения можно записать в более общем виде:

$$\vec{R}(\vec{r}) = u(\vec{r})\hat{x} + v(\vec{r})\hat{y} + w(\vec{r})\hat{z} \quad (4.2)$$

В случае неоднородной деформации величины  $u, v, w$  должны обозначать локальные деформации. Выбираем начало вектора  $\vec{r}$  в рассматриваемой области, и используем разложение  $\vec{R}$  в ряд Тейлора ( $\vec{R}(0) = 0$ ), получаем:

$$x\varepsilon_{xx} = x\frac{\partial u}{\partial x}, \quad y\varepsilon_{yx} = y\frac{\partial u}{\partial y} \quad \text{и т.д.} \quad (4.3)$$

Производные в (4.3) не зависят от начала, выбранного для  $\vec{R}$ .

Определим компоненты деформаций  $e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}$ , используя (4.3), посредством соотношений

$$e_{xx} \equiv \varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}, \quad e_{yy} \equiv \varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y}, \quad e_{zz} \equiv \varepsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z} \quad (4.4)$$

Остальные компоненты тензора деформации  $e_{xy}, e_{yz}, e_{zx}$  можно определить как изменения углов между осями: используя (4.1), можно записать:

$$\begin{aligned}
e_{xy} &\equiv x' \times y' \approx \varepsilon_{yx} + \varepsilon_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \\
e_{yz} &\equiv y' \times z' \approx \varepsilon_{zy} + \varepsilon_{yz} = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \\
e_{zx} &\equiv z' \times x' \approx \varepsilon_{zx} + \varepsilon_{xz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial v}{\partial x}
\end{aligned} \tag{4.5}$$

Можно заменить знаки приближительного равенства знаками равенства, если пренебречь членами порядка  $\varepsilon^2$ . Шесть коэффициентов  $e_{ij} (= e_{ji})$  полностью определяют деформацию. Определенные таким образом коэффициенты деформации безразмерны.

#### 4.1.1. Компоненты напряжений.

Силу, действующую на единичную площадку в твердом теле, называют напряжением.

Имеется 9 компонент напряжения  $X_x, X_y, X_z, Y_x, Y_y, Y_z, Z_x, Z_y, Z_z$ . Большие буквы указывают ось координат, вдоль которой направлено действие силы, а индексы указывают ось координат, вдоль которой направлена нормаль к плоскости, к которой приложена сила.

Компонента напряжения  $X_x$  есть сила, приложенная в направлении оси  $X$  к единичной площадке на плоскости, нормаль к которой направлена по оси  $X$ . Компонента напряжения  $X_y$  есть сила, приложенная в направлении оси  $X$  к единичной площадке на плоскости, нормаль к которой направлена по оси  $y$ .

Рассмотрим силы, действующие на элементарный куб. Из условия, что угловое ускорение отсутствует, следует, что полный момент должен быть равен 0, следовательно:

$$Y_z = Z_y, Z_x = X_z, X_y = Y_x \tag{4.6}$$

Итак, в качестве независимых компонент напряжения останутся 6 компонент:  $X_x, Y_y, Y_z, Z_x, X_y, Z_z$ .

#### 4.1.2. Постоянные упругой податливости и упругой жесткости.

Закон Гука утверждает, что если деформации достаточно малы, то они пропорциональны напряжениям, т.е. компоненты деформаций являются линейными функциями компонент напряжений:

$$\begin{aligned}
 e_{xx} &= S_{11} X_x + S_{12} Y_y + S_{13} Z_z + S_{14} Y_z + S_{15} Z_x + S_{16} X_y \\
 e_{yy} &= S_{21} X_x + S_{22} Y_y + S_{23} Z_z + S_{24} Y_z + S_{25} Z_x + S_{26} X_y \\
 e_{zz} &= S_{31} X_x + S_{32} Y_y + S_{33} Z_z + S_{34} Y_z + S_{35} Z_x + S_{36} X_y \\
 e_{yz} &= S_{41} X_x + S_{42} Y_y + S_{43} Z_z + S_{44} Y_z + S_{45} Z_x + S_{46} X_y \\
 e_{zx} &= S_{51} X_x + S_{52} Y_y + S_{53} Z_z + S_{54} Y_z + S_{55} Z_x + S_{56} X_y \\
 e_{xy} &= S_{61} X_x + S_{62} Y_y + S_{63} Z_z + S_{64} Y_z + S_{65} Z_x + S_{66} X_y
 \end{aligned} \tag{4.7}$$

С другой стороны, компоненты напряжений являются линейными функциями компонент деформаций:

$$\begin{aligned}
 X_x &= C_{11} e_{xx} + C_{12} e_{yy} + C_{13} e_{zz} + C_{14} e_{yz} + C_{15} e_{zx} + C_{16} e_{xy} \\
 Y_y &= C_{21} e_{xx} + C_{22} e_{yy} + C_{23} e_{zz} + C_{24} e_{yz} + C_{25} e_{zx} + C_{26} e_{xy} \\
 Z_z &= C_{31} e_{xx} + C_{32} e_{yy} + C_{33} e_{zz} + C_{34} e_{yz} + C_{35} e_{zx} + C_{36} e_{xy} \\
 Y_z &= C_{41} e_{xx} + C_{42} e_{yy} + C_{43} e_{zz} + C_{44} e_{yz} + C_{45} e_{zx} + C_{46} e_{xy} \\
 Z_x &= C_{51} e_{xx} + C_{52} e_{yy} + C_{53} e_{zz} + C_{54} e_{yz} + C_{55} e_{zx} + C_{56} e_{xy} \\
 X_y &= C_{61} e_{xx} + C_{62} e_{yy} + C_{63} e_{zz} + C_{64} e_{yz} + C_{65} e_{zx} + C_{66} e_{xy}
 \end{aligned} \tag{4.8}$$

Величины  $S_{11}, S_{12}, \dots$  называются постоянными упругой податливости, или упругими постоянными; величины  $C_{11}, C_{12}, \dots$  называются постоянными упругой жесткости, или модулями упругости. В общем случае число постоянных  $S_{ij}$  и  $C_{ij}$  равно 36.

### 4.1.3. Плотность упругой энергии.

Плотность упругой энергии  $U$  в приближении закона Гука является квадратичной функцией деформаций.

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} e_i e_j \quad (4.9)$$

где индексы от 1 до 6 определяются как:

$$1 \equiv xx; 2 \equiv yy; 3 \equiv zz; 4 \equiv yz; 5 \equiv zx; 6 \equiv xy$$

Компоненты напряжений можно найти из производных упругой энергии по соответствующей компоненте деформаций, что следует из определения потенциальной энергии. Рассмотрим напряжение  $X_x$ , приложенное к одной из граней единичного куба таким образом, что противоположная грань остается неподвижной. Тогда

$$X_x = \frac{\partial U}{\partial e_{xx}} = C_{11} e_1 + \frac{1}{2} \sum_{i=2}^6 (C_{1i} + C_{i1}) e_i \quad (4.10)$$

Заметим, что в соотношения (4.10), которые связывают напряжения и деформации, входит только комбинация  $1/2(\tilde{C}_{ij} + \tilde{C}_{ji})$

Из этого следует, что постоянные упругой жесткости симметричны относительно перестановки индексов:

$$C_{ij} = \frac{1}{2} (C_{ij} + C_{ji}) = C_{ji} \quad (4.11)$$

В результате из 36 постоянных упругой жесткости остается лишь 21.

### 4.1.4. Постоянные упругой жесткости кубических кристаллов.

Число независимых постоянных упругой жесткости может быть уменьшено и дальше, если кристалл обладает теми или иными элементами симметрии. Покажем, что для кубических кристаллов остаются лишь три независимые постоянные.

