

С е р и я

ЭЛЕКТРОНИКА

Под общей редакцией
И.Б. ФЕДОРОВА

Физическая электроника

НАУЧНО-РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ:

И.Б. Федоров – председатель,
А.Ф. Александров, К.А. Валиев,
А.А. Орликовский,
Ю.С. Протасов – зам. председателя,
В.Н. Рождествин – зам. председателя,
А.А. Рухадзе, П.С. Стрелков,
В.Е. Фортов

Ю.С. Протасов, С.Н. Чувашев

Твердотельная электроника

*Рекомендовано УМО вузов
по университетскому политехническому образованию
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению
«Техническая физика»*

Москва
Издательство МГТУ имени Н.Э. Баумана
2003

УДК 537:538:539:621
ББК 32.851.2
П83

Рецензенты:

Кафедра физики Московского авиационного института,
д-р физ.-мат. наук, проф. А.Н. Александров,
д-р физ.-мат. наук, проф. А.А. Рухадзе

Протасов Ю.С., Чувашев С.Н.

П83 Твердотельная электроника: Учеб. пособие. — М.: Изд-во МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2003. — 480 с.: ил. — (Сер. Электроника. Физическая электроника).

ISBN 5-7038-1538-X

Книга открывает тематическую серию пособий, предназначенных для изучения основных разделов физической электроники: эмиссионной, плазменной, газоразрядной, являющихся фундаментальными для профилирующих и прикладных курсов ряда электрофизических и плазмотехнических инженерных специальностей. С учетом современных представлений твердотельной электроники последовательно рассмотрены кристаллическое строение и электронная структура, транспортные, оптические и другие свойства твердых тел, различные виды эмиссии электронов и атомных частиц при взаимодействии концентрированных корпускулярных и тепловых потоков, электромагнитного излучения с конструкционными материалами.

Содержание учебного пособия соответствует курсу лекций, который авторы читают в МГТУ им. Н.Э. Баумана и МГУ им. М.В. Ломоносова.

Для студентов, аспирантов, инженеров и научных работников, специализирующихся в области разработок и исследований газоразрядных устройств плазменной энергетики, ускорительной и фотонной техники и технологии.

УДК 537:538:539:621
ББК 32.851.2

ISBN 5-7038-1538-X

©Ю.С. Протасов, С.Н. Чувашев, 2003
© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003

Предисловие

Общая электроника (физическая и прикладная) многообразна, спектр изучаемых электромагнитных, газоразрядных, теплофизических, оптических транспортных процессов и явлений в активных средах всех агрегатных состояний и конструкционных материалах электронной техники необычайно широк, диапазон реализуемых спектрально-энергетических и внутренних параметров (температур, концентраций и скоростей заряженных и нейтральных частиц, напряженностей электромагнитных полей и т.д.) огромен.

Современное разнообразие электронных и ионных устройств промышленной электроники — силовой, микро- и нанoeлектроники (являющихся, по существу, универсальными преобразовательными ячейками всех видов энергии, где используется вещество в конденсированном, газовом и плазменном состояниях, взаимодействующее со всеми типами полей и комбинированных электромагнитных, тепловых и механических воздействий) стремительно увеличивается: осуществляются новые формы ввода энергии в активные среды электронных устройств в не освоенном ранее диапазоне параметров, разрабатываются новые конструктивные материалы с экзотическими свойствами, что существенно расширяет область их возможных технических применений; в результате затрудняются их физико-техническая унификация и инженерное обобщение.

Путеводителем в этом гигантском пространстве электромагнитных, электро-, опто- и теплофизических процессов и технических устройств общей электроники является физическая электроника, позволяющая перейти от огромного спектра устройств к единству физических представлений о характере протекающих в них элементарных процессов, а затем и к методам инженерного расчета, анализа и унифицированным алгоритмам оптимизации элементарных электронных ячеек и сложных систем на их основе.

Физическая электроника, изучающая электронные и ионные явления в веществе, обусловленные взаимодействием различных полей (электромагнитных, тепловых, фотонных) с веществом всех агрегатных состояний, также многообразна.

Тематически представляемая серия книг состоит из двух частей — физической электроники и прикладной электроники. Первая часть книг посвящена описанию наиболее актуальных разделов твердотельной и эмиссионной электроники, газоразрядной электроники, плазменной, квантовой электроники, релятивистской СВЧ-электроники. Во второй части серии книг проанализирован весь спектр электронных, ионных устройств прикладной и промышленной электроники, включая

радиоэлектронику, оптоэлектронику, СВЧ-электронику, микро- и нанoeлектронику, оптическую электронику, лазерную технику и др.

Первая книга серии — «Твердотельная электроника» является описанием ряда актуальных разделов твердотельной электроники; цель ее — систематизированное изложение наиболее актуальных вопросов фундаментального характера, составляющих физические основы электронных и ионных твердотельных устройств.

Научно-редакционный совет серии «Электроника» считает целесообразным для новой систематизации материала использование физически ясных представлений об основных явлениях и процессах (в том числе ставших классическими, методически завершенными), а также единой формализованной логики с доступным математическим аппаратом.

Сводки наиболее информативных расчетных зависимостей и формул, позволяющие упростить практические расчеты, приведены в книгах серии в атомной системе единиц — системе Хартри, предназначенной для описания квантово-механических процессов с участием электронов и поэтому наиболее естественной в физической электронике.

Необходимость такого построения тематической серии определяется острой потребностью в систематизации и критическом анализе громадного теоретического и экспериментального материала, полученного в этой актуальной и динамично развивающейся области физической науки и высокой технологии.

Физическая и прикладная электроника — активно развивающаяся область науки и технологии, поэтому данная серия создается как непрерывно изменяющаяся база знаний об электрон-ионных явлениях в веществе с открытым входом. Предполагаются ее постоянная модификация по структуре и содержанию, регулярное пополнение и совершенствование, что позволит обеспечить ее реальную научную и техническую востребованность.

Научно-редакционный совет серии «Электроника» заранее благодарен всем читателям за критические замечания и дополнения, которые будут приняты с пониманием и признательностью.

*Главный редактор серии «Электроника»,
председатель научно-редакционного совета
серии «Электроника»
И.Б. Федоров*

Введение

Для инженеров, специализирующихся в области исследований и разработок газоразрядных устройств плазменной электроники, плазменной энергетики и технологии, ускорительной и фотонной техники, необходимо изучение специально систематизированных (в отличие от классических представлений) фундаментальных разделов твердотельной и эмиссионной электроники. Действительно, во-первых, в лабораторных условиях плазменное образование обычно окружено твердыми стенками, через которые вводится энергия в различных ее формах, так что очевидна роль транспортных свойств материала стенок; эмиссионные свойства определяют процессы переноса на границах и активно влияют на баланс энергии, перенос массы и протекание тока практически на всех стадиях газовых разрядов различных типов. Во-вторых, многие наиболее яркие современные применения плазменных, плазменно-фотонных и плазменно-пучковых систем связаны с непосредственным воздействием на твердое тело и изменением (модификацией) их характеристик и свойств в нужную сторону, т.е. с новой междисциплинарной областью — плазменным материаловедением.

В настоящее время отсутствуют монографии или учебники, в которых с необходимыми для практического применения инженерными подробностями, с современных физических позиций и в то же время на доступном для разработчиков плазменной техники уровне излагались бы вопросы взаимодействия твердых тел с плазмой, потоками электронов, интенсивными электрическими, магнитными и тепловыми полями. Полезная информация в значительной мере рассеяна по оригинальным статьям, обзорам, монографиям и учебным пособиям, причем в большинстве из них ее очень не просто выделить на фоне частных и специализированных вопросов, не представляющих интереса с точки зрения поставленной задачи; поиск полезного материала затруднен сложностью изложения, применением специфической системы понятий, определений, сложным математическим аппаратом и др. Учебные же пособия по физической электронике при ясности и доступности изложения, наоборот, не содержат достаточно практической информации, по которой можно было бы выяснить, проявление каких именно физических эффектов и процессов следует учитывать при разработке и исследовании конкретного газоразрядного устройства. Прекрасные монографии по физике твердого тела практически недоступны для специалистов-плазменщиков (узкоспециализированная терминология, иерархия понятий) и также не содержат необходимой для них справочной информации.

При написании книги мы стремились совместить с доступным уровнем изложения и практической полезностью современные представления твердотельной и эмиссионной электроники (особенно в аспектах, интересующих специалистов плазменной и газоразрядной электроники). При изложении во многих случаях мы опускали формализованный логический вывод конечных расчетных зависимостей. Причина в том, что, во-первых, основная ориентация книги — на читателей, в большой степени связанных с разработкой плазменных устройств; во-вторых, необходимо было охватить столь широкую тематику при известной сложности математического аппарата в физике твердого тела и резко ограниченном объеме книги. Однако большое внимание уделялось созданию по возможности наиболее ясной физической картины явлений, а также подбору формул и соотношений, по которым инженерные оценки могут быть доведены до конца; в книге приведены также необходимые справочные данные.

Для облегчения использования специальной справочной литературы мы стремились ввести читателей в современную систему понятий; при этом «усредненную» сложность изложения старались поддерживать на современном для технических университетов уровне, однако, учитывая разную степень подготовки читателей и разные уровни необходимой подробности. При подборе и представлении материала учитывались знания читателей в области физики плазмы и теплофизики: чтобы новый материал «закладывался» в уже имеющиеся информационные «ячейки», мы старались максимально использовать плазменные подходы и подчеркивать аналогии между свойствами газовой плазмы и плазмы твердого тела. После усвоения изложенного материала читатель может оценивать эффективность тех или иных явлений твердотельной и эмиссионной электроники и строить алгоритмы расчетов и оценок для конкретных газоразрядных устройств.

1. Межатомные связи и структура твердых тел

1.1. Межатомные связи

Макроскопические (механические, тепловые и др.) свойства твердых тел в значительной степени определяются характером сил взаимодействия между атомами. В соответствии с природой этих сил различают молекулярные, атомные, ионные и металлические кристаллы. Все механизмы связи между атомами обусловлены силами электрического притяжения и отталкивания, типы и силы связи зависят от конкретного строения электронных оболочек взаимодействующих атомов. Реальные закономерности межатомного взаимодействия сложны и могут быть исследованы только с помощью аппарата квантовой механики; примеры количественных оценок энергии связи и построения потенциальных диаграмм кристаллических структур приведены в простых полумпирических приближениях, полезных для логики последующего описания основных закономерностей твердотельной электроники.

Тип кристаллов определяется характером связей; в металлических кристаллах реализуется металлическая связь, в ковалентных — ковалентная, ионных — ионная, молекулярных — ван-дер-ваальсова. Тип кристаллов связан со свойствами твердых тел. Металлические кристаллы отличаются от остальных большим количеством квазисвободных электронов, что существенно влияет практически на все свойства. Ионные кристаллы являются тугоплавкими диэлектриками. Ковалентные кристаллы — диэлектрики и полупроводники, к ним относятся и органические вещества. Молекулярные кристаллы — летучие вещества, сжиженные газы.

Природа межатомных связей

подавляющая часть свойств твердых тел связана с электромагнитными силами, действующими на заряженные частицы, из которых главным образом и состоит вещество. Межатомные силы, обеспечивающие устойчивость, представляют собой в основном электростатические (кулоновские) силы. Электроны (длина волны де Бройля для них обычно гораздо

меньше характерных расстояний) описываются стоячими (для свободных состояний) волнами, причем физический смысл имеет квадрат модуля волновой функции, соответствующий плотности вероятности нахождения электрона в данной точке.

Каждый электрон рассредоточен, делокализован в пространстве; зарядовая структура вещества, таким образом, представляет собой почти точечные положительные и распределенные отрицательные заряды (рис. 1.1.1, а). Форма, размеры и другие характеристики волновых функций электронов зависят от квантово-механических параметров состояний, и для определения пространственного распределения заряда электронов необходимо в общем случае решение квантово-механической задачи с учетом принципа Паули, обменного взаимодействия, спина и др. Однако существенно, что после квантово-механического определения пространственного распределения зарядов, для вычисления энергии данной конфигурации частиц (атома, молекулы, кластера частиц, твердого тела и др.) во многих случаях достаточно решить классическую задачу — найти суммарную (по всем частицам, в том числе электронам) потенциальную энергию зарядов в поле суммарных (от всех частиц и от распределенных по объему отрицательных зарядов электронов) кулоновских сил. Это обстоятельство значительно упрощает представления о природе связей: система частиц устойчива, если суммарные силы притяжения между разноименными зарядами больше суммарных сил отталкивания между зарядами одного знака.

В частности, весьма устойчивы нейтральные или заряженные системы, составленные многозарядным ядром и электронами, формирующими замкнутые оболочки (He-подобная состоит из двух электронов, Ne-подобная — из восьми, Ar-подобная — из восемнадцати и др.): в этих оболочках электроны находятся относительно близко к ядру, а потенциал компактного ядра превышает потенциал электронного облака (это следует из решения уравнения Пуассона для электростатического потенциала в сферически-симметричной системе зарядов). Из-за устойчивости и малых размеров такую систему часто можно рассматривать как отдельную частицу (ион, нейтральный атом инертного газа), а атом или ион с незаполненными оболочками — как систему, составленную,

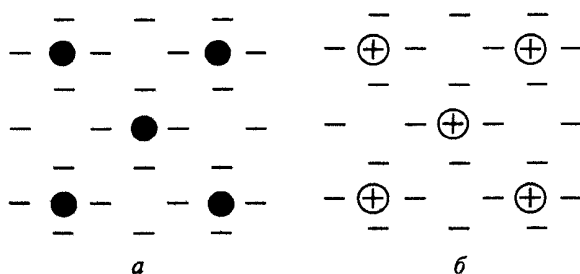


Рис. 1.1.1. Модели зарядовой структуры вещества

во-первых, из иона с заполненными оболочками, во-вторых, из внешних валентных электронов, которые имеют орбитали относительно больших размеров и потому слабее притягиваются ядром (рис. 1.1.1, б).

Распределение заряда и потенциала у ядра

В непосредственной близости от ядра потенциал определяется законом Кулона:

$$U(r) = Ze^2 / (4\pi\epsilon_0 r), \quad (1.1.1)$$

где Z — заряд ядра; r — расстояние от него. Кулоновское притяжение к ядрам приводит к локальному повышению плотности электронного газа, так что потенциал ослабляется отталкиванием электронных облаков, т. е. заряд ядра экранируется, и вместо (1.1.1) можно записать

$$U(r) = \Phi(r)Ze^2 / (4\pi\epsilon_0 r),$$

где $\Phi(r)$ — функция экранирования. В общем случае $\Phi(r)$ характеризуется распределением электронной плотности в оболочках атома ($1s^2$, $2s^2$, $2p^6$ и т.д.), для вычисления которой необходимо решить квантово-механическую задачу для многих частиц. Однако для ряда задач теории твердого тела ход функции экранирования задают из более простых моделей (рис. 1.1.2). Так, в модели Томаса — Ферми рассматривается электронный газ в силовом поле ядра без учета оболочечных эффектов: концентрацию электронов находят с помощью соотношения неопределенностей Гейзенберга и уравнения Пуассона:

$$n(r) = \frac{2}{h^3} \frac{4}{3} \pi [p(r)]^3,$$

$$\nabla^2 U(r) = n(r)e/\epsilon_0.$$

Получающийся радиус экранирования — радиус экранирования Томаса — Ферми

$$r_{TF} = 0,8853a_0 Z^{-1/3}.$$

Решение (см. рис. 1.1.2) не выражается через элементарные функции, что неудобно при аналитических исследованиях. Другим недостатком этой модели является значительное отличие от более точных моделей при $r > 10 a$. Поэтому часто применяют другие, полуэмпирические, модели: потенциал Мольера

$$\Phi(r/r_{TF}) = \sum_i C_i \exp(-b_i r/r_{TF})$$

($C_1 = 0,35$; $C_2 = 0,55$; $C_3 = 0,1$; $b_1 = 0,3$; $b_2 = 1,2$; $b_3 = 6,0$); потенциал Борна — Майера

$$\Phi(r/r_{TF}) = \exp(-r/r_0),$$

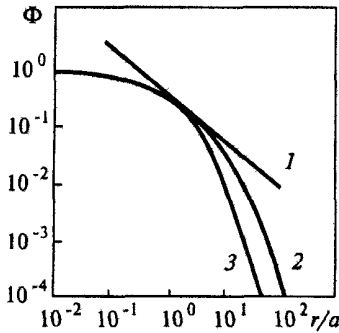


Рис. 1.1.2. Функция экранирования кулоновского потенциала для разных приближений: Нильсен (1); Томаса — Ферми (2); Мольера (3)

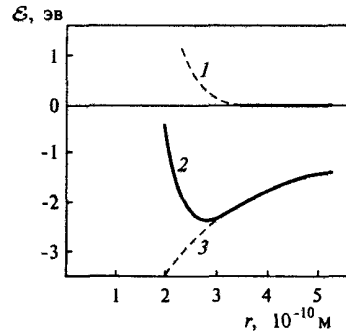


Рис. 1.1.3. Энергетическая диаграмма молекулы NaCl: 1 — энергия отталкивания; 2 — полная энергия; 3 — энергия притяжения

где r_0 — параметр, соответствующий радиусу атома в кристалле; более сложный потенциал Слэтера, учитывающий оболочечное строение электронного облака, и др. Для отдельных диапазонов r/a_0 применяют также степенную аппроксимацию Нильсен:

$$\Phi(r/r_{TF}) = 0,416r_{TF}/r.$$

В последнем случае значение $U(r)$ пропорционально $1/r^2$.

Связи между нейтральными атомами в молекулах или твердых телах также являются равнодействующими силами электростатического притяжения и отталкивания зарядов (рис. 1.1.3). Количественная оценка сил связи приводит к понятию об энергии связи кристалла \mathcal{E}_s , под которой понимают приходящуюся на один атом вещества разность между полной энергией кристалла при $T = 0$ К и энергией составляющих его частиц, разнесенных друг от друга на бесконечно далекое расстояние. Энергия \mathcal{E}_s отрицательна, но в справочной литературе обычно указывают ее абсолютные значения. Минимуму энергии связей, т.е. устойчивому равновесному состоянию, соответствует упорядоченное расположение ионов в теле, которое в этом случае является кристаллом. По характеру распределения электронной плотности межатомные связи разделяют на ковалентные, ионные и металлические (характерные энергии 1..5 эВ на атом), а также более слабые связи — ван-дер-ваальсовы (0,2 эВ на атом) и водородные (0,1..0,5 эВ).

Ионные связи

В случае ионной связи атомы одного сорта (например, щелочного металла Na) отдают свои валентные электроны атомам другого сорта (например, галогена Cl), так что образуются положительные ионы с проч-

ными заполненными оболочками. Ионный кристалл состоит из положительных и отрицательных ионов, расположенных так, что кулоновское отталкивание одноименно заряженных ионов оказывается меньше кулоновского притяжения ионов с противоположным зарядом, т.е. каждый ион имеет ближайшее окружение из ионов противоположного заряда (рис. 1.1.4), а ионы того же знака, от которых данный ион отталкивается, находятся дальше и оказывают меньшее силовое воздействие.

Когда ионы Na^+ и Cl^- приближены друг к другу в отсутствие каких-либо других атомов, энергия их кулоновского притяжения при межъядерном расстоянии r , отсчитанная от нулевого значения энергии при удалении их друг от друга на бесконечное расстояние, равна энергии притяжения точечных зарядов:

$$\mathcal{E}_{\text{пр}} = -e^2/(4\pi\epsilon_0 r),$$

т.е. распределение электронного заряда в заполненной электронной оболочке сферически-симметрично. На ионы действует соответствующая отталкивающая сила через кулоновские силы притяжения к деформированным электронным оболочкам (рис. 1.1.5). Энергия отталкивания быстро изменяется с межъядерным расстоянием, и ее можно представить приближенными выражениями

$$\mathcal{E}_{\text{от}} = A/r^n \quad (n = 12, A = \text{const})$$

или

$$\mathcal{E}_{\text{от}} = B \exp(-r/\rho) \quad (B = \text{const}, \rho = \text{const}),$$

которые не соответствуют в точности сложному квантово-механическому процессу, определяющему конфигурацию распределенного заряда электронов. Устойчивой будет конфигурация с таким расстоянием r между ионами, при котором энергия

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{пр}} + \mathcal{E}_{\text{от}} = -e^2/(4\pi\epsilon_0 r) + B \exp(-r/\rho) \quad (1.1.2)$$

минимальна (см. рис. 1.1.3).

Правила образования связи между парой ионов при учете некоторых дополнительных геометрических соображений оказываются вполне справедливыми и для кристалла.

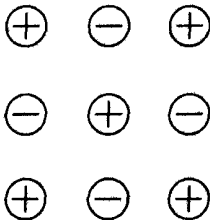


Рис. 1.1.4. Модель ионного кристалла

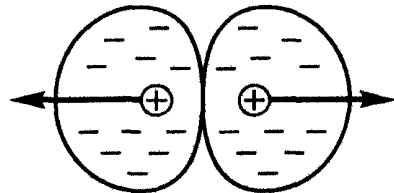


Рис. 1.1.5. К объяснению природы сил отталкивания

Энергетически наиболее выгодная структура кристалла определяется соотношением между радиусами аниона и катиона. (Напомним, что радиальный размер r_i^a аниона обычно значительно больше размера r_i^c катиона.) В том случае, когда это соотношение радиусов допускает контакт аниона с катионом, структура заменится на другую ионную структуру. Можно показать, что структура кристалла NaCl предпочтительнее структуры CsCl (рис. 1.1.6.) только при $r_i^a/r_i^c > 1,41$, а когда отношение r_i^a/r_i^c становится большим, энергетически самой выгодной оказывается структура ZnS (где каждый анион окружен четырьмя катионами, центры которых расположены в точках, соответствующих вершинам правильного тетраэдра).

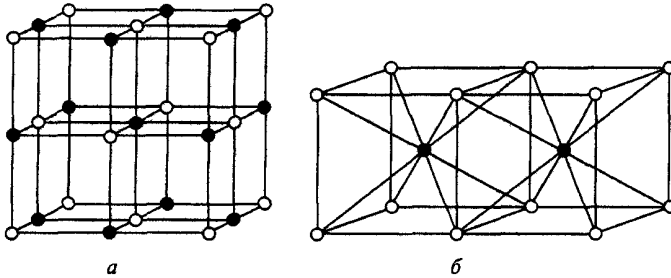


Рис. 1.1.6. Изображение кристаллической решетки: а — NaCl; б — CsCl

Рассматривая NaCl как типичный кристалл с ионной связью, заметим, что катион натрия окружен шестью ближайшими соседями Cl^- на расстоянии r_0 , двенадцатью следующими за ближайшими соседями анионами Na^+ на расстоянии $3^{1/2}r_0$ и т.д. Таким образом, полная энергия кулоновского притяжения, приходящаяся на одну ионную пару, равна сумме бесконечного ряда:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\text{пр}} &= [-e/(4\pi\epsilon_0 r_0)]\{6 - 12/\sqrt{2} + 8/\sqrt{3} - \dots\} = \\ &= 1,748 [e^2/(4\pi\epsilon_0 r_0)] = \alpha [e^2/(4\pi\epsilon_0 r_0)]. \end{aligned} \quad (1.1.3)$$

Множитель α называют *постоянной Маделунга*, и его значение для данной решетки определяется ее геометрией. (Заметим, что по сравнению с решеткой NaCl решетка ZnS имеет $\alpha = 1,638$, а для структуры типа CsCl $\alpha = 1,763$.) С учетом (1.1.3) выражение (1.1.2) для кристалла принимает вид

$$\mathcal{E}_i = -\alpha e^2/(4\pi\epsilon_0 r_0) + C \exp(-r/\rho),$$

где r_0 — равновесное расстояние; $C = [\alpha e^2 \rho / (4\pi\epsilon_0 r_0)] \exp(r_0/\rho)$; r — расстояние между ближайшими ионами; при $r = r_0$

$$\mathcal{E}_i = -\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right) \approx -\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}$$

(так как $\rho \ll r_0$).

Для галогенидов щелочных металлов $\rho = 0,0345$ нм, а $r_0 = r_i^a + r_i^c$, т.е. положительные ионы щелочных металлов и отрицательные ионы галогенов с целиком заполненными электронными оболочками ведут себя как несжимаемые сферы, касающиеся друг друга при равновесных расстояниях. Как правило, ионные кристаллы — это диэлектрики.

Ковалентные связи

Ковалентные (гомеополярные) связи образуются вследствие существования между ионами областей повышенной электронной плотности, так что притяжение ионов к этим областям отрицательного заряда больше отталкивания от более далеких положительных зарядов ионов (рис. 1.1.7). Условие образования таких областей между атомами — обобществление двух электронов парой соседних ионов. Каждый атом может образовывать ограниченное число внешних электронов (отличается от числа, необходимого для полного заполнения электронной оболочки). Кроме того, имеются явно выраженные преимущественные направления связей. Так, углерод может образовывать четыре связи по направлениям вдоль ребер тетраэдра (под углами $109,5^\circ$), и характерная тетрагональная структура наблюдается в кристаллическом алмазе и различных органических соединениях. Во всех случаях сближению атомов препятствует кулоновское отталкивание ядер, а в более тяжелых атомах при этом добавляется и отталкивание из-за перекрытия заполненных внутренних электронных оболочек.

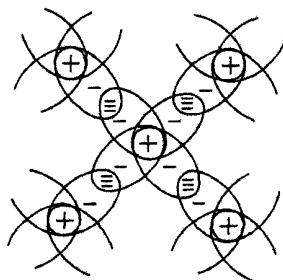


Рис. 1.1.7. Модель ковалентного кристалла

К веществам с ковалентной связью относятся: 1) большинство органических соединений; 2) твердые и жидкие вещества, у которых связи образуются между парами атомов галогенов (а также между парами атомов H, N, O); 3) простые вещества из элементов IV, V, VI групп (Si, Ge и др.).

Ионность связи

Полностью симметричные ковалентные связи возможны только в молекулах и кристаллах из атомов одного элемента; в других случаях электронная плотность более или менее асимметрична. Для количественной

характеристики промежуточных типов связи применяют понятие ионности. Для осуществления чисто ионной связи в соединении необходимо наличие двух составляющих: существенно электроположительной (которая может быть легко ионизована, чтобы образовать катион) и существенно электроотрицательной (имеющей большое сродство к электрону для образования аниона). (Этим требованиям удовлетворяют галогениды щелочных металлов.) Однако в соединениях элементов с не столь явно выраженными электроположительными и электроотрицательными свойствами степень перехода заряда от катиона к аниону значительно меньше 100%. Например, благородные металлы имеют большую энергию ионизации, чем щелочные, и поэтому связь в галогенидах серебра в меньшей степени относится к ионной, чем в соответствующих галогенидах щелочных металлов. В действительности для соединений элементов, у которых разность электроотрицательностей убывает, наблюдается непрерывный переход от чисто ионных связей к чисто ковалентным.

При частичном обобществлении электронов связь между атомами A и B рассматривают как комбинацию ионной и ковалентной конфигураций зарядов. При этом усредненную по времени волновую функцию электрона, участвующего в образовании такой связи, записывают в виде

$$\Psi = \Psi_{\text{ков}} + \lambda \Psi_{\text{ион}} \quad (\lambda = \text{const}),$$

где $\Psi_{\text{ков}}$ и $\Psi_{\text{ион}}$ — нормированные волновые функции для чисто ковалентной и чисто ионной связей соответственно. Степень ионности

$$\alpha_i = \lambda^2 / (1 + \lambda^2).$$

Смешанный характер связи приводит к появлению добавки $\Delta\mathcal{E}$ к энергии связи:

$$\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_{AB} - \mathcal{E}_{\text{ков}},$$

где $\mathcal{E}_{\text{ков}}$ — энергия гипотетической чисто ковалентной связи, равная среднему арифметическому (или среднему геометрическому) энергий ковалентных связей \mathcal{E}_{AA} и \mathcal{E}_{BB} .

Для оценки степени ионности связи имеется несколько полуэмпирических способов определения электроотрицательности элементов X — характеристики, описывающей способность атомов удерживать около себя электрон (рис. 1.1.8). При образовании молекул или кристалла из атомов A и B электронное облако смещается в сторону более электроотрицательного атома, и тем дальше, чем больше разность $X_A - X_B$. Учитывая, что $\Delta\mathcal{E}$ пропорциональна квадрату перешедшего заряда, определяют электроотрицательность по Полингу:

$$1,3(X_A - X_B)^2 = \Delta\mathcal{E}$$

($\Delta\mathcal{E}$ — в электронвольтах). В этом случае разность $X_A - X_B$ численно рав-

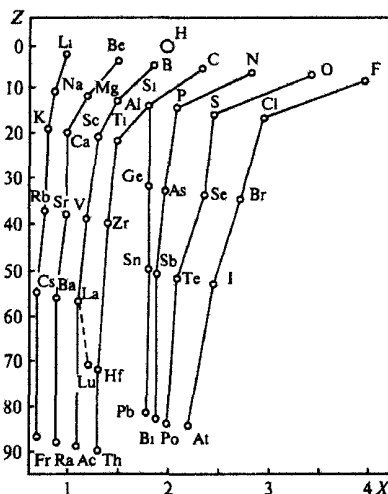


Рис. 1.1.8. Коэффициенты электроотрицательности по Полингу

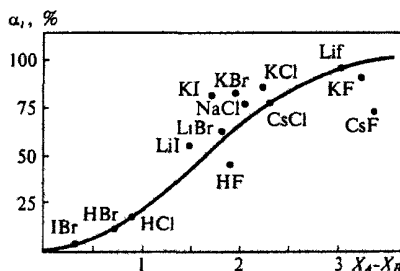


Рис. 1.1.9. Зависимость степени ионности соединения от разности электроотрицательностей компонентов

на дипольному моменту связи, выраженному в дебаях ($1 \text{ Д} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$).

Ионность (определяемая из дипольных моментов) с хорошей точностью (рис. 1.1.9) связана с электроотрицательностью:

$$\alpha_i = \{1 - \exp[-(X_A - X_B)^2/2]\}.$$

Металлическая связь

Эта связь возникает в кристаллах* в результате электростатического взаимодействия ионов (одно- и двухзарядных) с газом квазисвободных валентных электронов, которые образуют более или менее пространственно-равномерную плотность отрицательного заряда (рис. 1.1.10).

Металлические структуры имеют довольно редкое расположение атомов (большие межъядерные расстояния) и большое число ближайших

* Но не молекулах металлов, которые удерживаются ковалентными связями.

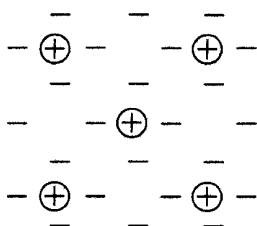


Рис. 1.1.10. Модель металлического кристалла

соседей у каждого атома в кристаллической решетке (примерно 8–12). Металлическую связь образуют элементы со слабосвязанными валентными электронами и большими размерами атомов, степень металличности растет с номером периода и уменьшается с ростом номера группы в таблице Менделеева.

Во многих металлах для образования такой связи достаточно одного электрона у каждого атома, например в Li, у которого на внешней оболочке (следующей за заполненной К-оболочкой) имеется всего один электрон. Кристалл Li следует рассматривать как решетку ионов Li^+ (шаров радиусом 0,068 нм), окруженных электронным газом, плотность которого — один электрон на атом. Каждая отдельная связь относительно слаба, так как межъядерные расстояния в металлах больше, чем в двухатомных молекулах. Так, расстояние Li—Li в кристалле Li составляет 0,304 нм, в то время как в молекуле Li_2 с ковалентной связью оно равно 0,267 нм. Однако полная энергия связи в металлических кристаллах больше, чем в отдельных молекулах, поскольку общее число связей в кристалле металла значительно возрастает (хотя каждая из них и становится слабее). Например, энергия связи в расчете на один атом увеличивается от 0,6 эВ у Li_2 до 1,6 эВ у кристаллического Li.

Соотношение металлической, ковалентной и ионной связей

Рассмотрим зависимость степени металличности связи от расстояния между атомами (т.е. плотности). Пусть решетка имеет структуру алмаза, т.е. соседи каждого атома находятся в вершинах тетраэдра. При достаточно больших расстояниях между атомами внешние электроны занимают полностью зону, образованную расщепленными s -состояниями (два электрона на атом) и на треть занимают зону, образованную p -состояниями (два электрона из шести на атом). Электроны могут переходить от одного атома к другому и приобретать энергию с возбуждением в пределах p -зоны, т.е. система представляет собой металл; связь имеет металлический характер. Качественный скачок происходит при сближении атомов на такие расстояния, что s - и p -зоны перекрываются, т.е. энергия перехода из s - в p -состояние становится нулевой; при этом орбитали претерпевают изменение: формируются четыре эквивалентные (гибридизованные) орби-

тали (рис. 1.1.11), отделенные на энергетической диаграмме от оставшихся двух запрещенной зоной, причем ниже нее состояния заполнены, а выше — свободны (рис. 1.1.12), т.е. электроны уже не могут передвигаться, приобретая малые порции энергии, что соответствует полупроводнику или диэлектрику. Валентные электроны образуют стационарные области повышенной плотности заряда между атомами, т.е. связь приобретает ковалентный характер.

Диаграмма, построенная для кристалла Si (см. рис. 1.1.12), иллюстрирует структуру и всех других кристаллов того же типа, составленных из атомов IV группы (C, Si, Ge, Sn). Наименьшее расстояние между ядрами и наибольшая ширина запрещенной зоны наблюдаются в кристалле алмаза. У каждого следующего элемента ряда расстояние между ядрами увеличивается (что на рис. 1.1.12 соответствует движению справа налево), и, наконец, для Sn расстояние между ядрами таково, что ширина запрещенной зоны обращается в нуль. Равновесные расстояния между атомами увеличиваются с ростом размеров этих атомов, в среднем растущих с атомным номером, поэтому тяжелые элементы образуют кристаллы с металлической связью.

Для описания такого изменения можно определить *степень металличности* α_m , увеличивающуюся от C к Sn и от периода к периоду таблицы Менделеева, отражающую уменьшение отношения энергии расщепления на заполненные и незаполненные состояния к энергии sp -расщепления. Степень ионности и степень металличности характеризуют закономерности в изменении свойств ковалентных кристаллов, в частности, наблюдается уменьшение угловой упругости при увеличении α_m и α_i ; для тетраэдрических структур, не имеющих плотной упаковки, так что если любая из

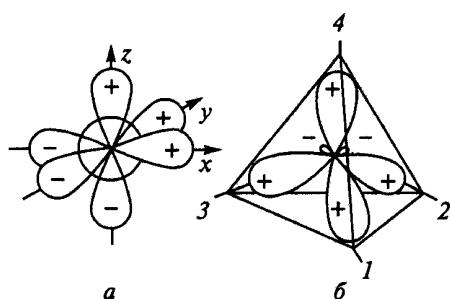


Рис. 1.1.11. Схема sp^3 -гибридизации. Одна s - и три p -орбитали образуют четыре sp^3 -гибридизованные орбитали, которые направлены по четырем тетраэдрическим осям 1 — 4: а — s - и p -орбитали; б — гибридные sp^3 -орбитали

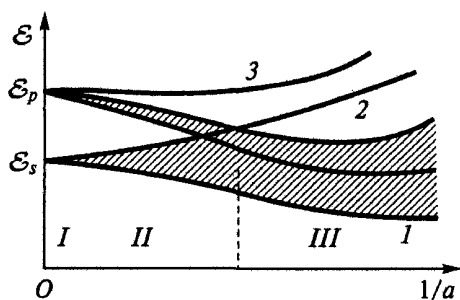


Рис. 1.1.12. Образование энергетических зон гомеоплярного тетраэдрического кристалла при сближении атомов: I — изолированные атомы; II — металл; III — ковалентный кристалл; 1 — заполненные (связывающие) состояния; 2 — запрещенная зона; 3 — незаполненные (антисвязывающие) состояния

этих двух величин будет слишком большой, то структура резко изменится и станет плотноупакованной. Новая система имеет качественно иную структуру энергетических зон, и необходимо применение новых приближений. Можно рассматривать это явление в координатах α_m , α_i (рис. 1.1.13). Если пара образующих кристалл атомов (например, Li и F) обладает большой полярностью, то возникает плотноупакованная структура (типа каменной соли). Когда степень металличности достаточно велика, устойчивость плотноупакованной структуры также возрастает (например, если Sn существует в тетраэдрической модификации, то является ковалентным кристаллом; если имеет плотноупакованную структуру белого олова, то является металлом). Даже Si и Ge в расплавленном состоянии приобретают плотноупакованную структуру и становятся жидкими металлами.

Для завершения фазовой диаграммы следует провести линию, разделяющую металлы и ионные кристаллы. Материалы, располагающиеся вблизи этой зоны, называют *интерметаллическими соединениями*. Они могут располагаться на «металлической» стороне от разделительной линии (например, Mg_2Pb) или на «ионной» (например, CsAu).