Плотность упругой энергии кубического кристалла можно записать в виде

$$\omega = \frac{1}{2} C_{11} (e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + \frac{1}{2} C_{44} (e_{yz}^2 + e_{zx}^2 + e_{xy}^2) + C_{12} (e_{yy} e_{zz} + e_{zz} e_{xx} + e_{xx} e_{yy}) \quad (4.12)$$

Это выражение не содержит никаких других квадратичных членов, то есть в нем отсутствуют члены

$$(e_{xx} e_{xy} + \dots), (e_{yz} e_{zx} + \dots), (e_{xx} e_{yz} + \dots) \quad (4.13)$$

Кубические кристаллы имеют четыре поворотные оси симметрии третьего порядка. Эти оси совпадают с направлениями типа  $\langle 111 \rangle$ . Вращение на угол



$2\pi/3$  вокруг этих четырех осей приводит к следующим перестановкам осей  $x, y, z$  :

$$\begin{aligned} x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x, \quad -x \rightarrow z \rightarrow -y \rightarrow -x \\ x \rightarrow z \rightarrow -y \rightarrow x, \quad -x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow -x \end{aligned} \quad (4.14)$$

Вращение кубического кристалла вокруг оси 3 на угол  $2\pi/3$  приводит к перестановке осей:  $x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x$ , в зависимости от того, какую из осей выбрать за ось вращения. Если воспользоваться, например, первой из этих перестановок, то

$$e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2 \rightarrow e_{yy}^2 + e_{zz}^2 + e_{xx}^2$$

Аналогичные операции могут быть выполнены и для других членов выражения (4.12), заключенных в круглые скобки.

Таким образом, выражение (4.12) является инвариантным относительно рассмотренных операций. Но каждая из сумм в (4.13) является непарной в отношении одного и более индексов. Среди перестановок (4.14) может быть найдена такая, которой соответствует вращение, при котором будет изменяться знак сумм в (4.13), так как, например  $e_{xy} = -e_{x(-y)}$ . Таким образом, суммы в (4.13) не являются инвариантными относительно рассматриваемых операций.

Теперь остается только проверить, правильны ли числовые коэффициенты в (4.10). Используя (4.9), получаем:

$$\frac{\partial U}{\partial e_{xx}} = X_x = C_{11}e_{xx} + C_{12}(e_{yy} + e_{zz}) \quad (4.15)$$

Появление в (4.15) члена  $C_{11}e_{xx}$  согласуется с (4.8). При дальнейшем сравнении мы видим, что

$$C_{12} = C_{13}, C_{14} = C_{15} = C_{16} = 0 \quad (4.16)$$

Далее, из (4.12) получаем

$$\frac{\partial U}{\partial e_{xy}} = X_y = C_{44}e_{xy} \quad (4.17)$$

Сравнивая с (4.8), имеем

$$C_{61} = C_{62} = C_{63} = C_{64} = C_{65} = 0; C_{66} = C_{44} \quad (4.18)$$

Таким образом, из выражения (4.9) следует, что для кубических кристаллов набор постоянных упругой жесткости сводится к следующей матрице:

$$\begin{array}{ccccccc}
& e_{xx} & e_{yy} & e_{zz} & e_{yz} & e_{zx} & e_{xy} \\
X_x & C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\
Y_y & C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\
Z_z & C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\
Y_z & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\
Z_x & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\
X_y & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44}
\end{array} \quad (4.19)$$

#### 4.2. Упругие волны в кубических кристаллах.

Рассматривая силы, действующие на элемент объема в кристалле, мы можем получить уравнение движения для смещения в направлении оси  $X$  :

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \quad (4.20)$$

где  $\rho$  - плотность,  $u$  - смещение в направлении оси  $X$ . Аналогичные уравнения будут иметь место для осей  $y$  и  $Z$ .

На элемент объема  $\Delta x \Delta y \Delta z$  кубической формы действует напряжение  $-X_x(x)$  на грань  $x$  и  $X_x(x + \Delta x) \approx X_x(x) + \frac{\partial X_x}{\partial x} \Delta x$  на параллельную грань  $x + \Delta x$ . Результирующая сила равна  $\left( \frac{\partial X_x}{\partial x} \Delta x \right) \Delta y \Delta z$ .

Результирующая  $X$  - компонента силы, действующей на куб, равна

$$F_x = \left( \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \right) \Delta x \Delta y \Delta z$$

С другой стороны, сила равна массе куба, умноженной на  $X$  - компоненту ускорения. Масса равна  $\rho \Delta x \Delta y \Delta z$ , а ускорение  $\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$ .

Из соотношений (4.8) и (4.20) следует, что для кубического кристалла справедливо выражение

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial e_{xx}}{\partial x} + C_{12} \left( \frac{\partial e_{yy}}{\partial x} + \frac{\partial e_{zz}}{\partial x} \right) + C_{44} \left( \frac{\partial e_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial e_{zx}}{\partial z} \right) \quad (4.21)$$

Используя выражения (4.4) и (4.5) для компонент деформации, имеем

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + C_{44} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial z} \right) \quad (4.22a)$$

где  $u, v, w$  - компоненты вектора смещения  $\vec{R}$ . (см. выражение (4.2)).

Соответствующие уравнения движения для смещений  $v$  и  $w$  получаются непосредственно из (4.22a) круговой перестановкой:

$$\rho \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + C_{44} \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial y \partial z} \right) \quad (4.22б)$$

$$\rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} + C_{44} \left( \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial z} \right) \quad (4.22в)$$

Найдем решения этих уравнений для частного случая.

#### 4.2.1. Скорость продольных и поперечных волн в направлении $[100]$ .

Одним из решений уравнения (4.22a) будет служить продольная волна

$$u = u_0 \exp[ i(kx - \omega t) ], \quad (4.23)$$

где  $u$  - это  $X$  - компонента смещения частицы.

Волновой вектор и смещение частицы направлены вдоль ребра куба, совпадающего по направлению с осью  $X$ . Здесь  $k = 2\pi/\lambda$  - волновой вектор и  $\omega = 2\pi\nu$  - циклическая частота.

Подставляя (4.23) в (4.22a), получим:

$$\omega^2 \rho = C_{11} k^2 \quad (4.24)$$

следовательно, скорость распространения продольной волны в направлении  $[100]$  равна

$$v_{\parallel} = \nu \lambda = \omega / k = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \quad (4.25)$$

Другим решением будет служить поперечная волна или волна сдвига с волновым вектором, направленным вдоль ребра куба, совпадающего по направлению с осью  $X$ ; смещение частицы  $v$  происходит в направлении оси  $y$ :

$$v = v_0 \exp[i(kx - \omega t)] \quad (4.26)$$

Это второе решение дает после подстановки в (4.226) дисперсионное соотношение

$$\omega^2 \rho = C_{44} k^2,$$

из которого следует, что скорость поперечной волны  $\omega/k$  в направлении  $[100]$  равна

$$v_{\perp} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$$

Аналогичное выражение для скорости получается при движении частиц вдоль оси  $Z$ . Таким образом, для волнового вектора  $\vec{k}$ , параллельного направлению  $[100]$ , две независимые волны сдвига имеют равные скорости. Этот вывод несправедлив, если волновой вектор имеет произвольное направление в кристалле.

## Глава 5.

### Теплоемкость твердых тел.

#### 5.1. Тожественные частицы в квантовой механике. Бозоны.

#### Распределение Бозе-Эйнштейна. Фермионы. Распределение Ферми-Дирака.

Пусть имеется система практически не взаимодействующих тождественных частиц, каждая из которых может находиться в состояниях с энергиями  $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \dots$ . Состояния считаем невырожденными, то есть считаем, что каждому значению энергии соответствует только одно состояние. Если система находится в равновесном состоянии, то распределение частиц по энергиям характеризуется средними числами заполнения  $\langle n_1 \rangle, \langle n_2 \rangle, \dots$ , то есть средними числами частиц, находящихся в состояниях с соответствующими значениями энергии. При больших числах заполнения закон распределения для фермионов и бозонов оказывается разным. Введем воображаемое 6-мерное пространство с взаимно перпендикулярными осями  $x, y, z, p_x, p_y, p_z$ . Его называют фазовым  $\mu$  - пространством.