Резкое различие между ионными и ковалентными кристаллами подчеркнуто при перестройке периодической системы элементов, осуществленной Пантелидесом и Харрисоном (табл. 1.1.1). В этой системе щелочные и некоторые другие металлы перемещены в таблице вправо. Кристаллы, составленные из элементов группы углерода (столбец 3), и соединения, образованные элементами, лежащими по обе стороны от столбца 4 (например, GaAs или CdS), являются ковалентными кристаллами с тетраэдрической структурой. Соединения, составленные из элементов, лежащих по обе стороны от группы He (группа инертных газов), например

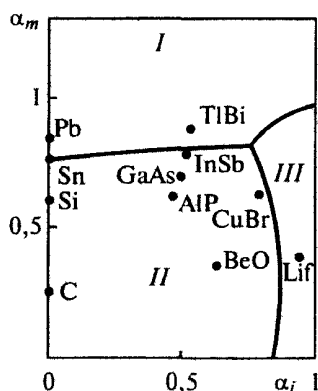


Рис. 1.1.13. Фазовая диаграмма, характеризующая типы кристаллов: I — металл, плотноупакованная структура, проводник; II — ковалентный кристалл, тетраэдрическая структура, полупроводник; III — ионный кристалл, плотноупакованная структура, диэлектрик

KCl или CaO, являются ионными кристаллами, имеющими характерную для ионных кристаллов симметрию. Лишь несколько ионных и ковалентных соединений не укладываются в эти рамки (MgO, AgF, AgCl и AgBr) и являются ионными кристаллами, а MgS и MgSe могут выступать как ионные, так и ковалентные кристаллы (заметим, что Mg помещен и в столбце 2, и в столбце 10).

Определение типа связи

Количественно ионность α_i и металличность α_m для данной пары элементов A и B могут быть определены по металлической V_1 , ковалентной V_2 и ионной V_3 эффективным составляющим энергии связи AB :

$$\alpha_m = V_1 / \sqrt{V_2^2 + V_3^2}, \quad (1.1.4)$$

$$\alpha_i = V_3 / \sqrt{V_2^2 + V_3^2};$$

они, в свою очередь, могут быть найдены из соотношений

$$V_1^A = -(\mathcal{E}_p^A - \mathcal{E}_s^A)/4, \quad V_1^B = -(\mathcal{E}_p^B - \mathcal{E}_s^B)/4,$$

$$V_1 = (V_1^A + V_1^B)/2,$$

$$V_2 = 2,16 h^2 / (ma^2), \quad (1.1.5)$$

$$V_3 = (I_i^B - I_i^A)/2$$

(здесь I_i^A, I_i^B — энергия ионизации внешней оболочки атома), т.е. по энергии $\mathcal{E}_s^A, \mathcal{E}_p^A$ валентных s - и p -состояний, расстоянию a между атомами A и B . Таким образом, для кристалла любого состава элементов A и B по данным табл. 1.1.1 и формулам (1.1.4) и (1.1.5) можно определить α_m и α_i , а с помощью рис. 1.1.13 — тип кристалла.

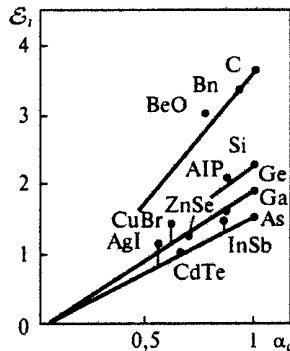


Рис. 1.1.14. Зависимость ионной энергии связи в расчете на одну связь от степени ковалентности для гомеоплярных полупроводников и изоэлектронных с ними соединений

Таблица 1.1.1

по Пантелидесу и Харрисону

Простые атомы	Переходные металлы	Металлы с незаполненной f-оболочкой
Атомный номер	Атомный номер	Атомный номер
$-\epsilon_s, \text{эВ}$ $-\epsilon_p, \text{эВ}$	$-\epsilon_d, \text{эВ}$ $r_d, 10^{-10} \text{ м}$ $k_d, 10^{-10} \text{ м}$	Z (валентность) $r_0, 10^{-10} \text{ м}$
$k_k, 10^{10} \text{ м}$ $r_c, 10^{-10} \text{ м}$ $k_j, 10^{-10} \text{ м}$	$r_0, 10^{-10} \text{ м}$ $k_j, 10^{-10} \text{ м}$	$r_c, 10^{-10} \text{ м}$ $k_j, 10^{-10} \text{ м}$
Атомный вес	Атомный вес	Атомный вес

10	11
Mg 12	
6.86	
2.99	
1.37	
0.74	
0.65	
24.31	
Ca 20	Sc 21
5.41	5.85
---	---
1.11	---
0.90	---
0.94	---
40.08	44.96
Sr 38	Y 39
5.00	5.53
---	---
1.02	---
1.14	---
1.10	---

Параметры

Расстояние между ближайшими соседями
Ковалентный кристалл: $d = d$
Ионный кристалл: $d = r_i^c + r_i^a$
Металл: $r_0^3 k^3 F = 9\pi Z/4$
Инертный газ: $d = 1.12\sigma$

87	62	88.91	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15	F16	F17
Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
4.45	4.86	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	2	3	
---	---	2.02	2.02	2.01	---	1.99	2.27	1.99	1.95	1.96	1.95	1.94	1.93	1.99	1.92	
0.98	---	0.83	0.86	0.85	---	0.83	0.81	0.71	0.75	0.61	---	0.72	0.78	0.70	---	
1.60	---	1.11	---	1.08	---	1.04	---	1.02	---	0.99	---	0.96	---	0.94	---	
1.29	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
137.3	138.9	140.1	140.9	144.2	(147)	150.4	152.0	157.2	158.9	162.5	164.9	167.3	168.9	173.0	175.0	
Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw	
88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	
4.24	4.63	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
---	---	1.99	1.81	1.71	1.66	1.78	2.01	---	---	---	---	---	---	---	---	
---	---	0.59	---	0.72	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
---	---	---	---	1.05	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
1.37	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
(226)	(227)	232.0	(231)	238.1	(237)	(244)	(243)	(247)	(247)	(252)	(254)	(257)	(257)	(255)	(256)	

Простые металлы

Металлы с незаполненной оболочкой

Степень ковалентности, максимальная в ковалентных кристаллах,

$$\alpha_c = V_2 / \sqrt{V_2^2 + V_3^2}.$$

Значению α_c пропорциональны, например, энергии в пересчете на одну связь для изоэлектронных соединений (т.е. имеющих подобные валентные оболочки) как гомеополярных, так и гетерополярных кристаллов (рис. 1.1.14); другая закономерность — уменьшение энергии связи при уменьшении степени металличности.

Ван-дер-Ваальсово взаимодействие

Оно всегда существует между близко расположенными атомами, но играет важную роль лишь в отсутствие более сильных механизмов связи. Это слабое взаимодействие (с характерной энергией до 0,2 эВ/атом) между нейтральными атомами и между молекулами. Природа его также имеет электростатический характер: хотя средний электрический дипольный момент нейтральных атомов, как и многих молекул, равен нулю, эти атомы и молекулы притягиваются друг к другу электрическими силами. В одном из двух соседних атомов электронная оболочка смещается, например, в сторону второго атома. (Причину смещения иногда наглядно представляют как результат удара при тепловом движении; однако, по принципу неопределенности, у каждого атома имеется флуктуирующий дипольный момент с быстроменяющейся ориентацией и амплитудой.) В поле диполя происходит поляризация другого атома, причем образовавшийся второй диполь притягивается к первому (рис. 1.1.15): разноименные заряды оказываются ближе друг к другу, чем одноименные.

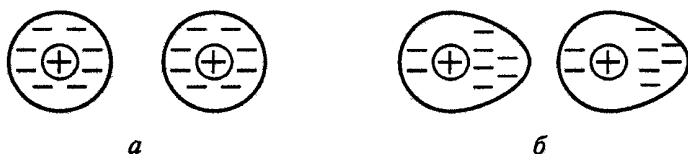


Рис. 1.1.15. Схема ван-дер-Ваальсова взаимодействия: *a* — два невзаимодействующих атома; *б* — взаимодействующие атомы

Индуктируемое диполем поле убывает пропорционально кубу расстояния. При этом потенциальная энергия взаимодействия между диполями (приводящая к притяжению)

$$\mathcal{E}_{\text{пр}} = -A/r^6.$$

Полная энергия (рис. 1.1.16)

$$\mathcal{E} = -A/r^6 + B \exp(-r/\rho),$$

или

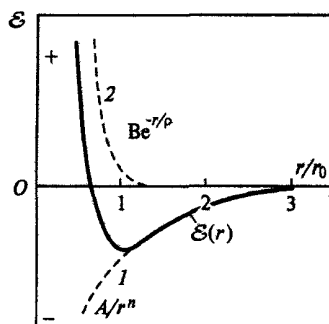


Рис. 1.1.16. Полная потенциальная энергия ван-дер-Ваальсова взаимодействия (сплошная кривая), полученная при сложении энергий притяжения (1) и отталкивания (2)

$$\epsilon = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

(потенциал Леннарда — Джонса). Постоянные σ и ϵ имеют порядок примерно 0,1 нм и 10^{-2} эВ. Количественно в точке равновесия $E \approx 0,1$ эВ.

Поскольку ограничения на направления связей отсутствуют, твердые тела, в которых связи обусловлены силами Ван-дер-Ваальса, стремятся образовать плотноупакованные кристаллические структуры с максимально возможным числом ближайших соседей у каждого атома. Силами Ван-дер-Ваальса связаны атомы кристаллов инертных газов Ne, Ar, Kr, Xe, а также кристаллы из молекул с насыщенными ковалентными связями (например, кристаллы многих насыщенных органических соединений, а также твердые H_2 , N_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2). Связи Ван-дер-Ваальса между молекулами разрываются гораздо легче, чем ковалентные связи (например, энергия возгонки Cl_2 составляет 0,2 эВ на молекулу, а энергия диссоциации — 2,5 эВ на молекулу).

Смешанные ковалентные и ван-дер-Ваальсовы связи определяют структуру графита, в котором атомы С в каждом слое расположены в вершинах правильных шестиугольников, так что три из четырех электронов внешней оболочки каждого атома участвуют в образовании ковалентных связей внутри слоя (четвертый электрон свободен). Расстояние между слоями велико, поскольку притяжение между ними осуществляется только за счет ван-дер-Ваальсова взаимодействия, и слои могут легко скользить друг относительно друга.

Водородная связь

Атом водорода, имеющий один электрон, может образовать ковалентную связь только с одним атомом, при этом электронная плотность смещается в сторону этого атома, т.е. протон и электрон образуют диполь.

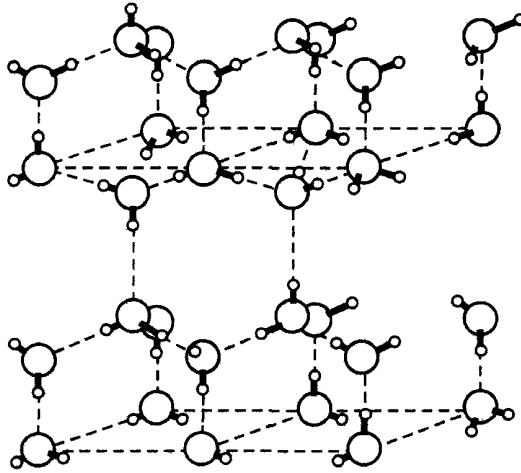


Рис. 1.1.17. Водородные связи (штриховые линии) в кристалле льда

Положительный заряд диполя может притягиваться ко второму атому, обладающему сильной электроотрицательностью (O, F, в меньшей степени N).

Эту дипольную связь называют *водородной*, ее энергия изменяется в интервале 0,1...0,5 эВ.

Водородные связи существенны при взаимодействии молекул H_2O (рис. 1.1.17), играют определяющую роль в полимеризации таких соединений, как HF, HCN, NH_4F , ответственны за сегнетоэлектрические свойства твердых тел и др.

■ Потенциал в атомах приближенно описывается известными универсальными соотношениями (закон Кулона, потенциал Томаса — Ферми, аппроксимация Нильсен и др.).

Тип связи в кристаллах определяется особенностями распределения потенциала вдали от ядер.

Реально существуют не чисто металлические, ковалентные, ионные связи, а промежуточные их типы, характеризующиеся количественно ионностью и металличностью, которые можно определить по приведенным выше данным.

1.2. Структура кристаллов

Рассмотрение геометрических структур идеальных кристаллов, связанных с их симметрией, позволяет ввести новые понятия и определения, необходимые для описания анизотропных свойств твердых тел, а также установить связь геометрических свойств кристаллических структур с такими физическими понятиями, как брэгговское отражение, зоны Бриллюэна и пространство импульсов.

Симметрия кристаллов

В твердых телах каждый ион (ядро) удерживается силами, являющимися равнодействующими сил кулоновского притяжения к делокализованным электронам (представляющим собой «облака» пространственного заряда) и сил отталкивания от практически точечных ядер (ионов). Очевидно, что эти силы образуют для данного иона сложный потенциальный рельеф с определенными координатами минимумов, соответствующими устойчивым положениям этого иона. Кулоновское поле изолированного ядра симметрично; электронные оболочки атома, представляющие собой стоячие волны в этом поле, обладают достаточно высокой симметрией. Поэтому при сближении атомов наиболее энергетически выгодно образование правильных кристаллов.

Идеальный монокристалл представляет собой бесконечное повторение в трехмерном пространстве идентичных блоков одинаковой ориентации. Каждый блок, называемый *базисом*, может представлять собой атом, молекулу либо группу атомов или молекул. Базис — это количество вещества, содержащееся в элементарной ячейке, которая имеет форму, например, трехмерного параллелепипеда. Перемещая эту ячейку на определенные дискретные расстояния во всех трех направлениях (*операция трансляции*), можно заполнить все пространство.

Однако фактическое определение элементарной ячейки остается до некоторой степени произвольным. Очевидно, что для этой цели можно было бы выбрать много параллелепипедов подходящих размеров, формы и ориентации (рис. 1.2.1). Если некоторая точка структуры есть центр симметрии (следовательно, и все эквивалентные точки обладают этим свойством), то ее удобно выбрать в качестве центра ячейки. При этом ячейка будет центрально-симметричной. Известен прием построения ячеек *Вигнера — Зейтца** (рис. 1.2.2). Каждая является множеством

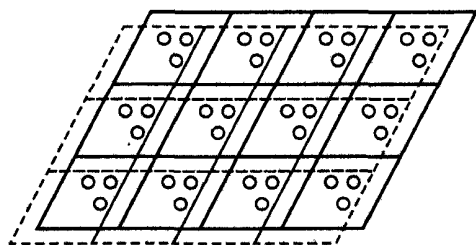


Рис. 1.2.1. Различные возможности выбора элементарной ячейки

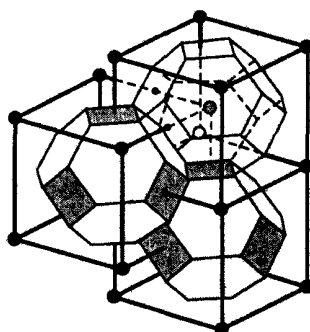


Рис. 1.2.2. Ячейка Вигнера — Зейтца для ОЦК-решетки

* В математике их называют *ячейками Дирихле*.

точек, расположенных ближе к данному узлу решетки, чем к какому-либо другому. Для построения такой ячейки из выбранного центра нужно провести отрезки к ближайшим эквивалентным узлам решетки, затем построить плоскости, перпендикулярные этим отрезкам и проходящие через их середину. Тогда область, ограничивающая все плоскости, будет, очевидно, ячейкой Вигнера — Зейтца.

Трансляционная симметрия является наиболее очевидной для кристаллических твердых тел. Согласно требованиям этой симметрии, можно выбрать три вектора трансляции \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 так, чтобы вектор трансляции

$$\mathbf{T} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

(где n_1 , n_2 и n_3 — произвольные целые числа) соединял два положения в кристалле, имеющих одинаковые атомные окружения. Векторы трансляции \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 и \mathbf{a}_3 (основные векторы) направлены вдоль трех смежных ребер элементарной ячейки, имеющей форму параллелепипеда — наименьшего многогранника, сохраняющего все свойства кристалла. Однако трансляционная симметрия означает не только то, что расположения атомов на противоположных границах элементарной ячейки должны быть одинаковы, но и то, что локальное расположение атомов вблизи любой точки \mathbf{r} (совпадающей или не совпадающей с положением атома) должно быть тем же, что и вблизи любого множества точек \mathbf{r}' , связанных с \mathbf{r} соотношением

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{T}.$$

Множество операторов трансляции \mathbf{T} определяет пространственную решетку, или *решетку Браве*. Понятие пространственной решетки является чисто геометрическим. Реальная кристаллическая решетка получается, когда базисы заполняют все пространство вокруг каждой геометрической точки решетки Браве. Кроме трансляционной решетка Браве может характеризоваться симметрией относительно поворота на $2\pi/2$, $2\pi/3$, $2\pi/4$, $2\pi/6$ рад вокруг оси симметрии (соответственно второго, третьего, четвертого, шестого порядка); зеркального отражения относительно плоскости; винтового поворота и др.

В трехмерном пространстве наиболее общим типом решетки является триклинная решетка, у которой элементарная ячейка имеет вид параллелепипеда с отличными от прямых углами и векторами трансляции \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 и \mathbf{a}_3 разной длины. При выполнении некоторых специальных соотношений между сторонами и углами ячейки получается 13 «особых типов решеток», т.е. всего 14 трехмерных решеток Браве. Эти решетки представлены либо элементарными ячейками, либо ячейками большего объема, если последние лучше выявляют свойства симметрии. Из табл. 1.2.1 ясно, как 14 решеток по признакам симметрии можно разделить на семь кристаллических систем — *сингоний*. Элементарные ячейки для этих семи систем получают при последовательных нарушениях кубической симметрии (рис. 1.2.3).

Таблица 1.2.1

Семь трехмерных кристаллических сингоний и 14 решеток Браве

Сингония	Ограничения, накладываемые на размеры и углы в стандартных элементарных ячейках	Решетка Браве
Триклинная	$a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha \neq \beta \neq \gamma$	Простая
Моноклинная	$a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Простая Объемно-центрированная
Ромбическая	$a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Простая Базоцентрированная Объемно-центрированная Гранецентрированная
Тетрагональная	$a_1 = a_2 \neq a_3, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Простая Объемно-центрированная
Кубическая	$a_1 = a_2 = a_3, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Простая кубическая Объемно-центрированная Гранецентрированная
Тригональная	$a_1 = a_2 = a_3,$ $120^\circ > \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Ромбоэдрическая простая
Гексагональная	$a_1 = a_2 \neq a_3, \alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$	Простая

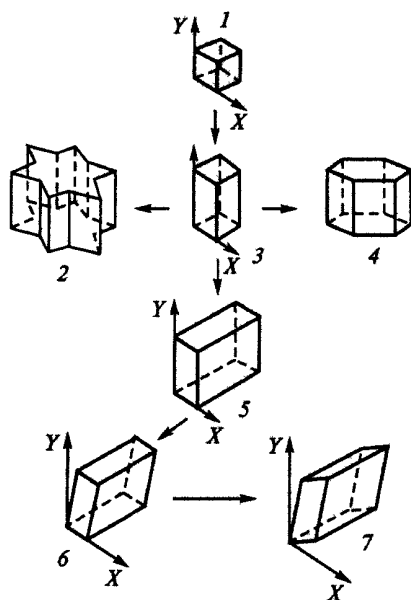


Рис. 1.2.3. Семь трехмерных кристаллических систем, полученных последовательными нарушениями кубической симметрии: 1 — кубическая; 2 — гексагональная; 3 — тетрагональная; 4 — тригональная; 5 — ромбическая; 6 — моноклинная; 7 — триклинная

Необходимо напомнить, что в кристаллографии термин «структура» не эквивалентен термину «кристалл», а обозначает совокупности математических точек, каждой из которых поставлена в соответствие группа атомов с данной симметрией. Два кристалла могут иметь одну и ту же структуру, даже если базис одного из них состоит всего из одного атома, а базис другого содержит два, три или даже несколько тысяч атомов.

Характерным примером ковалентных кристаллов с неодноатомным базисом является алмаз (и аналогичные по строению кристаллы Si, Sb, Sn); он имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру с базисом из двух атомов, сдвинутых в направлении большой диагонали куба на $1/4$ ее длины, так что каждый атом имеет четыре ближайших соседа, расположенных симметрично — в вершинах правильного тетраэдра (рис. 1.2.4). Наиболее плотно упакованы атомы в гранецентрированной кубической (рис. 1.2.5) и (точно с той же плотностью) в гексагональной плотноупакованной (ГПУ) (рис. 1.2.6) решетках. Последняя имеет простую гексагональную решетку с базисом из двух атомов. Кроме перечисленных выше часто встречается также объемно-центрированная кубическая (ОЦК) решетка (рис. 1.2.7).

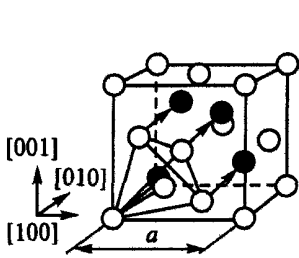


Рис. 1.2.4. Кристаллическая решетка со структурой алмаза

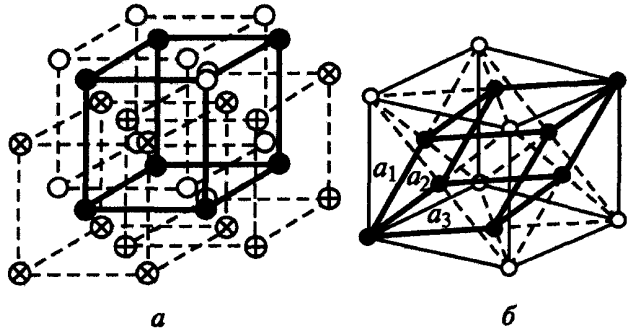


Рис. 1.2.5. ГЦК-решетка: *a* — четыре взаимопроникающие подрешетки; *б* — решетка Браве

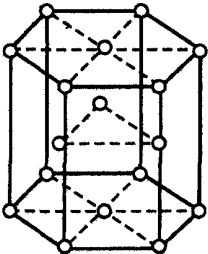


Рис. 1.2.6. Общепринятая элементарная ячейка ГПУ-структуры

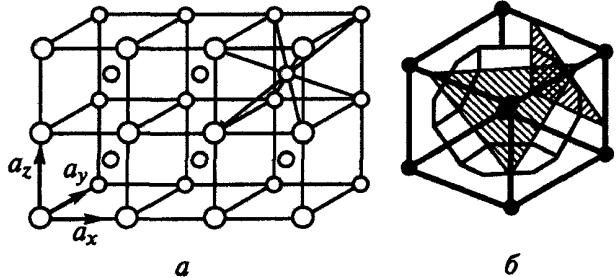


Рис. 1.2.7. ОЦК-решетка (*a*) и ее ячейка Вигнера — Зейтца (*б*)

Индексы Миллера и кристаллографические направления

При рассмотрении кристаллов возникает необходимость описания плоскостей, направлений и узлов решетки. За начало координат принимают узел, базис системы координат (в общем случае неортогональной) составляют векторы \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 , а за единицы измерения вдоль соответствующих осей принимают постоянные решетки a_1 , a_2 , a_3 , т.е. координаты узлов описываются целыми числами (их принято записывать в двойных квадратных скобках). Направление принято обозначать координатами того узла, радиус-вектор которого параллелен этому направлению; соответствующие числа записывают в квадратных скобках.

В общем случае трехмерной решетки, в которой длины основных векторов трансляции \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 произвольны, углы между парами этих векторов не обязательно равны 90° . На рис. 1.2.8 показана часть решетки, где точки O , A , B и C представляют собой узлы решетки и выбраны таким образом, что векторы \vec{OA} , \vec{OB} и \vec{OC} совпадают по направлению с векторами трансляции. Расстояния $|OA|$, $|OB|$ и $|OC|$ в целое число раз n_1 , n_2 и n_3 превосходят длины соответствующих основных векторов.

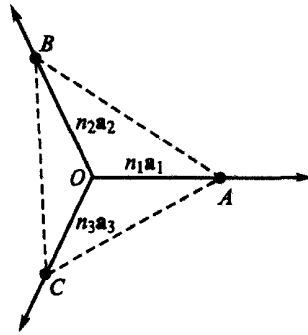


Рис.1.2.8. Плоскость, проходящая через точки решетки A , B и C . \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 — элементарные векторы; n_1 , n_2 , n_3 — произвольные числа

Для задания плоскости ABC вполне было бы достаточно указать проекции $(n_1|\mathbf{a}_1|, n_2|\mathbf{a}_2|, n_3|\mathbf{a}_3|)$, однако такое обозначение слишком громоздко и поэтому не применяется. Не используется и более краткое обозначение плоскости, а именно (n_1, n_2, n_3) . Вместо этого плоскость ABC удобно обозначать как (hkl) , где h , k , l — набор целых чисел, причем

$$h:k:l = n_1^{-1} : n_2^{-1} : n_3^{-1}. \quad (1.2.1)$$

Плоскость, которая удовлетворяет отношению (1.2.1), имеет индексы Миллера (hkl) . Использование индексов Миллера проще всего продемонстрировать на примере кубической решетки (рис. 1.2.9). Таким образом обозначают плоскости и в структурах с более низкой симметрией.

Плоскость $(hk0)$ пересекает ось c (направление OC) на бесконечно большом расстоянии; очевидно, такая плоскость параллельна оси c . Аналогично плоскость, параллельную осям b и c , обозначают $(h00)$. В соответствии с принципом использования наименьшего из подходящих целых чисел любую плоскость $(h00)$, если о ней не нужно сообщать дополнительной информации, обозначают как (100) . Отметим, в этом случае обозначение вида (n_1, n_2, n_3) пришлось бы записывать как $(1, \infty, \infty)$, что менее удобно.

Если рассматриваемая плоскость пересекает ось a_1 в области отрицательных значений координат, в соответствии с терминологией Миллера используют обозначение $(\bar{h}kl)$. На рис. 1.2.9 показаны плоскости (100) и $(\bar{1}00)$, связанные одна с другой трансляционной симметрией. Символом $\{hkl\}$ обозначают все плоскости, эквивалентные (hkl) вследствие симметрии. В гексагональных и тригональных кристаллах положения кристаллографических плоскостей также можно задавать тремя индексами Миллера. Однако для этих кристаллографических классов более принято использовать набор четырех индексов Миллера, представляющих собой обратные значения координат точек пересечения плоскости с осями a_1, a_2, a_3 и c (рис. 1.2.10). Соотношения между компланарными векторами a_1, a_2, a_3 накладывают условие на первые три индекса Миллера: их сумма должна быть равна нулю.

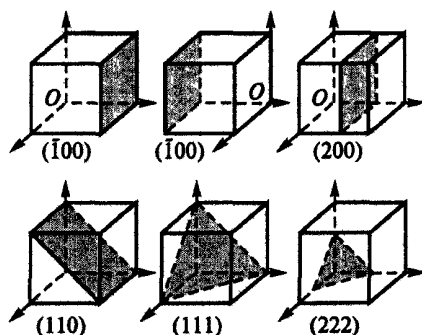


Рис.1.2.9. Наиболее часто встречающиеся плоскости кубической решетки и индексы Миллера

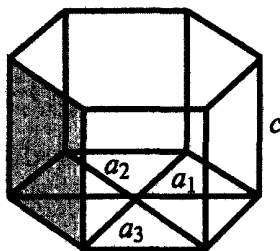


Рис.1.2.10. Наиболее естественная элементарная ячейка для гексагональных и тригональных кристаллов

Обратная решетка

Чтобы определить физическую модель кристаллической структуры, надо задать значения некоторой функции пространственных координат $f(\mathbf{r})$ (это может быть локальная концентрация электронов, электростатический потенциал и т.д.). Эту функцию надо связать с расположением атомов. Условие трансляционной симметрии состоит в том, что она должна быть периодической функцией (рис. 1.2.11):

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = f(\mathbf{r}).$$

Хорошо известны периодические функции для одного измерения. Так, для функции, изображенной на рис. 1.2.11, а,

$$f(x + T) = f(x), \quad (1.2.2)$$

где T имеет вид $T_1 a$, причем a — период функции, а T_1 — целое число.

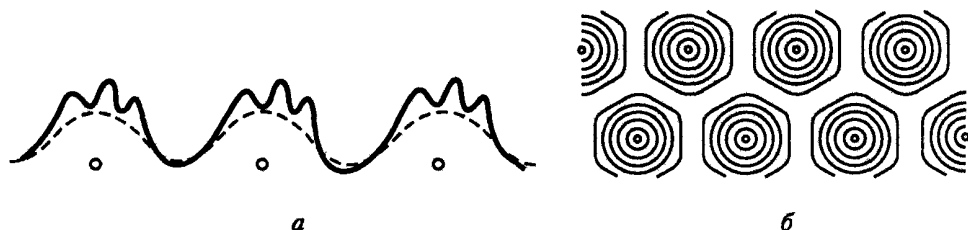


Рис. 1.2.11. Периодическая функция одной (а) и двух (б) переменных

Координатное описание периодических функций удобно дополняется гармоническим анализом, т.е. разложением на гармоники в ряд Фурье (так, в одномерном случае $f(x) = \sum A_n e^{i 2\pi n x / a}$, где n — целое число), с последующим рассмотрением зависимости амплитуды A_n от волнового числа $k = 2\pi n / a$. Так из пространства координат переходят в пространство волновых векторов (*обратное пространство*), которое при описании частиц и квазичастиц твердого тела совпадает (с точностью до множителя \hbar) с пространством импульсов. Как и функции координатного пространства, функции пространства импульсов для кристалла обладают периодичностью, которая для обратного пространства описывается обратной решеткой.

Разложение $f(x)$ в ряд Фурье записывают в виде

$$f(x) = \sum_G A_G e^{-iGx}, \quad (1.2.3)$$

$$G = 2\pi n / a. \quad (1.2.4)$$

Взятые из набора обратных длин решетки коэффициенты в (1.2.3), как

известно, описываются выражением

$$A_G = \frac{1}{a} \int_0^a f(x) e^{-iGx} dx. \quad (1.2.5)$$

Область интегрирования в данном случае $0 < x < a$, т.е. совпадает с одной элементарной ячейкой решетки. Простейшее доказательство того, что из выражения (1.2.3) следует условие периодичности (1.2.2), можно получить, воспользовавшись равенством

$$e^{iGT} = 1, \quad (1.2.6)$$

справедливым для любого G и для всех трансляций T . Справедливость этого равенства следует из того, что

$$GT = \frac{2\pi n}{a} T_1 a = 2\pi n T_1 = 2\pi N,$$

где N — целое число (если G принимает одно из разрешенных значений и $T = T_1 a$). Вывод формулы (1.2.5) также вытекает из равенства (1.2.6).

Распространение указанных зависимостей на трехмерный случай приводит к следующему. Если в качестве координатных осей взяты \mathbf{a}_x , \mathbf{a}_y , \mathbf{a}_z и

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{T}) \equiv f(\mathbf{r} + T_x \mathbf{a}_x + T_y \mathbf{a}_y + T_z \mathbf{a}_z) = f(\mathbf{r}),$$

то

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{G_x, G_y, G_z} A(G_x, G_y, G_z) \exp\{i[G_x x + G_y y + G_z z]\}, \quad (1.2.7)$$

где каждое из чисел G_x и т.д. есть обратная длина из набора $2\pi n/a_x$.

Перепишем выражение (1.2.7) в виде

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} A_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}), \quad (1.2.8)$$

где \mathbf{G} — вектор с компонентами (G_x, G_y, G_z) , обладающий свойствами типа (1.2.4), т.е. для любого такого вектора

$$\begin{aligned} \mathbf{G}\mathbf{T} &= (G_x T_x a_x + G_y T_y a_y + G_z T_z a_z) = \\ &= \frac{2\pi n_x}{a_x} T_x a_x + \frac{2\pi n_y}{a_y} T_y a_y + \frac{2\pi n_z}{a_z} T_z a_z = 2\pi N. \end{aligned}$$

Для прямоугольной решетки при построении обратной решетки следует принять в качестве тройки базисных векторов следующие:

$$\mathbf{T}_1 = \frac{[\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]}{\mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]}, \quad \mathbf{T}_2 = \frac{[\mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1]}{\mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]}, \quad \mathbf{T}_3 = \frac{[\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2]}{\mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]}$$

(здесь $[\mathbf{a}_i, \mathbf{a}_j]$ — векторное произведение), а вектор

$$\mathbf{G} = G_1 \mathbf{T}_1 + G_2 \mathbf{T}_2 + G_3 \mathbf{T}_3 = 2\pi n_1 \mathbf{T}_1 + 2\pi n_2 \mathbf{T}_2 + 2\pi n_3 \mathbf{T}_3. \quad (1.2.9)$$

Можно написать также формулу типа (1.2.9) для коэффициента разложения (1.2.8):

$$A_G = \frac{1}{V} \int_V f(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

где V — объем ячейки. Векторы, определяемые формулой (1.2.9), т.е.

$$\mathbf{G} = 2\pi n_1 \mathbf{T}_1 + 2\pi n_2 \mathbf{T}_2 + 2\pi n_3 \mathbf{T}_3,$$

образуют решетку с основной ячейкой, построенной на векторах $2\pi\mathbf{T}_1$, $2\pi\mathbf{T}_2$, $2\pi\mathbf{T}_3$. Она, очевидно, обладает трансляционной симметрией. Эту решетку называют *обратной* по отношению к исходной прямой решетке; она представляет собой инвариантный геометрический объект, свойства которого играют важную роль в физике твердых тел. Для примера на рис. 1.2.12 показана обратная решетка для ГЦК-решетки. Радиусы-векторы, определяющие узлы обратной решетки, имеют координаты, совпадающие с символами Миллера плоскостей, в которых есть узлы прямой решетки. Так, верхняя горизонтальная плоскость (001) отображается узлом обратной решетки с координатами (001), а наклонные плоскости (111) и $(1/2, 1/2, 1/2)$, проходящие через узлы в центрах граней, — в центр этого куба соответственно.

Некоторые простейшие геометрические свойства обратной решетки: каждый вектор обратной решетки перпендикулярен некоторому множеству плоскостей прямой решетки; вектор $|\mathbf{G}|$ обратно пропорционален расстоянию между плоскостями прямой решетки, перпендикулярными \mathbf{G} .

Обозначение плоскостей решетки с помощью координат соответствующих им векторов обратной решетки эквивалентно применению индексов Миллера. Отрезки, отсекаемые рассматриваемой плоскостью на координатных осях, выраженные в единицах длин соответствующих базисных векторов, обратно пропорциональны целым числам n_1 , n_2 , n_3 . Эти целые числа и представляют индексы Миллера данной плоскости (см. рис. 1.2.12); их записывают в виде (n_1, n_2, n_3) .

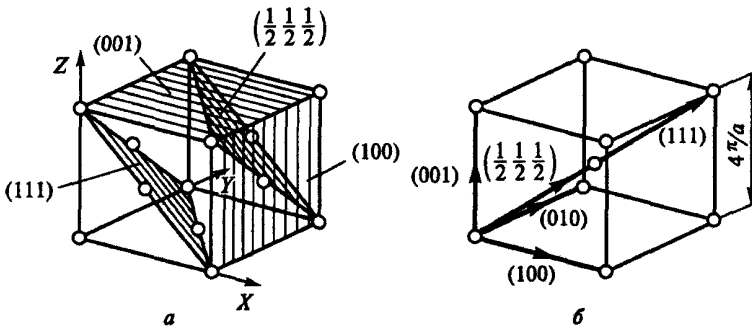


Рис. 1.2.12. ГЦК-решетка (а) и ее обратная решетка (б)

Объем элементарной ячейки решетки обратно пропорционален объему элементарной ячейки прямой решетки.

Прямая решетка является обратной по отношению к своей обратной решетке. Например решетка, обратная гранецентрированной кубической, есть объемно-центрированная кубическая решетка, и наоборот.

Элементарная ячейка обратной решетки не обязательно имеет форму параллелепипеда.

Большое значение в физике твердого тела имеет понятие о ячейке Вигнера — Зейтца в обратной решетке. Такую ячейку называют *зоной Бриллюэна*; для ОЦК-решетки построение зоны Бриллюэна изображено на рис. 1.2.7.

В зоне Бриллюэна выделяют особые, с позиций симметрии обратной решетки, точки; их принято обозначать заглавными буквами греческого и латинского алфавитов (рис. 1.2.13).

Обратная решетка и обратное пространство тесно связаны с пространством волновых векторов \mathbf{k} и пространством импульсов квазичастиц (электронов, фононов и др.) в твердом теле, в котором они отображаются в виде точек, если известен импульс (квазиимпульс) этих частиц $\hbar\mathbf{k}$ (напомним, что в этом случае в обычном пространстве их координаты не определены). Это проясняет такие свойства обратной решетки, как соответствие плоскостей точкам и наоборот: ведь квазичастица с известным \mathbf{k} , изображаемая точкой в \mathbf{k} -пространстве (и в обратном пространстве), в координатном пространстве описывается плоской волной (см. разд. 2.2).

Существенно, что границы зоны Бриллюэна соответствуют условиям полного брэгговского отражения квазичастиц, которое играет большую роль в распространении волн в твердом теле.