Разобьем его на ячейки порядка  $h^3$ . Тогда состояние частицы определяется указанием ячейки  $\mu$  - пространства, в которую “попадает” данная частица. Задача: найти наиболее вероятное распределение частиц по ячейкам  $\mu$  - пространства. Фермионы могут находиться в ячейках только поодиночке. Бозоны могут находиться в одной ячейке в любом количестве. Рассмотрим идеальный ферми-газ, то есть систему, состоящую из  $N$  фермионов, заключенных в сосуд с неизменяющимся объемом. Найдем число  $\Omega$  способов, которыми эти  $N$  фермионов могут быть размещены по  $Z$  ячейкам. Каждый

способ размещения представляет собой микросостояние системы частиц. Следовательно,  $\Omega$  есть не что иное, как статистический вес макросостояния системы. Пометим ячейки, занятые частицами, черными кружками, а незанятые ячейки – светлыми. Произведем все возможные перестановки черных и светлых кружков. Число таких перестановок равно  $Z!$ . Однако вследствие неразличимости тождественных частиц перестановки черных кружков не приводят к новому распределению. Таких перестановок  $N!$ . Перестановки светлых кружков также ничего не изменяют. Таких перестановок  $(Z - N)!$ . Следовательно, число физически различных распределений  $N$  фермионов по  $Z$  ячейкам равно

$$\Omega = \frac{Z!}{N!(Z-N)!}$$

Энергия  $\mathcal{E}$  частицы зависит от ее координат (если есть внешнее поле) и компонент импульса:  $\mathcal{E} = f(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$ . В 3-х мерном пространстве уравнение  $f(x, y, z) = \text{const}$  является уравнением некоторой поверхности. Аналогично, уравнение  $f(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = \text{const} = \mathcal{E}$  определяет гиперповерхность в  $\mu$  - пространстве, все точки которой соответствуют одной и той же энергии частицы.

Разобьем все  $\mu$  - пространство на тонкие энергетические слои. Будем считать  $i$ -м слой, ограниченный поверхностями

$$f(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = \text{const} = \mathcal{E}_i$$

И

$$f(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = \text{const} = \mathcal{E}_{i+1}$$

Тонким считается слой, для которого  $(\mathcal{E}_{i+1} - \mathcal{E}_i) \ll \mathcal{E}_i$ .

Пусть в пределы  $i$ -ого слоя попадает  $Z_i$  ячеек и  $N_i$  частиц. Тогда статистический вес подсистемы из  $N_i$  частиц

$$\Omega_i = \frac{Z_i!}{N_i!(Z_i - N_i)!} \quad (5.1)$$

Статистический вес системы равен произведению статистических весов подсистем:

$$\Omega = \prod_i \Omega_i = \prod_i \frac{Z_i!}{N_i!(Z_i - N_i)!}$$

В статистической физике предполагается, что все микросостояния равновероятны. Поэтому статистический вес пропорционален вероятности данного макросостояния.

Чтобы найти наиболее вероятное распределение частиц по ячейкам, нужно найти максимум выражения (5.1) при соблюдении условий

$$\sum_i N_i = N \quad \sum_i \varepsilon_i N_i = E \quad (5.2)$$

Вместо максимума статистического веса  $\Omega$  будем искать максимум энтропии  $S = k \ln \Omega$ , где  $k$  - постоянная Больцмана. С учетом (5.1), получаем

$$S = k \sum_i [\ln Z_i! - \ln N_i! - \ln(Z_i - N_i)!]. \quad (5.3)$$

Формула Стирлинга:  $\ln n! \approx n \ln n - n$ .

Преобразуем (5.3) по формуле Стирлинга:

$$S = k \sum_i [Z_i \ln Z_i - Z_i - N_i \ln N_i + N_i - (Z_i - N_i) \ln(Z_i - N_i) + (Z_i - N_i)] = -k \sum_i [N_i \ln N_i + (Z_i - N_i) \ln(Z_i - N_i)] + const, \quad (5.4)$$

где  $const = \sum_i Z_i \ln Z_i$

Ищем теперь максимум выражения (5.4) при условии постоянства полного числа частиц  $N$  и энергии  $E$  системы. Метод множителей Лагранжа: пусть требуется найти экстремум функции  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  на аргументы которой наложены условия  $\varphi_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = C_1, \varphi_2(x_1, x_2, \dots, x_n) = C_2, \dots$ , где  $C_1, C_2, \dots = const$ . Для этого приравниваем нулю частные производные по всем переменным  $x_i$  от функции  $F = f + \lambda_1 \varphi_1 + \lambda_2 \varphi_2 + \dots$ , считая неопределенные множители Лагранжа  $\lambda_1, \lambda_2, \dots$  постоянными. Решив получившуюся систему  $n$  уравнений, находим значения переменных  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , при которых достигается условный экстремум.

Образуем функцию

$$F = S + \alpha N - \beta E = -k \sum_i [N_i \ln N_i + (Z_i - N_i) \ln(Z_i - N_i)] + const + \alpha \sum_i N_i - \beta \sum_i \varepsilon_i N_i$$

( $\alpha - \beta$ ) - множители Лагранжа) и приравняем частные производные этой функции по переменным  $N_i$  нулю:

$$\begin{aligned}\frac{\partial F}{\partial N_i} &= -k[\ln N_i + N_i \frac{1}{N_i} - \ln(Z_i - N_i) - (Z_i - N_i) \frac{1}{Z_i - N_i}] + \alpha - \beta \varepsilon_i = \\ &= k \ln \frac{Z_i - N_i}{N_i} + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0\end{aligned}$$

Из полученных уравнений следует, что

$$\frac{1 - N_i / Z_i}{N_i / Z_i} = \frac{Z_i - N_i}{N_i} = \exp \frac{\beta \varepsilon_i - \alpha}{k} \quad (5.5)$$

Здесь  $N_i / Z_i$  есть среднее число частиц  $\langle n_i \rangle$ , приходящихся на одну ячейку, т.е. на одно квантовое состояние.

Решив уравнение (5.5) относительно величин  $\langle n_i \rangle = N_i / Z_i$ , придем к формуле

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{\exp[(\beta \varepsilon_i - \alpha) / k]} \quad (5.6)$$

Значение  $\beta$  можно найти, используя то, что равенство всех частных производных по  $N_i$  функции  $F$  равносильно равенству нулю дифференциала этой функции

$$dF = dS - \beta dE = 0 \quad (5.7)$$

( $dN=0$ , так как число частиц  $N$  постоянно).

Предположим, что система получает обратимо количество теплоты  $dQ$ , в результате чего энтропия системы получает приращение  $dS = dQ/T$ . Поскольку объем системы остается постоянным, работа в ходе получения теплоты не совершается; следовательно,  $dQ = dE$ . Соответственно,

$$dS = \frac{1}{T} dE \quad (5.8)$$

Из (5.7), (5.8) следует, что  $\beta = 1/T$ . Подставив в (5.6) найденное  $\beta$  и представив множитель  $\alpha$  в виде  $\mu/T$ , получим распределение Ферми-Дирака:

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{\exp[(\varepsilon_i - \mu) / kT] + 1} \quad (5.9)$$

Параметр распределения  $\mu$  называется химическим потенциалом. Он является функцией макроскопических параметров состояния ферми-газа, в частности температуры. Энергия частицы определяется с точностью до

произвольной аддитивной постоянной. До той же постоянной определяется и  $\mu$  (иначе числа заполнения зависели бы от выбора данной постоянной, т.е. от нашего произвола). Обычно аддитивную постоянную выбирают так, чтобы  $\varepsilon_1 = 0$ . При  $T=0$   $\mu \geq 0$ . В противном случае экспонента в знаменателе (5.9) обращалась бы в  $\infty$ , а числа заполнения в 0.

Перейдем к выводу закона распределения для идеального Бозе-газа. Вначале решим вспомогательную задачу. Возьмем  $N$  неразличимых объектов, помещённых в некоторый длинный ящик. Разделим этот ящик с помощью  $Z - 1$  перегородок на  $Z$  ячеек и найдем число способов, которыми объекты могут быть размещены по ячейкам, независимо от числа объектов в каждой ячейке. Произведем все возможные перестановки  $N + Z - 1$  элементов системы, состоящей из объектов и перегородок. Число таких перестановок равно  $(N + Z - 1)!$ . Однако вследствие неразличимости объектов их перестановки не приводят к новому распределению. Таких перестановок  $N!$ . Перестановки перегородок также ничего не меняют. Таких перестановок  $(Z - 1)!$  Следовательно

$$\Omega = \frac{(N+Z-1)!}{N!(Z-1)!}$$

Таким же будет число способов, которыми  $N$  бозонов могут быть распределены по  $Z$  состояниям. Как и ранее, разделим  $\mu$ -пространство на тонкие энергетические слои, в каждом из которых содержится  $N_i$  частиц и  $Z_i$  состояний. Тогда энтропия Бозе-газа равна

$$S = k \ln \prod_i \frac{(N_i + Z_i - 1)!}{N_i!(Z_i - 1)!}$$

Продельвая выкладки, как и ранее, в итоге получим (смотри как получаются формулы (5.5),(5.9))

$$\frac{N_i + Z_i - 1}{N_i} = \frac{\langle n_i \rangle + 1 - 1/Z_i}{\langle n_i \rangle} = \exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right)$$

Напомним  $\beta = 1/T$ ;  $\alpha = \mu/T$ , а число состояний бозонов  $Z_i \gg 1$  и слагаемым  $-1/Z_i$  в числителе можно пренебречь. Разрешив получившееся в результате равенство относительно  $\langle n_i \rangle$ , получим распределение Бозе-Эйнштейна.

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{\exp[(\varepsilon_i - \mu)/kT] - 1}, \quad (5.10)$$



$\mu$  не может быть положительным, потому что при  $\mu > 0$  некоторые из чисел заполнения оказались бы отрицательными, что невозможно.

При малых (по сравнению с единицей) числах заполнения экспонента в знаменателе формул (5.9), (5.10) много больше единицы. Поэтому единицей в знаменателе можно пренебречь, в результате чего (5.9), (5.10) переходят в

$$\langle n_i \rangle = \exp[-(\varepsilon_i - \mu)/kT] = A \exp(-\varepsilon_i/kT)$$

$A = \exp(\mu/kT)$ . То есть при малых числах заполнения два распределения переходят в распределение Больцмана.

При выводе (5.9), (5.10) мы предполагали полное число частиц  $N$  наперед заданным и постоянным. В случае, если число частиц непостоянно, условие  $\sum N_i = N$  не имеет места. Поэтому в формуле, аналогичной (5.5), отсутствует слагаемое  $\alpha \sum N_i$ . Таким образом, химический потенциал  $\mu$  Бозе-газа с переменным числом частиц равен 0, вследствие чего распределение (5.10) имеет вид

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{\exp(\varepsilon_i/kT) - 1} \quad (5.11)$$

## 5.2. Энергия фотонов. Формула Планка.

При обычных (не лазерных) интенсивностях световые волны не возмущают друг друга. Это означает, что фотоны, которые можно сопоставить этим волнам, не взаимодействуют между собой. Поэтому излучение, находящееся в равновесии со стенками полости, в которой оно заключено, можно представить как идеальный фотонный газ.

Спин фотона равен единице. Следовательно, фотоны являются бозонами. Стенки полости непрерывно излучают и поглощают бозоны. Поэтому число фотонов не является наперед заданным. Из непостоянства числа фотонов вытекает, что их распределение по состояниям описывается формулой

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_i/kT) - 1} \quad (5.12)$$

Исходя из этого, попытаемся получить формулу Планка, т.е. вычислить энергию излучения, отнесенную к единице объема полости и к единичному интервалу частот. Энергия фотона не зависит от координат и направления его движения. В этом случае энергия частицы определяется только модулем ее импульса:  $\varepsilon = f(p)$ . Поэтому изоэнергетическая поверхность представляет собой сферу радиуса  $p$ . Отсюда следует, что объем  $\Delta\tau$  тонкого энергетического слоя равен объему шарового слоя радиуса  $p$  и толщины  $\Delta p$ , умноженному на объем сосуда, в котором находится газ:

$$\Delta\tau = 4\pi p^2 \Delta p V \quad (5.13)$$

Поясним формулу (5.13) следующим примером. Пусть в обычном трехмерном пространстве имеется обычный газ, заключенный в сосуд с плоскими параллельными стенками, отстоящими друг от друга на расстояние  $l$ . Предположим, что потенциальная энергия молекул газа зависит только от расстояния  $r$  от перпендикулярной к стенкам оси, которую мы обозначим буквой  $\zeta$ . Тогда потенциальная энергия молекулы будет одинакова во всех точках цилиндрической поверхности радиуса  $r$  и длины  $l$ . Уравнение изоэнергетической поверхности имеет вид  $\xi^2 + \eta^2 = r^2$ , а объем тонкого энергетического слоя  $\Delta\tau = 2\pi r l \Delta r$ .

От координаты  $\zeta$  энергия не зависит. Поэтому в  $\Delta\tau$  вошла множителем вся область изменения координаты  $\zeta$ . В рассмотренном нами примере  $\zeta$  играет роль координат частицы  $x, y, z$ , а  $\eta$  - роль компонент импульса  $p_x, p_y, p_z$ . Поскольку в рассматриваемой нами задаче энергия частицы не зависит от координат  $x, y, z$ , в  $\Delta\tau$  вошла множителем вся область изменения координат, т.е. объем  $V$  (см. (5.13)).

Найдем число состояний  $Z_i$  фотона в  $i$ -м тонком энергетическом слое объема  $\Delta\tau_i = 4\pi p_i^2 \Delta p_i V$ . Объем ячейки в  $\mu$ -пространстве равен  $h^3$ . Поэтому число ячеек равно  $\Delta\tau_i / h^3$ . В каждой ячейке «помещается» два состояния фотона, отличающихся направлением поляризации. Следовательно,

$$Z_i = 2 \frac{\Delta\tau_i}{h^3} = V 8\pi \frac{p_i^2 \Delta p_i}{8\pi^3 \hbar^3} = V \frac{p_i^2 \Delta p_i}{\pi^2 \hbar^3}. \quad (5.14)$$

Импульс фотона  $p = \hbar\omega/c$ . Соответственно  $p^2 \Delta p = \hbar^3 \omega^2 \Delta\omega / c^3$ . Подстановка этого выражения в (5.14) дает, что

$$Z_i = V \frac{\omega_i^2 \Delta\omega_i}{\pi^2 c^3}. \quad (5.15)$$

Умножив  $Z_i$  на среднее число заполнения  $\langle n_i \rangle$ , найдем число фотонов, частоты которых заключены в интервале  $\Delta\omega_i$ , а умножив это число на энергию фотона  $\varepsilon_i = \hbar\omega_i$ , получим энергию фотонов

$$\Delta E_i = Z_i \langle n_i \rangle \hbar\omega_i.$$

Подстановка выражений (5.12) и (5.15) приводит к формуле

$$\Delta E_i = V \frac{\hbar\omega_i^3 \Delta\omega_i}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp(\hbar\omega_i / kT) - 1} \quad (5.16)$$

Наконец, разделив  $\Delta E_i$  на  $V$  и на  $\Delta\omega_i$ , найдем плотность энергии электромагнитного излучения, отнесенную к единичному интервалу частот:

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp(\hbar \omega / kT) - 1}$$

### 5.3. Энергия фононов в кристалле. Теплоемкость кристаллической решетки.

Согласно классическим представлениям кристалл, состоящий из  $N$  атомов, является системой с  $3N$  колебательными степенями свободы, на каждую из которых приходится в среднем энергия  $kT$  ( $kT/2$  в виде кинетической и  $kT/2$  в виде потенциальной энергии). Из этих представлений вытекает закон Дюлонга-Пти, который утверждает, что молярная теплоемкость всех химически простых тел в кристаллическом состоянии одинакова и равна  $3R$ . Этот закон выполняется приближенно только при сравнительно высоких температурах. При низких температурах теплоемкость кристаллов убывает, стремясь к нулю при приближении к 0 К.