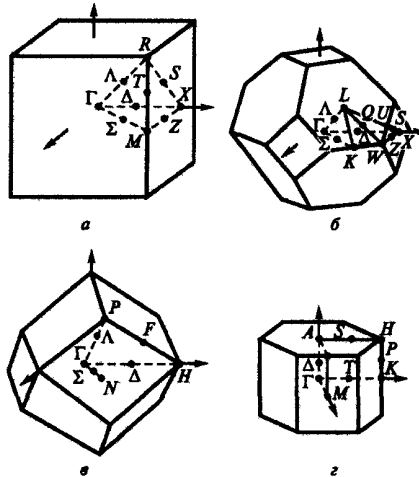


Рис. 1.2.13. Зоны Бриллюэна: *a* — простой кубической решетки; *b* — ГЦК-решетки; *v* — ОЦК-решетки; *z* — гексагональной решетки (показаны наиболее важные точки и линии симметрии и их обозначения)

Брэгговское отражение

При взаимодействии с правильной решеткой рассеивающих центров и волны любой природы (электроны, фотоны, фононы) в результате дифракции волна может либо проходить без изменения, либо отражаться.

Для произвольного угла падения θ волны условие образования отраженной волны записывают в виде

$$n\lambda = 2a \sin \theta,$$

где λ — длина волны; n — целое число (*формула Вульфа — Брэгга*). Это условие можно вывести, рассматривая соотношения между фазами волн, отраженных от разных плоскостей решетки (рис. 1.2.14). Чтобы дифрагированные пучки усиливались, на избыточном пути ABC должно укладываться целое число длин волн. Переходя к терминам обратного пространства, можно получить, что в правильной решетке волна может испытывать дифракцию лишь в том случае, если при этом изменение $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$ волнового вектора \mathbf{k} равно $\mathbf{G}n$. В противоположном случае при интерференции волн, рассеянных различными узлами, интенсивность дифрагированной волны обращается в нуль. Если волновой вектор \mathbf{k} изменяется на $\mathbf{G}n$, т. е.

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}n,$$

и рассеянные волны складываются, то первичная волна испытывает отражение. При этом новая волна имеет ту же частоту, что и падающая: $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|$, или $|\mathbf{k}'|^2 = (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2$. Отсюда можно получить *условие Брэгга*

$$\mathbf{k}\mathbf{G} = -G^2/2,$$

означающее, что отражаются те и только те волны, волновые векторы \mathbf{k} которых оканчиваются на плоскостях, делящих пополам векторы трансляции \mathbf{G} обратной решетки. Эти плоскости, кстати, и являются множеством точек, равноудаленных от узлов обратной решетки, т.е. границами ячеек Вигнера — Зейтца в \mathbf{k} -пространстве, или границами зон Бриллюэна. Другими словами, волны с \mathbf{k} , лежащими внутри зон Бриллюэна, не испытывают рассеяния, а с \mathbf{k} на границах этих зон — отражаются.

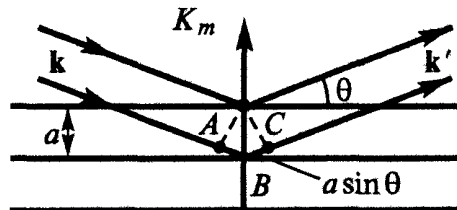


Рис. 1.2.14. Брэгговское отражение

■ Из-за симметрии волновых функций электронов в атомах наиболее энергетически выгодны упорядоченные структуры атомов. Обратную решетку строят по заданному алгоритму из произвольной прямой решетки.

Переход от прямой решетки к обратной соответствует переходу от пространства координат к пространству импульсов. Первая зона Бриллюэна — это ячейка Вигнера — Зейтца в обратной решетке.

Движущиеся в кристалле частицы с импульсами, соответствующими границам зоны Бриллюэна, испытывают брэгговское отражение.

1.3. Дефекты кристаллической структуры. Аморфные тела

В реальных твердых телах всегда имеются дефекты кристаллической структуры (нарушения трансляционной симметрии), связанные с конечными размерами твердого тела (поверхностью), внешними воздействиями (механическими, тепловыми, радиационными и др.) и примесями, которые оказывают существенное влияние на все свойства твердых веществ. Если число дефектов становится столь велико, что трансляционная симметрия нарушается уже при одной—двух трансляциях на основной вектор, то происходит качественный скачок — переход кристаллической структуры в аморфную (характеризующуюся только ближним порядком). Количественные оценки степени влияния аморфизации и дефектов на переносные, механические и другие свойства твердых тел приведены ниже.

Если дефекты рассматривать как n -мерные нарушения в кристаллической решетке, то они могут быть: точечными ($n = 0$), линейными ($n = 1$), плоскими ($n = 2$), объемными ($n = 3$).

К точечным дефектам относят атомы посторонней примеси, которые могут располагаться как в узлах, так и в междоузлиях основной решетки (матрицы) кристалла; вакансии — пустые узлы матрицы; междоузельные атомы самой матрицы; посторонние атомы, адсорбированные на поверхности кристалла. Линейные дефекты представляют собой дислокации. К плоским дефектам принадлежат границы зерен кристаллов-двойников, границы самого кристалла и зоны Гинье — Престона, представляющие собой скопления примесных атомов в кристалле, пока еще когерентных с самой матрицей, т.е. область предвыделения. Объемные дефекты, по существу, являются макроскопическими нарушениями. Это закрытые и открытые поры, трещины, включения посторонней фазы. Сложные дефекты наименее изучены. Они могут возникать вследствие взаимодействия атомов или ионов примесей с вакансиями. Такие дефекты еще называют *ассоциированными*.

Точечные дефекты в чистых кристаллах

Согласно основным принципам статистической физики, даже в том случае, когда средняя кинетическая энергия атомов очень мала, в кристалле всегда найдется некоторое количество атомов, кинетическая энер-

гия которых может быть очень велика. При этом в соответствии с вероятностным характером этого явления любой атом кристалла в тот или иной момент времени может приобрести энергию, значительно большую, чем средняя кинетическая энергия атомов кристалла. Такой атом может выйти из своего равновесного положения, т.е. узла решетки. Перемещаясь по кристаллу и передавая энергию остальным атомам, он занимает новое равновесное положение. Если все ближайшие узлы решетки заняты, то он может разместиться только в междоузлии (где в потенциальном рельефе для атома в твердом теле имеются минимумы). Оставшийся пустым узел решетки называют *вакансией*. Точечные дефекты в виде совокупности вакансий и атомов в междоузлиях называют *дефектами по Френкелю* (рис. 1.3.1).

Парные дефекты по Френкелю возникают легче в кристаллах, содержащих большие межатомные промежутки, чем в плотноупакованных. В последних для междоузельных атомов нет места. Примером кристаллов первого типа являются кристаллы со структурой алмаза (рис. 1.3.2), а кристаллов второго типа — металлы с плотной упаковкой. Так, маловероятно встретить при обычных условиях междоузельные атомы в ГЦК-металлах. Единственным типом междоузельных атомов здесь являются лишь малые примесные атомы, такие, как атомы В, С, N.

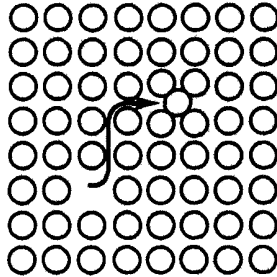


Рис. 1.3.1. Дефект по Френкелю

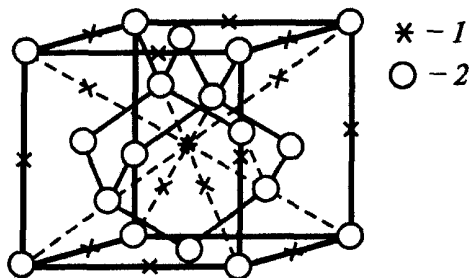


Рис. 1.3.2. Расположение тетраэдрических междоузлий в структуре алмаза:
1 — междоузлие; 2 — атом

Полупроводники со структурой алмаза, ZnS и близкие к ним являются относительно рыхлыми. Они содержат большие межатомные пустоты, в которых могут легко размещаться междоузельные атомы. Междоузлия в структуре алмаза имеют тетраэдрическое окружение (см. рис. 1.3.2).

По возможности размещения междоузельных атомов структуры с ионной связью занимают промежуточное положение между плотноупакованными металлами и полупроводниками с ковалентной связью. Несмотря на то, что геометрия решетки оставляет для них некоторое пространство, ионы часто сильно различаются по объему, и в результате упаковка получается довольно плотной. Поэтому вероятность появления междоузельных атомов в ионных соединениях сильно изменяется от одного вещества к другому.

Кроме парных дефектов, по Френкелю, в кристаллах имеются и одиночные точечные дефекты — вакансии, дефекты по Шоттки. Обычно они встречаются в кристаллах с плотной упаковкой атомов, где образование междоузельных атомов затруднено и энергетически невыгодно. Процесс образования дефектов в таком кристалле может происходить следующим образом. Некоторые атомы из приповерхностного слоя в результате теплового движения выходят из кристалла на поверхность (рис. 1.3.3). Образовавшаяся вакансия мигрирует затем в объем кристалла.

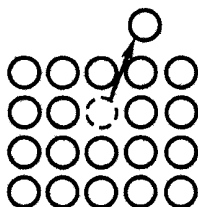


Рис. 1.3.3. Дефект по Шоттки

Как всякий точечный дефект, вакансии приводят к нарушениям внутреннего периодического поля в кристалле. Следовательно, это должно приводить к возникновению локальных уровней в запрещенной зоне полупроводника (см. разд. 2.3, 2.5). В германии и кремнии эти уровни должны носить акцепторный характер. Действительно, удаление одного из матричных атомов в таких кристаллах приводит к незавершенности электронных орбит соседних с вакансией атомов, т.е. эти атомы способны воспринимать электроны из валентной зоны: в этом случае возникновение вакансии эквивалентно образованию четырехзарядного акцептора.

В гетерополярных полупроводниках типа $A^{III}B^V$, например, акцепторный или донорный характер уровней вакансий зависит от того, какого из атомов не хватает в решетке кристалла. Пустые металлоидные узлы,

т.е. вакансии A , являются донорами, а вакансии B — акцепторами. В щелочно-галогидных кристаллах вакансия аниона (т.е. «отсутствие отрицательного заряда») действует как эффективный положительный заряд. Поскольку кристалл в целом должен оставаться электронейтральным, концентрации положительных и отрицательных вакансий должны быть равны. Однако при наличии в кристалле электронов или дырок, а также при образовании сложных дефектов такое равенство не является обязательным.

Электроны принимают участие, например, в образовании центров окраски в щелочно-галогидных кристаллах и представляют собой анионную вакансию, которая, имея эффективный положительный заряд, удерживает при себе свободный электрон (рис. 1.3.4). Этот электрон может появиться в кристалле, например, в результате ионизации избыточного атома щелочного металла. Такой F -центр вызывает появление полос поглощения в видимой области спектра (бесцветный щелочно-галогидный кристалл становится окрашенным).

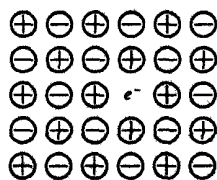


Рис. 1.3.4. F -центр окраски в щелочно-галогидном кристалле

Точечные дефекты в ионных кристаллах оказывают сильное влияние на электропроводность, которая в большей мере обусловлена движением заряженных точечных дефектов — вакансий, междоузельных собственных или примесных ионов (ионная проводимость).

Очевидно, что равновесная концентрация вакансий обоих типов зависит от температуры и от энергии образования вакансии, которую называют энергией дефектообразования \mathcal{E}_d . В случае вакансии по Френкелю — это энергия отрыва атома от равновесного положения, а в случае вакансии по Шоттки к ней добавляется энергия, затрачиваемая на перемещение атома к стокам.

Процесс образования вакансий имеет вероятностный характер, поэтому концентрация вакансий

$$N_v = A \exp[-\mathcal{E}_d / (k_B T)],$$

где A — коэффициент пропорциональности, зависящий от общего числа атомов в единице объема кристалла и от числа пустых мест, в которые может перескочить атом.

Обычно энергия дефектообразования велика по сравнению с тепловой энергией $k_B T$ и составляет 1...2 эВ для различных кристаллов.

Если $\mathcal{E}_d = 1,0$ эВ и $A = 10^{22}$ см⁻³, то концентрация вакансий будет меняться с изменением температуры очень быстро (при $T = 300$ К $N_v \approx 6 \cdot 10^4$ см⁻³, а при $T \approx 1100$ К $N_v \approx 2 \cdot 10^{17}$ см⁻³). Если выдержать кристалл некоторое время при высокой температуре, т.е. образовать в нем большое количество вакансий, а затем быстро охладить (закалка), то повышенное количество вакансий заморозится, т.е. не успеет исчезнуть. Поэтому количество вакансий в реальном кристалле помимо температуры и энергии дефектообразования определяется предыдущей термообработкой.

Точечные дефекты, возникающие при облучении кристаллов быстрыми частицами (нейтронами, протонами, электронами), а также осколками деления ядер и ускоренными ионами, получили название *радиационных дефектов*. В отличие от тепловых радиационные точечные дефекты термодинамически неравновесны, так что после прекращения облучения состояние кристалла не является стационарным.

Для возникновения радиационных дефектов наибольшее значение имеют упругие столкновения быстрых частиц с атомами кристалла. Если энергия, переданная в результате упругого столкновения от движущейся частицы атому мишени, превышает некоторое значение, то атом мишени, выбитый из узла решетки, оставляя вакансию, движется через кристалл. Наименьшую энергию \mathcal{E}_d , которую необходимо передать одному из атомов кристалла, чтобы он оказался в ближайшей междоузельной позиции, называют *пороговой энергией*. Если энергия, переданная атому быстрой частицей, меньше \mathcal{E}_d , то смещения атома не происходит, а возникают лишь упругие волны, энергия которых переходит в энергию теплового движения атомов. Опыт показывает, что \mathcal{E}_d примерно в два—три раза больше энергии, необходимой для адиабатного перемещения атома из узла решетки в междоузлие. Так, $\mathcal{E}_d \approx 25$ эВ для большинства кристаллов, в которых энергия связи атомов составляет примерно 10 эВ. Каждый атом кристалла, получивший от быстрой частицы энергию $\mathcal{E} > \mathcal{E}_d$, может сместиться в междоузлие, в результате чего одновременно возникают вакансия и атом в междоузлии (см. гл. 8). Радиационные точечные дефекты в отличие от тепловых всегда парные (дефекты по Френкелю).

Примесные атомы

Чужеродные примесные атомы с матрицей основного кристалла могут образовывать либо твердые растворы замещения, либо твердые растворы внедрения. В первом случае примесные атомы находятся в узлах кристаллической решетки, во втором — в междоузлиях (рис. 1.3.5).

Та или иная ситуация реализуется в зависимости от влияния двух факторов: геометрического и электрохимического.

Влияние геометрического фактора учитывают, считая, что растворы замещения образуют лишь те атомы, радиусы которых отличаются от ра-

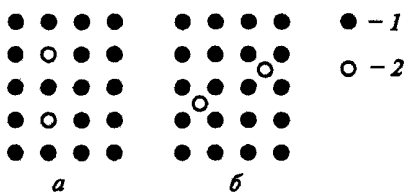


Рис. 1.3.5. Возможное расположение примесных атомов в кристалле: *a* — раствор замещения; *b* — раствор внедрения; 1 — матричный атом; 2 — примесный атом

диусов матричных атомов не более чем на 15%. Чтобы применять это правило, необходимо определить эффективные атомные радиусы (см. табл. 1.1.1).

Для образования растворов замещения необходимо также, чтобы атомы примеси и матрицы были электротехнически подобны, т.е. разность электроотрицательностей примесного и матричного атомов должна быть мала. Твердые растворы внедрения подчиняются сравнительно простому правилу: отношение радиуса внедряющегося атома к радиусу атома матрицы должно быть меньше, чем 0,59. Можно показать, что значение 0,59 соответствует наибольшей сфере, которая может уместиться в промежутках плотноупакованной решетки. Если отношение r_n/r_m / (где r_n — радиус примесного атома; r_m — радиус матричного атома) заключено в пределах $0 < r_n/r_m < 0,59$, то примесь образует раствор внедрения, а если $0,85 < r_n/r_m < 1,15$, то раствор замещения, область значений $0,59 < r_n/r_m < 0,85$ вообще неблагоприятна для образования твердых растворов.

Примеси замещения

Рассмотрим их на примере кристаллов Ge, Si, где кристаллическая решетка состоит из четырех валентных атомов с ковалентной связью, при которой валентные электроны матричных атомов объединяются в электронные пары (рис. 1.3.6, *a*).

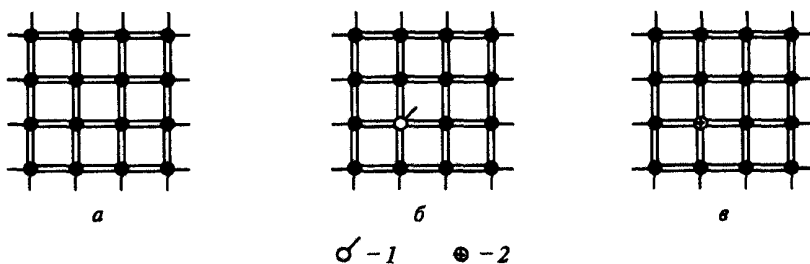


Рис. 1.3.6. Схема, иллюстрирующая образование доноров и акцепторов в кристалле с примесями: *a* — ковалентный беспримесный кристалл; *b* — образование доноров; *c* — образование акцепторов; 1 — пятивалентный атом; 2 — трехвалентный атом

Если в такой решетке один из узлов заместить примесным атомом с большей валентностью, например пентавалентным атомом Sb (рис. 1.3.6, б), то четыре валентных электрона атома Sb будут участвовать в образовании ковалентной связи так же, как и у обычного матричного (Ge или Si) атома, и лишний пятый электрон уже не сможет находиться в валентной зоне кристалла из-за отсутствия в ней свободных энергетических уровней (см. разд. 2.3). Следовательно, этот электрон будет либо в запрещенной зоне, либо в зоне проводимости. Чтобы он попал в зону проводимости, примесный атом необходимо ионизировать, затратив для этого энергию ионизации \mathcal{E}_d . Величина \mathcal{E}_d отличается от энергии ионизации \mathcal{E}_i свободного атома, так как атом примеси находится в кристалле, т.е. погружен в среду с некоторой диэлектрической постоянной ϵ_r , что ослабляет кулоновские силы. При этом примесный атом можно рассматривать как содержащий только один электрон, т.е. как водородоподобный атом.

Из-за поляризующего действия всей решетки сила притяжения электрона примесным атомом будет в ϵ_r^2 раз меньше, чем в вакууме, а масса электрона заменяется на эффективную m_e^* , т.е. в этом случае формально можно уподобить примесный атом атому водорода, но большего размера r_e (в $\epsilon_r m/m_e^*$ раз) и с меньшей (в $\epsilon_r^2 m/m_e^*$ раз) энергией связи:

$$r_e = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2}{m_e^*e^2}, \quad \Delta\mathcal{E}_d = \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^4 m_e^*}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar)^2}.$$

Кроме основного у примесного донорного атома могут быть возбужденные состояния, которые также можно описать в водородоподобном приближении (т.е. в предположении, что поле иона, в котором движется электрон, близко к кулоновскому, как в атоме водорода):

$$r_{en} = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2 n}{m_e^*e^2}, \quad \Delta\mathcal{E}_d = \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^4 m_e^*}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar)^2} \frac{1}{n^2}, \quad (1.3.3)$$

где $n = 2, 3, 4, \dots$ — главное квантовое число состояния. Для возбужденных состояний водородоподобное приближение выполняется значительно лучше, чем для основных, так как особенности строения волновых функций остальных электронов оказывают меньшее влияние на возбужденные электроны, которые находятся на значительно большем расстоянии от иона, чем электроны основного состояния.

Такой электрон слабо связан с ионом внедрения и легко его покидает, т.е. переходит в зону проводимости. Таким образом, подобные дефекты создают уровни энергии в запрещенной зоне вблизи дна зоны проводимости и являются донорами, т.е. поставляют электроны проводимости.

Другая ситуация возникает при замещении атома Si трехвалентной

примесь (рис. 1.3.6, в): ненасыщенная связь создает условия для захвата электрона, причем энергия такого электрона лишь немного выше, чем у валентных электронов в чистом Si. Уровень образуется у потолка валентной зоны, а примесь является акцептором, т.е. захватывает электроны валентной зоны, образуя подвижные дырки.

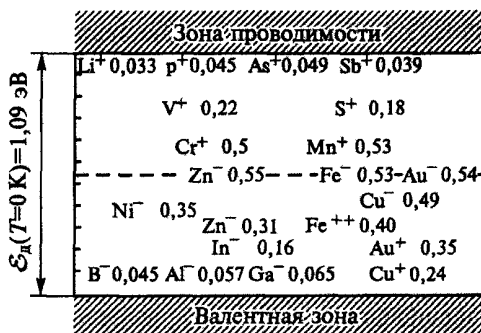


Рис. 1.3.7. Энергетические уровни различных примесей в Si

Атомы других валентностей, как правило, образуют уровни, лежащие далеко и от дна зоны проводимости, и от потолка валентной зоны; эти уровни называют *глубокими*. Такие примеси способны в ряде случаев образовывать не один примесный уровень, а несколько, соответствующих различным зарядовым состояниям. Например, в Ge атомы Cu создают три уровня, соответствующих присоединению одного, двух или трех электронов. Расположение энергетических уровней, образованных различными примесями, представлено на рис. 1.3.7.

Примеси внедрения

В этом случае электроны примесных атомов уже не участвуют в образовании валентных химических связей, а принадлежат только самому примесному атому, донорный или акцепторный характер внедренного атома не зависит прямым образом от их валентности, а определяется значением электроотрицательности.

Если электроотрицательность $X_{\text{п}}$ примесных атомов больше, чем атомов основного кристалла $X_{\text{м}}$, то примесь проявляет акцепторные свойства. При обратном соотношении ($X_{\text{п}} < X_{\text{м}}$) атомы примеси будут донорами. Появление уровней в запрещенной зоне существенно меняет многие свойства полупроводников и диэлектриков (электропроводность, оптические свойства и др.). Влияют примеси и на транспортные свойства металлов (они являются центрами, на которых рассеиваются движущиеся квазичастицы — электроны, фононы и др.).

Тепловое движение дефектов

Кинетика дефектов определяет диффузию и ионную проводимость кристаллов.

Передвижение дефектов является следствием наличия высокоэнергетичного хвоста в больцмановском распределении атомов, т.е. при $T > 0$ К для атома примеси внедрения или вакансии имеется ненулевая (хотя и экспоненциально малая) вероятность преодолеть потенциальный барьер $\Delta \mathcal{E}$, переместиться на соседнее равновесное состояние.

Аппроксимируя рельеф потенциальной ямы параболой

$$U(x) = U(x_0) + k(x - x_0)^2/2 \quad (1.3.1)$$

(где $k = \text{const}$; x — текущая, x_0 — равновесная координаты), получают частоту переходов в виде

$$\omega = \nu \exp[-\Delta U/(k_B T)], \quad (1.3.2)$$

где ΔU — высота потенциального барьера, а стоящий перед больцмановской экспонентой множитель представляет собой частоту гармонических колебаний атома в поле (1.3.1):

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}}$$

(M — масса атома). Физический смысл (1.3.2) ясен: вероятность перехода за данный цикл колебаний равна больцмановской вероятности того, что данный атом получит энергию выше ΔU .

Под действием электрического поля E ионы в междоузлиях могут двигаться в направлении электростатической силы. Предположив, что потенциальный барьер для иона под действием поля в одном направлении уменьшается на $eEa/2$ (где a — постоянная решетки), а в другом — увеличивается на столько же, можно получить скорость направленного движения примесей, умножив $a\nu$ на разность вероятностей скачка по полю и против поля:

$$\begin{aligned} \nu &= a\nu \{ \exp[-(\Delta U - eEa/2)/(k_B T)] - \exp[-(\Delta U + eEa/2)/(k_B T)] \} = \\ &= a\nu \exp[-\Delta U/(k_B T)] \{ \exp[eEa/(2k_B T)] - \\ &- \exp[-eEa/(2k_B T)] \} (a^2 e E \omega / (k_B T)). \end{aligned}$$

Разделив ν на E , получают подвижность дефектов

$$\mu = a^2 e \omega / (k_B T),$$

по которой можно определить и коэффициент диффузии, и ионную проводимость.

Движение примесей замещения наиболее вероятно при появлении рядом с примесным атомом вакансии, т.е. диффузия атомов замещения коррелирована с движением вакансий.

Линейные и поверхностные дефекты

Линейные дефекты — дислокации в кристалле — могут иметь любую форму, но они или образуют замкнутые петли, или начинаются и заканчиваются на границах кристалла (или межкристаллитных границах). В общем случае дислокация может быть представлена как результат суперпозиции винтовой и краевой дислокаций, причем соотношение между ними может меняться вдоль линии дислокации. Чисто краевая дислокация образуется, когда атомная плоскость прерывается внутри кристалла (рис. 1.3.8). В случае чисто винтовой дислокации одна часть решетки смещается относительно другой в направлении, параллельном линии дислокации. Количественно дислокация характеризуется *вектором Бюргера* \mathbf{b} , определяющим величину и направление смещения атомных плоскостей. Для его нахождения проводят, переходя от атома к атому, замкнутый контур, охватывающий дислокацию — *контур Бюргера* — вначале в недеформированной, а затем в деформированной решетке. Вектор Бюргера — это вектор, необходимый для замыкания последнего контура. Для чисто краевой дислокации \mathbf{b} перпендикулярен обрывающейся плоскости, для чисто винтовой дислокации он равен шагу спирали и параллелен ее оси.

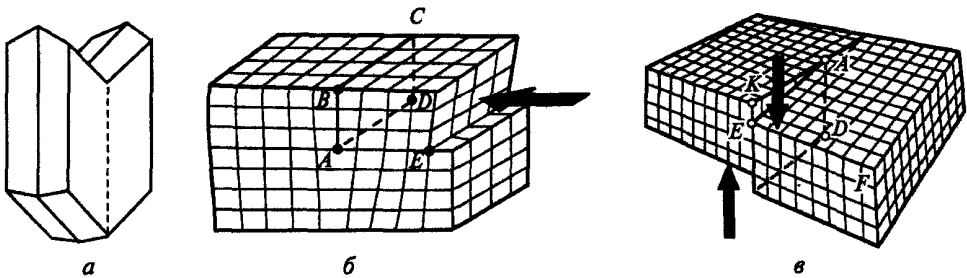


Рис. 1.3.8. Дислокации в кристаллах: *a* — схема идеального кристалла; *b* — схема кристалла с краевой дислокацией (линия *AD* — край лишней атомной полуплоскости *ABCD*); *c* — схема кристалла с винтовой дислокацией (линия *AD* превращает поверхность в наклонный спуск). Стрелками указаны силы, которые могут вызывать такие дислокации

Дислокации уменьшают и коррозионную стойкость кристаллов, вдоль них облегчена диффузия примесей: в ядре дислокации меньше высота потенциальных барьеров между стационарными состояниями атомов внедрения.

Поверхностными дефектами являются границы зерен практически правильных кристаллов с малоугловыми границами, разделяющими кристаллы с относительной разориентировкой кристаллических осей на углы θ от нескольких секунд до $3..5^\circ$. Согласно Бюргерсу, малоугловые

границы представляют собой совокупности дислокаций, а угол θ связан с $|b|$ и расстоянием D между дислокациями (рис. 1.3.9):

$$\operatorname{tg} \theta = b/D.$$

Границы зерен оказывают существенное влияние на многие свойства кристаллов, в частности, на электропроводность, поглощение ультразвука, оптические свойства и т.д. Наличие границ приводит к тому, что в поликристаллах коэффициент диффузии примесей значительно больше, чем в монокристаллах.

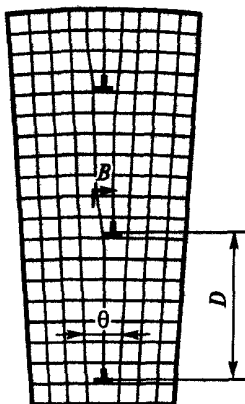


Рис. 1.3.9. Границы зерен с малым углом разориентации

Плоскими дефектами, помимо названных уже границ зерен и поверхности, являются также границы двойниковых кристаллов — кристаллов, у которых одна часть совмещается с другой либо поворотом вокруг оси двойникования, либо отражением, либо двумя операциями совместно.

В принципе, поверхностными дефектами являются и свободные границы кристаллов, где нарушается кристаллическая симметрия.

Аморфные тела. Структура

У твердых тел часто встречаются такие большие отклонения от правильной кристаллической структуры, что их уже нельзя рассматривать как кристаллы с отдельными дефектами различных типов. Такие тела, называемые *аморфными*, по структуре и многим свойствам подобны жидкостям, но вязкость аморфных твердых тел на 15—16 десятичных порядков выше, чем у капельных жидкостей.

Наиболее характерным для структуры аморфных тел является наличие ближнего порядка при отсутствии дальнего, т.е. каждый атом находится почти в том же окружении, что и в кристалле, но трансляционная симметрия нарушена.

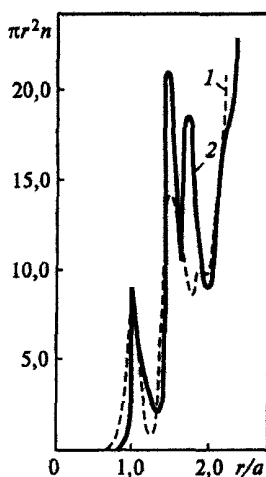


Рис. 1.3.10. Кривая радиального распределения атомов: 1 — для аморфного и 2 — для кристаллического кремния

Примером, иллюстрирующим это свойство, может служить радиальная функция распределения атомов f_r в аморфном кремнии, сопоставленная на рис. 1.3.10 с данными для кристалла Si (здесь $f_r = 4\pi r^2 n(r) dr$ — число атомов в сферическом слое толщиной dr на расстоянии r от данного атома; $n(r)$ — средняя по атомам концентрация ядер на расстоянии r). Функция f_r как для аморфного f_{ra} , так и для кристаллического f_{rc} тела имеет пики на межатомных расстояниях, причем первые пики на f_{ra} и f_{rc} практически одинаковы. Вторая координационная сфера (второй максимум на двойном межатомном расстоянии) на f_{ra} выражена менее четко, чем на f_{rc} , а третий координационный максимум отсутствует. Можно считать, что атомы в аморфном теле располагаются в узлах трехмерной сетки, сходной с кристаллической решеткой соответствующего кристалла по структуре элементарных ячеек, но эти ячейки искажены. Искажения, накапливаясь на нескольких порядках решетки, приводят к нарушению трансляционной симметрии и дальнего порядка. Кроме близких к правильным встречаются также топологически «неправильные» ячейки, соответствующие разрыву связей или установлению «лишних» связей в области дефекта кристалла. Так же, как и кристаллические, аморфные тела различаются по числу подвижных носителей заряда на металлы, полупроводники и диэлектрики.

Аморфные металлы

Отсутствие дальнего порядка характерно для многих сплавов. Аморфные состояния чистых металлов (металлическое стекло) образуются, например, при быстром охлаждении расплавленного металла. По-види-

тому, любой расплав можно привести к твердому аморфному состоянию. Предполагается, что в металлическом стекле существует хаотическое непрерывное распределение сферических частиц, характеризующееся плотной упаковкой без каких-либо разрывов типа границ и точечных дефектов, характерных для кристаллов. Координационные числа, определенные по площади под первым пиком функции радиального распределения, в большинстве случаев оказываются равными 12, как для правильных плотноупакованных решеток, т.е. они больше, чем для жидких металлов.

При нагреве в аморфных металлах происходят структурные изменения. В отличие от обычных стекол (оксидных), которые при этом размягчаются и переходят в расплав, а при охлаждении расплава снова образуется стекло, металлические стекла при повышении температуры кристаллизуются. Эта особенность обусловлена металлическим типом связи. Температура кристаллизации T_k аморфных металлических сплавов в твердом состоянии достаточно велика. Например, для сплавов переходных металлов с металлоидами T_k превышает (0,4..0,6) $T_{пл}$.

Особенности атомной структуры металлических стекол, приводящие к отсутствию в них таких дефектов, как дислокации, границы зерен и т.д., обуславливают высокую прочность и износостойкость. Так, предел прочности сплавов на основе железа существенно больше, чем у чистого железа. Высокая устойчивость металлических стекол к коррозии связана прежде всего с отсутствием границ зерен, включений и т.п.; примером может служить нержавеющая сталь.

Аморфные полупроводники и диэлектрики

Эти материалы разделяют на три группы:

1. Аморфные твердые тела с тетраэдрическими связями, такие, как кремний, германий, соединения A^{III} и B^V . Эти полупроводники в аморфном состоянии нельзя получить охлаждением расплава. Их получают обычно в виде тонких пленок с помощью различных методов осаждения (термическое испарение в вакууме, катодное напыление и т.д.). Их свойства в значительной степени подобны свойствам кристаллических аналогов.

2. Халькогенидные стекла — некристаллические вещества, содержащие атомы халькогенов (серы, селена, теллура), получающиеся в результате охлаждения расплава. Они в основном нечувствительны к примесям, обладают симметричными вольт-амперными характеристиками, претерпевают различные структурные изменения.

3. Стекла, основным компонентом которых являются элементы V группы таблицы Менделеева. По своим свойствам эта группа аморфных полупроводников занимает промежуточное положение между халькогенидными стеклами и аморфными полупроводниками с тетраэдрическими связями.

Аморфные диэлектрики в виде тонких пленок

Эти материалы находят широкое применение в микроэлектронике. Во многих таких диэлектриках, так же как и в аморфных полупроводниках, проводимость (весьма незначительная) осуществляется перескоками из одного локализованного состояния в другое. Энергия активации этого процесса значительно ниже, чем энергия активации примесной проводимости в кристаллических диэлектриках.

Поскольку аморфные диэлектрики имеют более низкую плотность, чем соответствующие кристаллы, их диэлектрическая проницаемость ϵ несколько ниже по сравнению с ϵ кристаллов.

Жидкие кристаллы

Это жидкости, у которых наблюдается определенный порядок в расположении молекул, следствием чего является наличие у них ряда признаков, присущих кристаллическим веществам, в частности, анизотропия механических, электрических, магнитных и оптических свойств. В этом состоянии, промежуточном между жидкостью и твердым телом, аморфным и кристаллическим состоянием, находятся некоторые органические вещества в определенном температурном интервале.

- Возможность образования растворов внедрения и замещения можно оценить по приведенным геометрическим и электрохимическим характеристикам примеси и кристалла. Примеси замещения с валентностью, отличной от валентности атомов кристалла, образуют слабосвязанные пары ион — электрон (ион — дырка). Аморфные тела характеризуются наличием ближнего и отсутствием дальнего порядка.

1.4. Механические свойства кристаллов

Рассмотрены анизотропные механические свойства кристалла в целом, необходимые для практического использования справочного материала.

Механические свойства твердого тела отражают его реакцию на воздействие некоторых внешних факторов. В простейшем случае такими внешними факторами являются механические воздействия: сжатие, растяжение, изгиб, удар, кручение. Кроме механических существуют тепловые, магнитные, электрические и другие воздействия.

Механические свойства кристаллов определяются, в первую очередь, силами связи, действующими между атомами или молекулами, составляющими твердое тело.

Механические напряжения

Если тело находится под действием внешних сил, то в каждой его точке возникают механические напряжения. Если в таком теле выделить какой-либо элемент объема, то на него действуют два типа сил: 1) объемные силы (например, сила тяжести), действующие на все элементы тела; 2) силы, действующие на поверхность элемента со стороны окружающих его частей тела.

При описании напряженного состояния считают, что напряжение во всем теле однородно (одинаково во всех точках тела), все части тела находятся в статическом равновесии, объемные силы и объемные моменты отсутствуют. Выберем любую точку O в объеме тела и вокруг нее построим, как это делается в классической теории упругости, бесконечно малый куб (рис. 1.4.1).

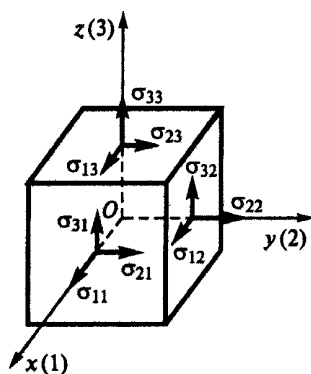


Рис. 1.4.1. Напряжения, действующие на грани элементарного куба

Обозначим через σ_{ij} компоненту напряжения, действующую в направлении i на грань куба, перпендикулярную оси j . Напряжения σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} — нормальные (растягивающие или сжимающие); σ_{12} , σ_{21} , σ_{23} и т.д. — касательные (скалывающие или сдвиговые).

Напряженное состояние в точке характеризуется девятью величинами σ_{ij} , которые являются компонентами σ_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) тензора второго ранга — тензора механических напряжений.

Так как элементарный куб находится в состоянии равновесия, можно показать из рассмотрения вращающих моментов относительно любой оси куба, что $\sigma_{23} = \sigma_{32}$, $\sigma_{31} = \sigma_{13}$, $\sigma_{12} = \sigma_{21}$, т.е. из девяти компонент только шесть являются независимыми.