В 1907 г. Эйнштейн создал теорию теплоемкости кристаллов, в которой он учел тот факт, что энергия гармонического осциллятора квантуется, т.е. может принимать только дискретные значения

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (5.17)$$

Предположив, что распределение осцилляторов по состояниям с различной энергией подчиняется закону Больцмана, Эйнштейн вычислил среднее значение энергии (5.17). Умножение этого значения на число осцилляторов  $3N$  привело к формуле, которая давала качественно правильный ход теплоемкости при низких температурах. Однако согласно формуле Эйнштейна теплоемкость изменялась вблизи 0 К по экспоненциальному закону, в то время как согласно экспериментальным данным теплоемкость вблизи абсолютного нуля изменяется по закону  $T^3$ .

Количественного согласия с опытом удалось достигнуть Дебаю в 1912 г. Дебай учел, что колебания атомов в кристаллической решетке не являются независимыми. Смещение одного из атомов из положения равновесия влечет за собой смещения других соседних с ним атомов. Таким образом, кристалл представляет собой систему  $N$  упруго связанных друг с другом атомов, обладающую  $3N$  степенями свободы. Колебания такой системы имеют характер стоячих волн с дискретными частотами  $\omega_i$ . Можно показать, что в кристалле, состоящем из  $N$  частиц, существует  $3N$  типов простейших колебаний, называемых нормальными колебаниями или модами. В кристалле могут существовать одновременно все возможные нормальные колебания, причем каждое совершается так, как если бы остальных не было вовсе. Согласно (5.12) энергия  $i$ -го нормального колебания может иметь значения

$$E_i = (n_i + 1/2)\hbar\omega_i \quad (n_i = 0, 1, 2, \dots) \quad (5.18)$$

Энергию кристалла можно представить как сумму энергий нормальных колебаний:

$$E = \sum_{i=1}^{3N} (n_i + 1/2) \hbar \omega_i = E_0 + \sum_{i=1}^{3N} n_i \hbar \omega_i, \quad (5.19)$$

где  $E_0 = (1/2) \sum_{i=1}^{3N} \hbar \omega_i$  - энергия нулевых колебаний решетки.

Из (5.19) следует, что за вычетом энергии нулевых колебаний энергия нормального колебания частоты  $\omega_i$  складывается из порций

$$\varepsilon_i = \hbar \omega_i, \quad (5.20)$$

которые можно назвать квантами звука. Это дает основание сопоставить нормальному колебанию квазичастицу, называемую фононом. Не следует понимать термин «частица» буквально. Фонон представляет собой возбужденное состояние, распределенное по всему кристаллу. В то время как квантом света является фотон, квантом звука является фонон.

Многие процессы в кристаллах протекают так, как если бы фонон обладал импульсом  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ , где  $\vec{k}$  - волновой вектор. Модуль импульса

$$p = \hbar k = \hbar \omega / v \quad (5.21)$$

Здесь  $k$  - волновое число, соответствующее нормальному колебанию,  $v$  - скорость упругих волн в кристалле.

Фонон во многих отношениях ведет себя так, как если бы он был частицей с энергией (5.20) и импульсом (5.21). Однако в отличие от обычных частиц фонон не может возникнуть в вакууме – для своего возникновения и существования фонон нуждается в некоторой среде. Подобного рода частицы называются квазичастицами.

Импульс фонона обладает своеобразными свойствами. При взаимодействии фононов друг с другом их импульс может дискретными порциями передаваться кристаллической решетке и, следовательно, не сохраняется. В связи с этим величину (5.21) в случае фононов называют не импульсом, а квазиимпульсом.

Из (5.19) вытекает, что в кристалле может одновременно возбуждаться неограниченное число одинаковых фононов. Следовательно, принцип Паули на фононы не распространяется, и они являются бозонами.

Таким образом, колебания кристаллической решетки можно представить как фононный газ, заключенный в пределах образца кристалла, подобно тому, как электромагнитное излучение можно представить как фотонный газ, заполняющий полость. Формально оба представления весьма схожи – и фотоны, и фононы подчиняются одной и той же статистике. Однако между фотонами и фононами имеется существенное различие: в то время как фотоны являются истинными частицами, фононы являются квазичастицами.

Комбинационное рассеяние света кристаллами можно трактовать как процесс взаимодействия фотона с фононами. Фотон, пролетающий через

кристаллическую решетку, может возбудить в ней фотон. На это фотон израсходует часть своей энергии, вследствие чего его частота уменьшится – возникает красный спутник. Если в кристалле уже был возбужден фотон, пролетающий фотон может поглотить его, увеличив за этот счет свою энергию, - возникает фиолетовый спутник.

Применив к фононному газу распределение Бозе-Эйнштейна, можно получить выражение для энергии колебаний кристаллической решетки, а следовательно, и для теплоемкости кристаллов. Число фононов непостоянно (они могут возникать и исчезать). Поэтому надо взять распределение Бозе-Эйнштейна в виде

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_i / kT) - 1}.$$

Вычислим энергию кристалла. В твердой среде вдоль некоторого направления могут распространяться три разные волны с одним и тем же значением  $\omega$ , отличающиеся направлением поляризации: одна продольная и две поперечные с взаимно перпендикулярными направлениями колебаний. Поэтому в формуле

$$Z_i = 2 \frac{\Delta\tau_i}{h^3} = 8\pi V \frac{p_i^2 \Delta p_i}{8\pi^3 \hbar^3} = \frac{p_i^2 \Delta p_i}{\pi^2 \hbar^3} V$$

множитель 2 нужно заменить множителем 3 (мы считаем скорость продольных и поперечных волн одинаковой). В результате число состояний в энергетическом слое толщины  $\Delta p_i$  окажется равным

$$Z_i = 3 \frac{\Delta\tau_i}{h^3} = V \frac{3p_i^2 \Delta p_i}{2\pi^2 \hbar^3}. \quad (5.22)$$

Из (5.22) вытекает, что  $p_i^2 \Delta p_i = \hbar^3 \omega_i^2 \Delta \omega_i / v^3$ . Следовательно,

$$Z_i = V \frac{3\omega_i^2 \Delta \omega_i}{2\pi^2 v^3} \quad (5.23)$$

Умножив  $Z_i$  на среднее число заполнения состояний  $\langle n_i \rangle$  и на энергию фонона  $\hbar\omega_i$ , найдем ту часть энергии (за вычетом энергии нулевых колебаний), которая соответствует интервалу частот  $\Delta\omega_i$ :

$$\Delta E_i = Z_i \langle n_i \rangle \hbar\omega_i = V \frac{3\hbar\omega_i^3 \Delta\omega_i}{2\pi^2 v^3} \frac{1}{\exp(\hbar\omega_i / kT) - 1}. \quad (5.24)$$

Суммирование выражения (5.24) по индексу  $i$  даст энергию кристалла (за вычетом нулевой энергии). Заменяв суммирование интегрированием, представим выражение для энергии в виде:

$$E = E_0 + V \frac{3\hbar}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_m} \frac{\omega^3 d\omega}{\exp(\hbar\omega / kT) - 1}. \quad (5.25)$$

Здесь  $\omega_m$  - наибольшая частота нормальных колебаний решетки, которую можно оценить, исходя из следующих соображений. Длина волны, возбужденной тепловыми колебаниями в кристалле, ограничена снизу значением  $\lambda_{\min} \approx 2d$ , где  $d$  - расстояние между соседними атомами в решетке. Волны меньшей длины не имеют физического смысла. Отсюда максимальная частота возможных стоячих волн

$$\omega_m = \frac{2\pi\nu}{\lambda_{\min}} \approx \frac{2\pi\nu}{2d} = \frac{\pi\nu}{d}.$$

Если атомы расположены в узлах кубической кристаллической решетки, то  $d^3 \approx 1/n$ , где  $n$  - число атомов в единице объема. Следовательно,

$$\omega_m \approx \pi\nu^3\sqrt{n}. \quad (5.26)$$

Строгий расчет приводит к значению

$$\omega_m = \sqrt[3]{6\pi^2 n} \nu, \quad (5.27)$$

которое на 24% больше, чем (5.25).