Деформация

Это изменение объема или формы твердого тела без изменения его массы под действием внешней силы. Если образец имел начальную

длину l_0 и длину l_k после приложения растягивающей силы, то относительная деформация образца

$$\varepsilon = (l_k - l_0)/l_0.$$

Пусть точка O после деформации осталась на месте, а все остальные точки тела изменили свои положения.

Определим положение точки $A(x, y, z)$ до деформации радиусом-вектором \mathbf{r} . После деформации точка $A(x, y, z)$ переместится в положение $A'(x', y', z')$, определяемое радиусом-вектором \mathbf{r}' . Вектор $\vec{AA'} = \mathbf{r} - \mathbf{r}' = \mathbf{U}(u, v, w)$ называют вектором смещения; u, v, w — компоненты вектора смещения по осям x, y, z . Очевидно, что $x' = x + u, y' = y + v, z' = z + w$. Определим деформацию отрезков $\Delta x, \Delta y, \Delta z$. В направлении оси x она составит $\Delta u/\Delta x$ или $\partial u/\partial x$ в пределе при $\Delta x \rightarrow 0$, в направлении оси y имеем $\Delta v/\Delta y$ и $\partial v/\partial y$ в пределе при $\Delta y \rightarrow 0$, в направлении z получим $\Delta w/\Delta z$ или $\partial w/\partial z$ в пределе $\Delta z \rightarrow 0$. Так как компоненты u, v, w являются линейными функциями координат, то

$$\begin{aligned} \Delta u &= (\partial u/\partial x)\Delta x + (\partial u/\partial y)\Delta y + (\partial u/\partial z)\Delta z = \\ &= e_{11}\Delta x + e_{12}\Delta y + e_{13}\Delta z, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta v &= (\partial v/\partial x)\Delta x + (\partial v/\partial y)\Delta y + (\partial v/\partial z)\Delta z = \\ &= e_{21}\Delta x + e_{22}\Delta y + e_{23}\Delta z, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta w &= (\partial w/\partial x)\Delta x + (\partial w/\partial y)\Delta y + (\partial w/\partial z)\Delta z = \\ &= e_{31}\Delta x + e_{32}\Delta y + e_{33}\Delta z. \end{aligned}$$

Девять величин e_{ij} образуют симметричный тензор второго ранга — тензор деформации. Он содержит девять компонент, шесть из которых являются независимыми, поскольку компоненты, симметричные относительно главной диагонали, равны между собой ($e_{ij} = e_{ji}$):

$$\begin{aligned} T_{\text{деф}} &= \begin{vmatrix} e_{11} & (e_{12} + e_{21})/2 & e_{13}e_{31}/2 \\ (e_{21} + e_{12})/2 & e_{22} & (e_{23} + e_{32})/2 \\ e_{31}e_{13}/2 & (e_{32} + e_{23})/2 & e_{33} \end{vmatrix} = \\ &= \begin{vmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{vmatrix}. \end{aligned}$$

Диагональные компоненты ε_{ii} описывают удлинения или сжатия, остальные компоненты ε_{ij} являются компонентами деформации сдвига. Угол сдвига, или полный сдвиг в какой-то плоскости, равен соответствующей недиагональной компоненте тензора деформации ε_{ij} .

В одномерном случае, когда деформация и напряжение достаточно

малы, деформация пропорциональна приложенному напряжению (закон Гука): $\sigma = C \varepsilon$, где C — модуль Юнга.

В трехмерном случае, если относительная деформация бесконечно мала, то каждая компонента тензора деформации линейно связана со всеми компонентами тензора напряжений и, наоборот, каждая компонента тензора напряжения линейно связана со всеми компонентами тензора деформации, т.е. для монокристаллов:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl},$$

где C_{ijkl} — константа жесткости кристалла; всего будет 81 компонента C_{ijkl} . Однако число независимых компонент — 21; $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$, $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, $C_{ijkl} = C_{jikl}$, $C_{ijkl} = C_{ijlk}$, $C_{ijkl} = C_{klij}$. Это позволяет сократить число индексов: двойное сочетание $ij = m$ ($ij = 1, 2, 3$) и $kl = n$ ($kl = 1, 2, 3$) заменить одним индексом от 1 до 6 по следующей схеме: 11 → 1, 22 → 2, 33 → 3; 23, 32 → 4; 31, 13 → 5; 12, 21 → 6. Компоненты жесткости C_{ijkl} преобразуют так же.

В матричном обозначении закон Гука имеет вид

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, 6).$$

Полное число независимых упругих констант сокращается в зависимости от симметрии кристалла. Так, если кристалл обладает наименьшей триклинной симметрией, то полное число упругих констант равно 21 (максимальное число независимых констант), а для кристаллов кубической симметрии оно равно 3. Основное свойство кубического кристалла состоит в том, что направления x , y , z взаимно перпендикулярны и полностью эквивалентны. Это приводит к тому, что $C_{11} = C_{22} = C_{33}$, $C_{12} = C_{23} = C_{31}$, $C_{44} = C_{55} = C_{66}$. Остальные компоненты C_{ij} равны нулю, так что для кубического кристалла имеются лишь три независимые компоненты C_{11} , C_{12} , C_{44} (табл. 1.4.1), и набор постоянных упругой жесткости сводится к матрице

$$C_{ij} = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{vmatrix}.$$

Через C_{11} , C_{12} , C_{44} выражаются различные механические характеристики кубических кристаллов: модуль Юнга E , коэффициент Пуассона ν и др. (например, объемный модуль упругости $B = (C_{11} + C_{12})/3$; постоянная сдвига $\tau = (C_{11} - C_{12})/2$ и т.д.).

Если для кристалла выполняются следующие условия: 1) все силы взаимодействия между частицами, составляющими кристалл, централь-

ные (для ковалентных кристаллов это условие не выполняется); 2) частицы сферически-симметричны и расположены в центрах симметрии структуры; 3) в исходном состоянии какие-либо напряжения в кристалле отсутствуют, то это дает шесть дополнительных соотношений между коэффициентами упругости (соотношения Коши):

$$C_{23} = C_{44}, C_{56} = C_{14}, C_{64} = C_{25}, C_{31} = C_{55}, C_{12} = C_{66}, C_{45} = C_{36}.$$

Для кристалла кубической симметрии они сводятся к равенству $C_{12} = C_{44}$. В ковалентных кристаллах силы связи имеют нецентральный характер и $C_{12} \neq C_{44}$. Для металлов соотношения Коши также не выполняются (см. табл. 1.4.1), т.е. в металлах силы взаимодействия не обладают сферической симметрией. Для многих ионных кристаллов, однако, соотношения Коши выполняются хорошо, причем тем лучше, чем меньше доля ковалентной или металлической связи.

Таблица 1.4.1

Постоянные упругой жесткости кубических кристаллов
при $T = 300 \text{ K}$, $p = 10^{11} \text{ Па}$

Вещество	C_{11}	C_{12}	C_{44}
W	5,233	2,045	1,607
Ta	2,609	1,574	0,818
Cu	1,684	1,214	0,754
Ag	1,240	0,937	0,461
Au	1,923	1,631	0,420
Al	1,068	0,607	0,282
K	0,0370	0,0314	0,0188
Pb	0,495	0,423	0,149
Ni	2,508	1,500	1,235
Pd	2,271	1,761	0,717
V	2,280	1,187	0,426
LiF	1,112	0,420	0,628
KCl	0,403	0,066	0,063
BaF ₂	0,891	0,400	0,254
Na	0,073	0,062	0,042
Li	0,135	0,114	0,088
Ge	1,285	0,483	0,680
Si	1,66	0,639	0,796
GaSb	0,885	0,404	0,433
InSb	0,672	0,367	0,302
MgO	2,86	0,87	1,48
NaCl	0,487	0,124	0,126
CsI	0,246	0,067	0,062

При больших деформациях, превышающих предел упругости, соотношение между напряжением и деформацией нелинейное, что является следствием отклонения от гармонического характера взаимодействия атомов при большом отклонении от положений равновесия. В реальном кристалле с дефектами, если напряжение превышает некоторый предел, называемый пределом текучести, то появляется остаточная (пластическая) деформация, т.е. необратимое изменение формы и объема, остающееся после снятия напряжения. На типичной кривой напряжение — деформация (рис. 1.4.2) точка *A* соответствует пределу упругости, точка *B* — пределу текучести. На участке *BC* кривая горизонтальна, что означает текучесть (деформация возрастает без изменения напряжения). Начиная с точки *C*, кривая снова идет вверх. Если в некоторый момент времени в точке *M* снять нагрузку, то кривая разгрузки пойдет по прямой *MP*. Вторичная нагрузка идет также по прямой *MP*, т.е. вывод материала в пластическую область увеличивает предел упругости. Это называют деформационным упрочнением.

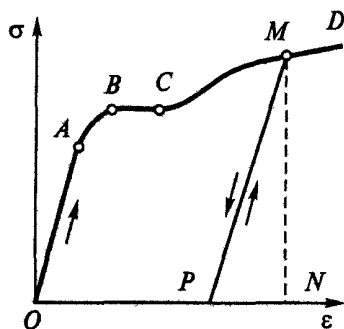


Рис. 1.4.2. Диаграмма зависимости напряжение — деформация

Пластическая деформация связана с движением дислокаций под действием напряжений. Дислокации могут двигаться как вдоль плоскостей скольжения (плоскость, перпендикулярная «лишней» атомной плоскости) (рис. 1.4.3), так и перпендикулярно к ним. Для последовательного пересоединения связей атомов достаточно относительно небольших напряжений (в металлах около $10^{-4}\mu$, где μ — модуль сдвига). Поэтому сдвиговая прочность реальных металлов с дислокациями на несколько порядков ниже теоретической прочности идеального кристалла (которая оценивается как $0,1 E$). Иной характер носит движение дислокации перпендикулярно плоскости скольжения — переползание (иначе называемое неконсервативным движением). Оно связано с удлинением (или укорочением) «лишних» атомных плоскостей, которое происходит вследствие захвата диффундирующих междоузельных атомов (или вакансий) на дислокацию или «испарения» точечных дефектов с дислокаций. Движению дислокаций мешают также упругие взаимодействия с

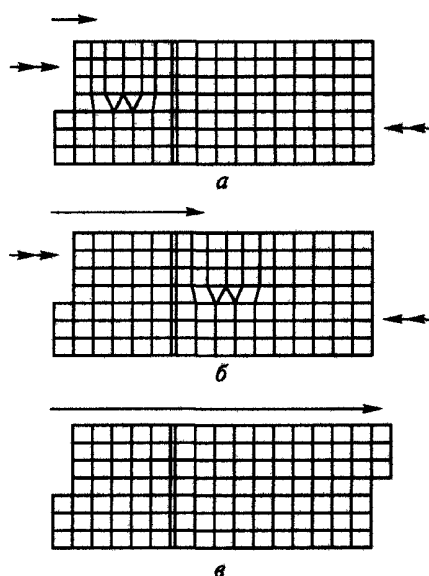


Рис. 1.4.3. Последовательное движение (*a—б*) краевой дислокации, расширяющее область сдвига в кристалле

другими дислокациями, границами зерен, примесные атомы, частицы другой фазы. Таким образом, дислокации делают материал мягче, но если их очень много и они мешают друг другу двигаться, то кристалл снова становится твердым (деформационное упрочнение).

Основными механизмами размножения дислокаций при пластической деформации являются *источники Франка — Рида* и двойное поперечное скольжение. Источником Франка — Рида является отрезок дислокации с закрепленными концами. Под приложенным напряжением отрезок дислокации изгибается до тех пор, пока не отделится замкнутая петля дислокации и не восстановится исходный отрезок дислокации (рис. 1.4.4). При двойном поперечном скольжении точками закрепления служат концы винтовой дислокации, вышедшей в другую плоскость скольжения и повернувшей затем в другую плоскость, параллельную первичной.

Пределом прочности называют критическое напряжение σ_p , при котором происходит разрыв материала. Теоретическое значение σ_p идеального кристалла оценивают как напряжение, при котором наступает разрыв всех межатомных связей на поверхности разрыва. Такая оценка дает значение $\sigma_p \approx 0,1E$ (где E — модуль упругости). Обычно экспериментальный предел прочности на несколько порядков ниже. Это обусловлено наличием дефектов, создающих слабые места, и неравномерностью внутренних напряжений. Если возникла трещина

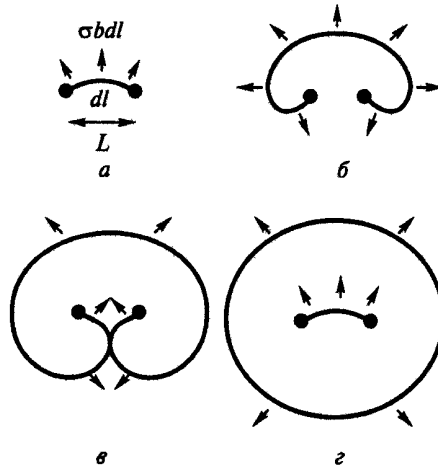


Рис. 1.4.4. Этапы (а—г) образования петли дислокации источником Франка — Рида

размером $L > L_{кр}$, то она будет распространяться до полного разрыва материала, поскольку на образование трещины площадью L^2 затрачивается энергия $2\alpha L^2$ (где α — поверхностная энергия), при этом в объеме L^3 упругая энергия снижается на величину $L^3\sigma^2/2(E)$. Отсюда критический размер трещины $L_{кр} \approx \alpha E/\sigma^2$.

Образование критической, зародышевой трещины происходит вследствие флуктуаций; при этом в пластических материалах разрыву предшествует пластическая деформация, облегчающая образование зародышевой трещины. В хрупких материалах зародышевая трещина образуется без предварительной пластической деформации. Обычно возникает множество зародышевых трещин, которые растут и сливаются, образуя макроскопический разрыв.

■ Анизотропия механических свойств кристаллов описывается тензором жесткости, содержащим в общем случае (триклинная симметрия) 21 компоненту. В случае кубической симметрии число компонент всего 3.

2. Электронные свойства твердых тел

2.1. Системы частиц в твердых телах

Проанализированы классические и квантовые равновесные функции распределения, функции плотности состояний, необходимые для статистического описания поведения большого числа частиц, составляющих реальные твердые тела и получения усредненных макроскопических характеристик.

Объем квантовой частицы в шестимерном пространстве

Каждая частица, как известно, проявляет двойственную природу: корпускулярную и волновую, т.е. описание ее поведения связано с определением параметров некоторой волны. Физический смысл имеет квадрат модуля волновой функции (пси-функции), равный вероятности нахождения частицы в данной точке в данный момент времени. Так, с каждой свободно (прямолинейно и равномерно) движущейся частицей с определенной энергией \mathcal{E} и импульсом \mathbf{p} связана волна с круговой частотой $\omega = \mathcal{E}/\hbar$, волновым вектором $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$, длиной волны $\lambda = 2\pi\hbar/p$, групповой скоростью $d\omega/dk = v$ — волна де Бройля:

$$\Psi(x) = C \exp(ikx - i\omega t) (C = \text{const}).$$

Волновую функцию (как и любую функцию) можно представить в виде интеграла Фурье, т.е. в виде суммы многих гармоник. Так, в одномерном (плоском) случае

$$\Psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} A(k) \exp(-ikx) dk,$$

где амплитуда каждой гармоники определяется однозначно:

$$A(k) = [1/(2\pi)] \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x) \exp(-ikx) dx.$$

Аналогичные соотношения верны и для трехмерного случая.

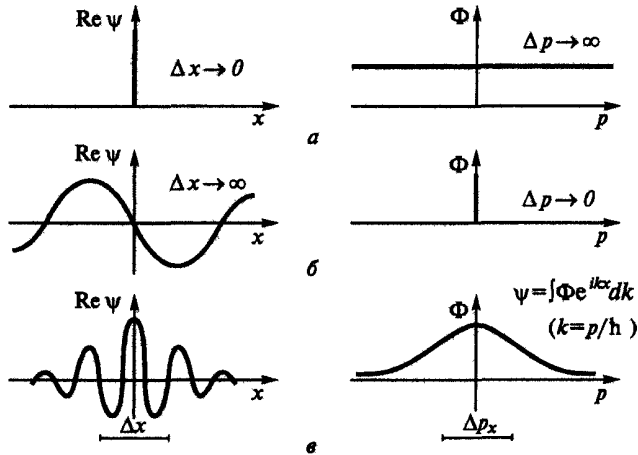


Рис. 2.1.1. Соотношения неопределенностей Гейзенберга: а — $\Delta x \rightarrow 0$, $\Delta p \rightarrow \infty$; б — $\Delta p \rightarrow 0$, $\Delta x \rightarrow \infty$; в — $\Delta p \neq 0$, $\Delta x \neq 0$

Такое преобразование удобно тем, что позволяет представить волновую функцию в пространстве импульсов (или k -пространстве в виде $\Psi = \Psi(k)$). Например, если точно известно местоположение частицы (точка $x = 0$), то волновая функция вся сосредоточена в точке $x = 0$, т.е. представляет собой дельта-функцию* в пространстве координат. В пространстве импульсов в этом случае

$$A(k) = [1/(2\pi)] \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) \exp(-ikx) dx = 1/(2\pi) = \text{const.} \quad (2.1.1)$$

Существенно, что функция Ψ не равна нулю во всем пространстве импульсов, т.е. в интеграле (2.1.1) есть волны всех возможных λ , и волновой функции нельзя поставить в соответствие ни одно конкретное значение λ или k , так как импульс частицы, описываемой такой волновой функцией, не определен (рис. 2.1.1, а). В случае точно известного импульса $\hbar k = \hbar k_0$ волновая функция в координатном пространстве представляет собой волну де Бройля, так что квадрат модуля ее постоянен во всем диапазоне $-\infty < x < \infty$, т.е. координата частицы в направлении x не определена (рис. 2.1.1, б). В промежуточном случае, если импульс частицы известен с неопределенностью Δp (волновое число — с точностью $\Delta k = \Delta p / \hbar$), координата — с неопределенностью Δx , то

$$\Delta x \Delta k > 2\pi, \text{ или } \Delta x \Delta p > \hbar \quad (2.1.2)$$

— соотношение неопределенности Гейзенберга (рис. 2.1.1, в) в трехмерном случае (2.1.2) принимает вид

* Дельта-функция Дирака $\delta(x)$ равна нулю при $x \neq 0$, бесконечности при $x = 0$, причем интеграл ее равен единице.

$$\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z > h^3, \quad (2.1.3)$$

т.е. в шестимерном пространстве координат (x, y, z) и импульсов (p_x, p_y, p_z) частица занимает не точку, а конечный объем h^3 . Причины этого — в волновой природе частиц: соотношение (2.1.3) отражает тот факт, что бессмысленно определять положение волнового пакета с точностью большей, чем длина волны. Аналогичное соотношение связывает неопределенность энергии $\Delta \mathcal{E}$ и неопределенность момента времени Δt : $\Delta \mathcal{E} \Delta t > h$, т.е. стационарные состояния системы ($\Delta t \rightarrow \infty$) обладают определенной энергией.