Энергия (5.24) пропорциональна объему кристалла  $V$ . Поэтому, разделив (5.25) на  $V$ , получим энергию единицы объема кристалла. Продифференцировав полученное выражение по температуре, найдем теплоемкость  $C$  единицы объема вещества:

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3\hbar}{2\pi^2\nu^3} \int_0^{\omega_m} \frac{(\hbar\omega/kT) \exp(\hbar\omega/kT)}{[\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^2} \omega^3 d\omega$$

Заменим в соответствии с (5.27), через  $\omega_m^3/6\pi^2 n$  и введем переменную  $x = \hbar\omega/kT$ . Тогда выражение для теплоемкости примет вид:

$$C = 9nk \frac{T^3}{(\hbar\omega_m/k)^3} \int_0^{x_m} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2}, \quad (5.28)$$

где  $x_m = \hbar\omega_m/kT$ .

Величину  $\theta$ , определяемую условием  $\hbar\omega_m = k\theta$ , называют характеристической температурой Дебая. По определению,

$$\theta = \frac{\hbar\omega_m}{k}. \quad (5.29)$$

Температура Дебая указывает для каждого вещества ту область, где становится существенным квантование энергии колебаний.

С учетом (5.29) формулу (5.28) можно написать следующим образом:

$$C = 9nk \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2} \quad (5.30)$$

При  $T \ll \theta$  верхний предел интеграла будет очень большим, так что его можно положить приближенно равным бесконечности. Тогда интеграл будет представлять собой некоторое число, и теплоемкость  $C$  окажется пропорциональной кубу температуры:  $C \sim T^3$ . Эта приближенная зависимость известна как закон  $T^3$  Дебая. При достаточно низких температурах этот закон выполняется во многих случаях очень хорошо.

При  $T \gg \theta$ , т.е. при  $\hbar\omega_m/kT \ll 1$ , формулу (5.24) можно упростить, положив  $\exp(\hbar\omega/kT) \approx 1 + \hbar\omega/kT$ .

Тогда для энергии получается выражение

$$E = E_0 + V \frac{3\hbar}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_m} \frac{m kT}{\hbar} \omega^2 d\omega = E_0 + V \frac{kT}{2\pi^2} \left(\frac{\omega_m}{v}\right)^3 = 3nkTV$$

Отсюда  $C = 3nkV$ . Если в качестве  $V$  взять объем моля, то произведение  $Vn$  будет равно постоянной Авогадро  $N_A$ , а  $N_A k$  есть универсальная газовая постоянная  $R$ . Следовательно,  $C_i = 3R$ . Мы пришли к закону Дюлонга и Пти.

Данные для теплоемкости алюминия ( $\theta = 396\text{K}$ ) и меди ( $\theta = 309\text{K}$ ):  $C_\infty$  - классическое значение теплоемкости, получающееся из квантовых формул при  $T \rightarrow \infty$ . Формула Дебая хорошо передает ход теплоемкости с температурой лишь для тел с простыми кристаллическими решетками, т.е. для химических элементов и некоторых простых соединений. К телам с более сложной структурой формула Дебая неприменима.

## Глава 6.

### Энергия и температура Ферми в металлах.

Свободные электроны в металлах ведут себя подобно молекулам идеального газа. Поэтому их называют электронным газом.

Энергия частицы, находящейся в одномерной потенциальной яме, квантуется. Аналогичный результат получается и для свободных электронов в металле. Металлический образец представляет собой для электронов трехмерную потенциальную яму. Решение уравнение Шредингера для частицы, находящейся в такой яме, дает, что энергия частицы может иметь только дискретные значения.

Электроны являются фермионами (их спин равен  $1/2$ ); поэтому распределение электронов по энергетическим уровням описывается функцией

Ферми-Дирака. При выводе данного закона распределения мы считали уровни энергии невырожденными, т.е. не учитывали возможности того, что данной энергии могут соответствовать несколько различных квантовых состояний частицы. Электроны обладают одной и той же энергией в двух состояниях, отличающихся ориентацией спина. В связи с этим среднее число электронов, находящихся на уровне энергии  $\varepsilon_i$ , определяется выражением:

$$\langle n_i \rangle = \frac{2}{\exp[(\varepsilon_i - \varepsilon_F) / kT] + 1}. \quad (6.1)$$

Имеющий размерность энергии параметр  $\mu$  в формуле Ферми-Дирака часто обозначают через  $\varepsilon_F$  и называют уровнем Ферми или энергией Ферми. В формуле (6.1) мы воспользовались этим обозначением. Отметим, что  $\varepsilon_F > 0$ , иначе некоторые числа заполнения оказались бы при  $T = 0\text{К}$  отрицательными. При абсолютном нуле электроны располагаются попарно на самых низких доступных для них уровнях. В соответствии с этим зависимость  $\langle n_i \rangle$  от  $\varepsilon_i$  имеет вид, который вытекает и из формулы (6.1), при  $T = 0\text{К}$ .

$$\begin{aligned} \langle n_i \rangle &= 2, \text{ если } \varepsilon_i < \varepsilon_F, \\ \langle n_i \rangle &= 0, \text{ если } \varepsilon_i > \varepsilon_F. \end{aligned}$$

Таким образом, при абсолютном нуле уровень Ферми  $\varepsilon_F$  совпадает с верхним заполненным электронами уровнем  $\varepsilon_{\max}$ . Независимо от значения температуры, при  $\varepsilon_i = \varepsilon_F$  среднее число заполнения  $\langle n_i \rangle$  равно единице.

Найдем выражение для уровня Ферми. Каждой ячейке  $\mu$ -пространства соответствуют два состояния электрона, отличающиеся направлением спина. Поэтому, как и в случае фотонов, число состояний в тонком энергетическом слое объема  $\Delta \tau_i$  определяется формулой

$$Z_i = 2 \frac{\Delta \tau_i}{h^3} = V \frac{p_i^2 \Delta p_i}{\pi^2 \hbar^3} \quad (6.2)$$

Импульс электрона связан с его энергией соотношением  $\varepsilon_i = p_i^2 / 2m$ . Отсюда  $p_i = (2m\varepsilon_i)^{1/2}$ , а  $p_i \Delta p_i = m \Delta \varepsilon_i$ . Перемножив эти выражения, найдем, что  $p_i^2 \Delta p_i = m(2m\varepsilon_i)^{1/2} \Delta \varepsilon_i$ . Произведя в (6.2) такую замену, получим

$$Z_i = V \frac{m(2m\varepsilon_i)^{1/2} \Delta \varepsilon_i}{\pi^2 \hbar^3} = V \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \varepsilon_i^{1/2} \Delta \varepsilon_i \quad (6.3)$$

Введя обозначим



$$A = V \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3}, \quad (6.4)$$

представим формулу (6.3) в виде

$$Z_i = A \varepsilon_i^{1/2} \Delta \varepsilon_i. \quad (6.5)$$

При абсолютном нуле заполнены  $N$  нижних состояний, где  $N$  - число электронов в данном образце металла. Следовательно, сумма чисел  $Z_i$ , соответствующих энергиям от 0 до  $\varepsilon_{\max}$ , должна быть равна  $N$ :

$$N = \sum_i Z_i = A \sum_0^{\varepsilon_F} \varepsilon_i^{1/2} \Delta \varepsilon_i \quad (6.6)$$

(мы учли, что при абсолютном нуле  $\varepsilon_{\max} = \varepsilon_F$ ). Приняв во внимание, что  $\Delta \varepsilon_i \ll \varepsilon_i$ , можно в формуле (6.6) заменить суммирование интегрированием. Тогда

$$N = A \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{2}{3} A \varepsilon_F^{3/2}. \quad (6.7)$$

Подстановка выражения (6.4) для  $A$  дает, что

$$N = \frac{2}{3} V \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \varepsilon_F^{3/2}.$$

Отсюда с учетом того, что  $N/V = n$  есть концентрация свободных электронов, т.е. их число в единице объема металла, получается для уровня Ферми при абсолютном нуле формула

$$\varepsilon_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (6.8)$$

Оценим значение  $\varepsilon_F(0)$ . Концентрация свободных электронов в металлах лежит в пределах от  $10^{28}$  до  $10^{29} \text{ м}^{-3}$

Взяв для  $n$  среднее значение  $5 \times 10^{28} \text{ м}^{-3}$ , получим

$$\varepsilon_F(0) = 5 \text{ эВ} \quad (6.9)$$

Величина

$$T_F = \varepsilon_F(0) / k \quad (6.10)$$

называется температурой Ферми. Для  $\varepsilon_F(0) = 5 \text{ эВ}$  температура Ферми равна примерно  $60000 \text{ К}$ , т.е. в 200 раз превышает комнатную температуру.

Теперь можно найти среднюю энергию электронов при абсолютном нуле. Для этого нужно умножить число состояний  $Z_i$  на энергию  $\varepsilon_i$  и просуммировать произведения по соответствующим значениям индекса  $i$ .

В результате получится суммарная энергия  $E$  свободных электронов, заключенных в объеме  $V$ :

$$E = \sum_i Z_i \varepsilon_i = A \sum_0^{\varepsilon_F} \varepsilon_i^{3/2} \Delta \varepsilon_i.$$

Замена суммирования интегрированием дает, что

$$E = A \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{2}{5} A \varepsilon_F^{5/2}. \quad (6.11)$$

Разделив суммарную энергию  $E$  на число электронов  $N$ , т.е. взяв отношение выражений (6.11) и (6.7), найдем среднюю энергию свободных электронов при абсолютном нуле:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{5} \varepsilon_F(0) \quad (6.12)$$

С учетом (6.9) для средней энергии свободных электронов при абсолютном нуле получается примерно 3 эВ. Это огромная величина. Чтобы сообщить классическому электронному газу такую энергию, его нужно нагреть до температуры порядка 25 000 К.

Уровень Ферми, хотя и очень слабо, но зависит от температуры. Для температур, удовлетворяющих условию  $kT \ll \varepsilon_F$ , эта зависимость описывается приближенной формулой

$$\varepsilon_F \approx \varepsilon_F(0) \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\varepsilon_F(0)} \right)^2 \right]. \quad (6.13)$$

Для комнатных температур  $kT \approx 0,025$  эВ, в то время как  $\varepsilon_F(0) \approx 5$  эВ. Следовательно, при температуре порядка 300 К  $\varepsilon_F$  отличается от  $\varepsilon_F(0)$  лишь на 0,002 %. Поэтому во многих случаях можно полагать  $\varepsilon_F$  равным  $\varepsilon_F(0)$ . Однако для понимания некоторых явлений зависимость  $\varepsilon_F$  от  $T$  имеет принципиальное значение. Заметное отличие наблюдается лишь в области порядка  $kT$ . Чем выше температура, тем более полого идет ниспадающий участок кривой.

Поведение электронного газа в сильной степени зависит от соотношения между температурой кристалла и температурой Ферми (см. (6.10)). Различают два предельных случая.

1. Если  $T \ll T_F$ , т.е.  $kT \ll \varepsilon_F$ , электронный газ называется вырожденным.
2. Если  $T \gg T_F$ , т.е.  $kT \gg \varepsilon_F$ , электронный газ называется невырожденным.

Температура Ферми для металлов составляет несколько десятков тысяч кельвин. Поэтому даже при температуре, близкой к температуре плавления металла ( $\sim 10^3$  К), электронный газ в металле является вырожденным. В

полупроводниках концентрация свободных электронов оказывается много меньшей, чем в металлах. Соответственно уровень Ферми мал (согласно (6.8)  $\mathcal{E}_F$  пропорционален  $n^{2/3}$ ). Поэтому уже при комнатной температуре электронный газ во многих полупроводниках является невырожденным и подчиняется классической статистике.

Вспомним классическую электронную теорию металлов. По классическим представлениям электронный газ должен обладать молярной теплоемкостью, равной  $(3/2)R$ . Согласно закону Дюлонга-Пти молярная теплоемкость кристаллической решетки составляет  $3R$ . Следовательно, теплоемкость металлов должна была бы превышать теплоемкость диэлектриков примерно в полтора раза. Однако в действительности теплоемкость металлов не отличается существенно от теплоемкости неметаллических кристаллов. Это противоречие устраняется квантовой теорией.

Средняя энергия теплового движения, равная по порядку величины  $kT$ , составляет при комнатной температуре  $1/40$  эВ. Такая энергия может возбудить только электроны, находящиеся на самых верхних уровнях, примыкающих к уровню Ферми. Основная масса электронов, размещенных на более глубоких уровнях, останется в прежних состояниях и поглощать энергию при нагревании не будет. Таким образом, в процессе нагревания металла участвует незначительная часть электронов проводимости, чем и объясняется малая теплоемкость электронного газа в металлах.

## Глава 7.

### Движение электрона в периодическом поле кристаллической решетки.

Поведение частицы в какой-либо среде определяется характером дисперсионной кривой, т.е. зависимостью энергии частицы  $\mathcal{E}_\epsilon$  от ее импульса  $p$ , или, что то же самое, от модуля волнового вектора  $k$

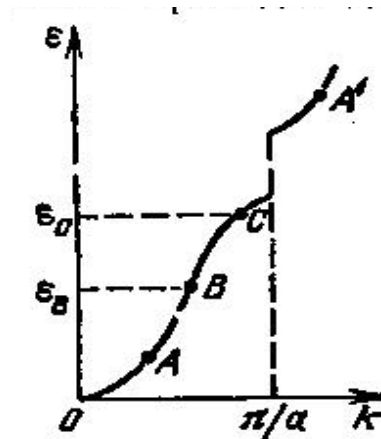


Рис.7.1. Дисперсионная кривая для электрона проводимости

Термин «свободный электрон» означает, что на электрон не действуют никакие силовые поля. В действительности электроны проводимости в металле движутся в периодическом силовом поле кристаллической решетки. Если создать в металле электрическое поле напряженностью  $\vec{E}$ , электрон проводимости будет находиться под действием двух сил: силы  $-e\vec{E}$  и силы  $\vec{F}_{кр}$ , обусловленной действием периодического поля решетки. Поэтому уравнение движения электрона имеет вид

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E} + \vec{F}_{кр}.$$

С учетом дисперсионной кривой это уравнение может быть приведено к виду

$$\frac{\hbar^2}{d^2 \varepsilon / dk^2} \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E}. \quad (7.1)$$

Следовательно, электрон проводимости можно рассматривать как квазичастицу, обладающую массой

$$m^* = \frac{\hbar^2}{d^2 \varepsilon / dk^2} \quad (7.2)$$

называемой эффективной массой электрона в кристалле. Ускорение этой квазичастицы пропорционально внешней силе  $-e\vec{E}$ . Известно, что эффективная масса  $m^*$  может сильно отличаться от истинной массы электрона  $m$ , в частности она может принимать отрицательные значения. Несмотря на это, именно значение  $m^*$  определяет характер движения электрона в решетке под действием силы  $-e\vec{E}$ . Введение эффективной массы позволяет, абстрагируясь от взаимодействия электронов с решеткой, определять характер движения электрона под действием внешнего поля. Приписав электрону массу  $m^*$ , мы можем исследовать поведение электрона под действием силы  $-e\vec{E}$ , считая его свободным.

Итак, воздействие решетки на движение электрона можно учесть, заменив в уравнении движения, включающем только внешнюю силу  $-e\vec{E}$ , истинную массу  $m$  эффективной массой  $m^*$ .

Исследуем зависимость эффективной массы  $m^*$  от «местоположения» электрона на дисперсионной кривой. В окрестности точек А и А' кривая мало отличается от параболы, т.е. от кривой  $\varepsilon(k)$  для свободных электронов. Соответственно,  $m^* \approx m$ .

В точке перегиба  $d^2\varepsilon/dk^2$  равна нулю, следовательно, следовательно,  $m^*$  обращается в бесконечность. Это означает, что внешнее поле не может изменить скорость электрона, находящегося в состоянии энергией  $\varepsilon_{\hat{A}}$ . Производная  $(d\varepsilon/dk)$  с ростом  $k$  уменьшается). В соответствии с этим  $m^*$  оказывается отрицательной. Это означает, что под совместным действием сил  $-e\vec{E}$  и  $\vec{F}_{кр}$  электрон, находящийся в состоянии с энергией  $\varepsilon_{\hat{N}}$ , получает ускорение, противоположное по направлению силе  $-e\vec{E}$ .

## Глава 8. Электросопротивление металлов в решетках, содержащих примеси.

Решение квантовомеханической задачи о движении электронов в кристалле приводит к выводу, что в случае идеальной кристаллической решетки электроны проводимости не испытывали бы при своем движении никакого сопротивления и электропроводность металлов была бы бесконечно большой. Однако кристаллическая решетка никогда не бывает совершенной. Нарушения строгой периодичности решетки бывают обусловлены наличием примесей или вакансий, а также тепловыми колебаниями решетки. Рассеяние электронов на атомах примеси и на фононах приводит к возникновению электросопротивления металлов. Чем чище металл и ниже температура, тем меньше это сопротивление.

Удельное электрическое сопротивление металлов можно представить в виде

$$\rho = \rho_{колеб} + \rho_{прим},$$

где  $\rho_{колеб}$  - сопротивление, обусловленное тепловыми колебаниями решетки,  $\rho_{прим}$  - сопротивление, обусловленное рассеянием электронов на примесных атомах. Слагаемое  $\rho_{колеб}$  уменьшается с понижением температуры и обращается в нуль при  $T=0$  К. Слагаемое  $\rho_{прим}$  при небольшой концентрации примесей не зависит от температуры и образует остаточное сопротивление металла.

Пусть в единице объема металла имеется  $n$  свободных электронов. Среднюю скорость этих электронов называют дрейфовой скоростью  $v_{др}$ . По определению

$$v_{др} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n v_i. \quad (8.1)$$

В отсутствие внешнего поля дрейфовая скорость равна нулю и электрический ток в металле отсутствует. При наложении на металл внешнего электрического поля  $\vec{E}$  дрейфовая скорость становится отличной от нуля – в металле возникает электрический ток. Согласно закону Ома дрейфовая скорость является конечной и пропорциональной силе  $-e\vec{E}$ .

Из механики известно, что скорость установившегося движения оказывается пропорциональной приложенной к телу внешней силе  $\vec{F}$  в том случае, когда кроме силы  $\vec{F}$  на тело действует сила сопротивления среды, которая пропорциональна скорости тела. Отсюда заключаем, что кроме силы  $-e\vec{E}$  на электроны проводимости в металле действует сила «трения», среднее значение которой равно

$$\vec{F}_{mp} = -r\vec{v}_{dp} \quad (8.2)$$

( $r$  - коэффициент пропорциональности).

Электроны проводимости в металле ведут себя как квазичастицы с эффективной массой  $m^*$ , отличной от истинной массы  $m$  электрона. Поэтому уравнение движения для «среднего» электрона имеет вид:

$$m^* \frac{d\vec{v}_{dp}}{dt} = -e\vec{E} - r\vec{v}_{dp}. \quad (8.3)$$

Это уравнение позволяет найти установившееся значение дрейфовой скорости.

Если после установления стационарного состояния выключить внешнее поле  $\vec{E}$ , дрейфовая скорость начнет убывать и по достижении состояния равновесия между электронами и решеткой обращается в нуль. Найдем закон убывания дрейфовой скорости после выключения внешнего поля. Положив в (8.3)  $\vec{E} = 0$ , получим уравнение

$$m^* \frac{d\vec{v}_{dp}}{dt} + r\vec{v}_{dp} = 0.$$

Его решение имеет вид:

$$\vec{v}_{dp}(t) = \vec{v}_{dp}(0) \exp\left(-\frac{r}{m^*}t\right), \quad (8.4)$$

где  $\vec{v}_{dp}(0)$  - значение дрейфовой скорости в момент выключения поля.

Из (8.4) следует, что за время

$$\tau = m^*/r \quad (8.5)$$

значение дрейфовой скорости уменьшается в  $e$  раз. Таким образом, величина (8.5) представляет собой время релаксации, характеризующее процесс установления равновесия между электронами и решеткой, нарушенного действием внешнего поля  $\vec{E}$ .

Заменив в формуле (8.2)  $m$  через  $m^*$  и  $\tau$  в соответствие с (8.5), получим для силы «трения» выражение

$$\vec{F}_{mp} = -\frac{m^*}{\tau} \vec{V}_{dp}.$$

Установившееся значение дрейфовой скорости можно найти, приравняв нулю сумму силы  $-e\vec{E}$  и силы  $\vec{F}_{mp}$ :

$$-e\vec{E} - \frac{m^*}{\tau} \vec{V}_{dp} = 0.$$

Отсюда,  $V_{dp} = -\frac{e\vec{E}\tau}{m^*}$ . Установившееся значение плотности тока можно получить, умножив это значение дрейфовой скорости  $\vec{V}_{dp}$  на заряд электрона  $-e$  и концентрацию электронов  $n$ :

$$\vec{j} = -\frac{e\vec{E}\tau}{m^*} (-e)n = \frac{ne^2\tau}{m^*} \vec{E}.$$

Коэффициент пропорциональности между  $\vec{E}$  и  $\vec{j}$  представляет собой удельную электропроводность  $\sigma$ . Таким образом,

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*}. \quad (8.6)$$

Исходя из физических соображений, удастся произвести оценку величин, входящих в выражение (8.6), и тем самым вычислить по порядку величины проводимости  $\sigma$ . Полученные таким образом значения находятся в хорошем согласии с опытными данными. Также в согласии с опытом получается, что  $\sigma$  изменяется с температурой по закону  $1/T$ . Напомним, что классическая теория дает, что  $\sigma$  обратно пропорциональна  $\sqrt{T}$

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников. – Наука, 1978
2. Ашкрофт Н, Мермин Н. Физика твердого тела. Т. 1,2.- Мир, 1979
3. Верещагин И.К., Кокин С.М., Никитенко С.М. Физика твердого тела. - Высшая школа, 2001
4. Гуревич А.Г. Физика твердого тела.-БХВ-Петербург,2004
5. Жданов Г.С., Хунжуа А.Г. Лекции по физике твердого тела.- М.: МГУ, 1988
6. Зиненко В.И., Сорокин Б.П., Турчин П.П. Основы физики твердого тела.- Физмалит, 2001
7. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Статистическая физика. Часть 2. Теория конденсированного состояния. –М.; Наука, 1978
8. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела.- Наука, 1978
9. Савельев И.В. Курс общей физики. Т.3. М.: Наука 1979
10. Фейман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Феймановские лекции по физике. Т.7. Физика сплошных сред. М.: Мир 1966