Функция распределения частиц

Макроскопические явления связаны с движением и взаимодействием друг с другом и с электромагнитными и другими полями большого числа элементарных частиц (электронов, ядер и др.). При анализе поведения макросистем естествен переход к статистическому описанию системы в терминах функции распределения f , которая для шестимерного пространства координат и импульсов (x, y, z, p_x, p_y, p_z) определяется следующим образом.

Пусть $d\zeta$ — число возможных состояний некоторой группы частиц, характеризующихся импульсами вблизи некоторого импульса \mathbf{p} в интервале $d\mathbf{p}$, координатами вблизи точки \mathbf{r} в интервале $d\mathbf{r}$; dN — число частиц, находящихся в состояниях этой группы. Функция распределения частиц по \mathbf{r} и \mathbf{p}

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = dN(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)/d\zeta(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t). \quad (2.1.4)$$

Они характеризуют плотность заполнения состояний частицами. Из (2.1.4) следует нормировка f :

$$\int f d\zeta \int dN = N_0, \quad (2.1.5)$$

где N — общее число частиц. Среднее значение некоторой величины a (например, скорости, энергии и т.д.)

$$\langle a \rangle = \int a dN / \int dN = (1/N_0) \int a dN$$

при известной функции f может быть определено интегрированием по возможным состояниям:

$$\langle a \rangle = (1/N_0) \int a dN = (1/N_0) \int a f d\zeta. \quad (2.1.6)$$

Часто используют функции распределения, зависящие только от энергии частиц: $f = f(\mathcal{E})$. Тогда из (2.1.6)

$$\langle a \rangle = \int a f(\mathcal{E}) g(\mathcal{E}) d\mathcal{E} / N_0,$$

где $g(\mathcal{E}) = \partial \zeta / \partial \mathcal{E}$ — плотность состояний в пространстве энергии.

Равновесные функции распределения классических частиц

После прекращения воздействия на частицы внешних сил функция распределения стремится в равновесному пределу, который не зависит от t , \mathbf{r} и направления $\mathbf{p}/|\mathbf{p}|$, остается зависимость лишь от энергии \mathcal{E} частиц. Найдем выражения для равновесных функций распределения* классических частиц.

Между частицами постоянно происходит обмен импульсами и энергией; например, частицы $1'$ и $2'$, имевшие до взаимодействия** импульсы \mathbf{p}'_1 и \mathbf{p}'_2 и энергии \mathcal{E}'_1 и \mathcal{E}'_2 , приобретают импульсы \mathbf{p}''_1 и \mathbf{p}''_2 и энергии \mathcal{E}''_1 и \mathcal{E}''_2 , причем из законов сохранения следует, что

$$\mathbf{p}'_1 + \mathbf{p}'_2 = \mathbf{p}''_1 + \mathbf{p}''_2, \quad \mathcal{E}''_1 + \mathcal{E}''_2 = \mathcal{E}'_1 + \mathcal{E}'_2.$$

Переходя к статистическому описанию, рассматривают не единичные взаимодействия, а класс столкновений, переводящих частицы из состояний $d\zeta'_1$ и $d\zeta'_2$ в состояния $d\zeta''_1$ и $d\zeta''_2$, т.е. не точки, а элементарные объемы в пространстве импульсов (рис. 2.1.2). Частота столкновений

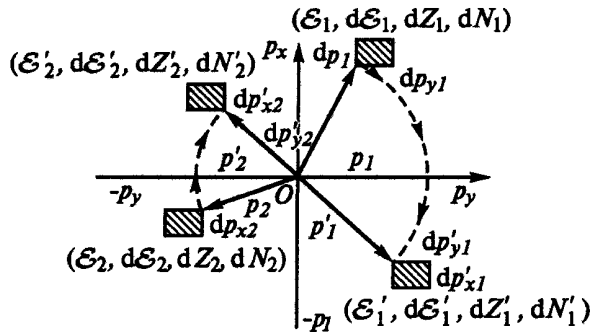


Рис. 2.1.2. Отображение в пространстве импульсов столкновений, переводящих частицы из состояний $d\zeta'_1$ и $d\zeta'_2$ в состояния $d\zeta''_1$ и $d\zeta''_2$

$\delta v'$ зависит от свойств частиц и способности занимать состояния, уже заселенные другими частицами. В классической статистике вероятность $\delta v'$ заселения состояний пропорциональна начальному числу частиц и числу «новых» состояний:

$$\delta v' = A_{1'2'-1'2'} dN_{1'} dN_{2'} d\zeta_{1'} d\zeta_{2'}, \quad (2.1.7)$$

где $A_{1'2'-1'2'}$ — коэффициент, зависящий от класса столкновений, пропорциональный соответствующему сечению перехода. Частота обратных столкновений

$$\delta v'' = A_{1'2'-1'2'} dN_{1''} dN_{2''} d\zeta_{1''} d\zeta_{2''},$$

* Ниже рассмотрены некоторые примеры неравновесных функций распределения (см. разд. 4.4).

** Здесь рассмотрено парное взаимодействие, что не принципиально, так как учет тройных, четверных и т.д. взаимодействий приводит точно к таким же результатам.

причем из обратимости единичных актов столкновений следует, что

$$A_{1'2'-1'2''} = A_{1'2''-1'2'}.$$

При равновесии (в соответствии с *принципом детального равновесия*) скорости прямых и обратных процессов совпадают:

$$\delta v' = \delta v''.$$

т.е.

$$\begin{aligned} dN_1' dN_2' d\zeta_1'' d\zeta_2'' &= dN_1'' dN_2'' d\zeta_1' d\zeta_2', \\ (dN_1' dN_2')/(d\zeta_1' d\zeta_2') &= (dN_1'' dN_2'')/(d\zeta_1'' d\zeta_2''), \end{aligned}$$

или с учетом (2.1.4)

$$f(\mathcal{E}'_1) f(\mathcal{E}'_2) = f(\mathcal{E}''_1) f(\mathcal{E}''_2).$$

При переходе $1'2' - 1''2''$ сохраняются как $\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2$, так и $f(\mathcal{E}_1) f(\mathcal{E}_2)$. Такими свойствами обладает лишь экспоненциальная функция, т.е.

$$f(\mathcal{E}) = C \exp(-\beta \mathcal{E}) \quad (2.1.8)$$

(знак « \rightarrow » взят из условия нормируемости функции — иначе расходится интеграл в (2.1.5)).

В случае невзаимодействующих классических точечных частиц, т.е. столь редко расположенных в шестимерном пространстве, что объем каждой частицы h^3 не существен (идеальный невырожденный одноатомный газ), энергия \mathcal{E} — кинетическая энергия поступательного движения: $\mathcal{E} = m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2$, а пространство импульсов однородно, т.е. $d\zeta$ пропорционально объему в шестимерном пространстве:

$$\begin{aligned} dp_x dp_y dp_z dx dy dz &= dp_x dp_y dp_z dV, \\ dN = f d\zeta &= C' \exp(-\beta m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2) dv_x dv_y dv_z dV. \end{aligned}$$

Здесь C' — нормировочная постоянная, определенная из условия (2.1.5), принимающего вид

$$\int dN = V \int C' \exp(-\beta m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2) dv_x dv_y dv_z = N_0. \quad (2.1.9)$$

Интегрируя (2.1.9) с учетом тождества

$$\int_0^{\infty} \exp(-\xi^2) d\xi = \sqrt{\pi}/2,$$

получают

$$C' = n [m\beta/(2\pi)]^{3/2}.$$

Физический смысл β можно определить, найдя среднюю кинетическую

энергию $\langle m v^2/2 \rangle$. Используя для усреднения формулу (2.1.6), записывают

$$\begin{aligned} \langle m v^2/2 \rangle &= (\int (m v^2/2) f d\Omega) / (\int f d\Omega) = \\ &= \frac{m}{2} \frac{\int \int \int_{-\infty}^{\infty} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) C' \exp[-\beta m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2] dv_x dv_y dv_z}{\int \int \int_{-\infty}^{\infty} C' \exp[-\beta m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2] dv_x dv_y dv_z}. \end{aligned}$$

Так как числитель равен производной знаменателя по β , а знаменатель равен $[2\pi/(m\beta)]^{3/2}$, то $\langle m v^2/2 \rangle = 3/(2\beta)$. Учитывая, что $\langle m v^2/2 \rangle = 3(k_B T)/2$, получают $\beta = 1/(k_B T)$. С учетом этого равновесная функция распределения классических частиц по скоростям (2.1.8) в одноатомном газе (функция распределения Максвелла) принимает вид

$$f = [m/(2\pi k_B T)]^{3/2} \exp[-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2k_B T)], \quad (2.1.10)$$

или

$$f = [1/(u\sqrt{\pi})]^3 \exp(-v^2/u^2),$$

где $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, $u = \sqrt{2k_B T/m}$ — наиболее вероятная скорость частиц.

Представляет интерес также распределение частиц по модулю скорости v (в этом случае элемент объема в пространстве импульсов (скоростей) имеет вид не куба, а шарового слоя объемом $4\pi v^2 dv$ (рис. 2.1.3)):

$$f'(v) = 4\pi v^2 [1/(u\sqrt{\pi})]^3 \exp(-v^2/u^2) \quad (2.1.11)$$

(рис. 2.1.4). Определенные с помощью (2.1.6), (2.1.11) средняя арифметическая и средняя квадратичная скорости равны соответственно

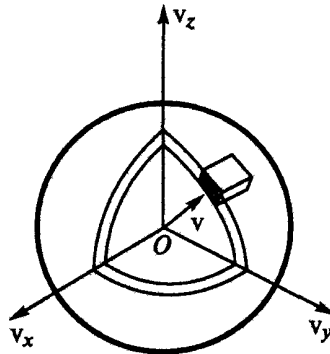


Рис. 2.1.3. Элемент объема при распределении по модулю v

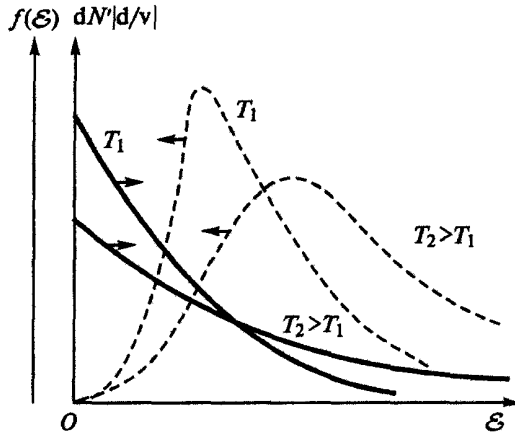


Рис. 2.1.4. Равновесное распределение классических частиц по энергии (сплошные линии) и по модулю скорости (штриховые линии)

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} f' v dv = \sqrt{8k_B T / (\pi m)},$$

$$\langle v^2 \rangle^{1/2} = \left[\int_0^{\infty} f' v dv \right]^{1/2} = \sqrt{3k_B T / m}.$$

Наиболее вероятная скорость u соответствует максимуму функции $f'(v)$. Отметим, что

$$\langle v \rangle : u : \langle v^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{8/\pi} : \sqrt{2} : \sqrt{3} = 1,1287 : 1 : 1,2247.$$

В отличие от (2.1.8) или (2.1.10) функция распределения по модулю скорости стремится к нулю при $v = 0$. Это объясняется малым числом состояний, в которых одновременно малы v_x , v_y , и v_z : при фиксированном $d|v|$ относительно мал объем вблизи нуля ($|v| \approx 0$) в пространстве импульсов по сравнению с объемом шарового слоя, соответствующего большему $|v|$.

Если частицы обладают как кинетической, так и потенциальной энергией U , то равновесная функция распределения (2.1.10) принимает вид

$$f = C_1 \exp[-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2k_B T)] \exp[-U/(k_B T)]$$

(распределение Максвелла — Больцмана). В общем случае классическое равновесное распределение частиц по энергии имеет вид

$$f = C_2 \exp[-\mathcal{E}_\Sigma / (k_B T)].$$

Здесь \mathcal{E}_Σ — суммарная (кинетическая, поступательная и вращательная плюс потенциальная) энергия частиц (распределение Больцмана), опре-

деляющая, например, равновесную заселенность возбужденных состояний j атомов (молекул, ионов):

$$x_j = g_j \exp[-\mathcal{E}_j^* / (k_B T)] / \sum g_j \exp[-\mathcal{E}_j^* / (k_B T)],$$

где x_j — относительная доля атомов на уровне j ; g_j — его *статистический вес*, т.е. число состояний с данной энергией; \mathcal{E}_j^* — энергия возбуждения (суммирование по всем уровням).

Квантовые статистики Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна

На размерах порядка и менее длины волны де Бройля $\lambda_B = \hbar / (mv) = \hbar / (2k_B T m)^{1/2}$, когда неопределенность импульса приобретает порядок самого значения $p = m v$, волновые свойства частиц выходят на первый план и классический подход оказывается непригодным. В системах со многими частицами границу применимости классической механики указывает критерий вырождения:

$$\lambda_B = \hbar / \sqrt{2k_B T m} > L,$$

где L — характерное расстояние между частицами (радиус сферы, в объеме которой находится в среднем одна частица: $(4/3)(\pi L^3 n) = 1$). С учетом этого вырождение наступает при концентрации частиц

$$n > \frac{3}{4\pi} (2mk_B T / \hbar^2)^{3/2},$$

т.е. при большой плотности и малой температуре.

Влияние вырождения на статистику частиц объясняется изменением вероятности заселения состояний (элементарных объемов h^3) шестимерного пространства, в которых уже находятся частицы. По-разному ведут себя в этом смысле частицы с полуцелым спином — *фермионы* (электроны, нейтроны, протоны и др.) и частицы с целым спином — *бозоны* (фотоны, фононы и др.). В каждом состоянии может находиться не более двух фермионов (с разными спинами) (*принцип Паули*), т.е. число частиц ограничено сверху плотностью состояний. Для бозонов ситуация противоположная: вероятность заселения состояния в случае нахождения в нем N частиц увеличивается в $N+1$ раз по сравнению с незаселенным состоянием, т.е. бозоны стремятся объединиться в одно и то же состояние.

Одним из наиболее известных примеров такой «конденсации» бозонов служит явление индуцированного излучения, используемого в лазерах: первичный фотон вызывает индуцированные переходы, в результате которых образуются вторичные фотоны, находящиеся в том же состоянии, что и первичный (т.е. имеющие те же энергию, вектор импульса, поляризацию, фазу и т.д.).

Определим вид равновесной функции распределения для фермионов — функцию распределения Ферми — Дирака. Как и в описанном выше классическом случае, рассмотрим класс столкновений, переводящих частицы из состояний $d\zeta'_1$ и $d\zeta'_2$ в состояния $d\zeta''_1$ и $d\zeta''_2$. Определяя частоту столкновений $\delta v'$, в отличие от (2.1.7) для фермионов необходимо учитывать уменьшение числа состояний, которые могут быть заняты, на число заполненных состояний:

$$\delta v' = A_{1'2'-1'2'} dN_{1'} dN_{2'} d\zeta_{1'}^* d\zeta_{2'}^*,$$

$$d\zeta''^* = d\zeta'' - dN'',$$

$$\delta v'' = A_{1'2'-1'2'} dN_{1'} dN_{2'} d\zeta_{1'}^* d\zeta_{2'}^*,$$

$$d\zeta'^* = d\zeta' - dN'.$$

Аналогично

$$(dN'_1 dN'_2)/(d\zeta_{1'}^* d\zeta_{2'}^*) = (dN''_1 dN''_2)/(d\zeta_{1''}^* d\zeta_{2''}^*),$$

$$dN/d\zeta^* = C'' \exp(-\beta \mathcal{E}),$$

$$dN/d\zeta^* = dN/(d\zeta - dN) = 1/[(dN/d\zeta)^{-1} - 1].$$

Итак, функция распределения для фермионов по энергиям имеет вид

$$f_F(\mathcal{E}) = 1/[\exp(\beta \mathcal{E})/C'' + 1].$$

Физический смысл β легко определить предельным переходом: при $f_F(\mathcal{E}) \ll 1$, когда состояния не заполнены, Ферми-газ не вырожден и получить функцию распределения классических частиц возможно лишь при $\beta = 1/(k_B T)$. Нормировочный фактор удобно записать в виде

$$1/C'' = \exp[-\mathcal{E}_F/(k_B T)],$$

а значение и физический смысл постоянной \mathcal{E}_F (энергия Ферми) (при $\mathcal{E} = \mathcal{E}_F$, $f = 1/2$) находят из условия нормировки (2.1.5), учитывая, что число состояний $d\zeta$ определяется (удвоенным с учетом двух направлений спина) числом объемов в шестимерном пространстве, связанных с соотношением неопределенностей Гейзенберга — см. (2.1.3):

$$\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \Delta x \Delta y \Delta z = h^3.$$

В случае распределения частиц по энергиям элементарный объем, соответствующий интервалу $\mathcal{E} \dots \mathcal{E} + d\mathcal{E}$, имеет форму шарового слоя в пространстве импульсов (см. рис. 2.1.3), а $\Delta x \Delta y \Delta z = \Delta V$ — объему тела. Учитывая, что

$$p = (2m\mathcal{E})^{1/2}, \quad dp = [m/(2\mathcal{E})]^{1/2} d\mathcal{E},$$

находят число состояний

$$d\zeta = 2V(4\pi p^2/h^3) dp = 2V[4\pi m(2m\mathcal{E})^{1/2}/h^3] d\mathcal{E}. \quad (2.1.12)$$

С учетом (2.1.12) нормировочное соотношение для определения \mathcal{E}_F принимает вид

$$N = \int f_F d\zeta = \int_0^{\infty} 1/(\exp[(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)/(k_B T)] + 1) 2V[4\pi m(2m\mathcal{E})^{1/2}/h^3] d\mathcal{E}.$$

При $T = 0$ К f_F представляет собой ступенчатую функцию от \mathcal{E} , равную единице при $\mathcal{E} < \mathcal{E}_F$ и нулю при $\mathcal{E} > \mathcal{E}_F$, так что условие нормировки принимает вид

$$N = \int f_F d\zeta = \int_0^{\mathcal{E}_F} 2V[4\pi m(2m\mathcal{E})^{1/2}/h^3] d\mathcal{E},$$

откуда энергия Ферми при $T = 0$ К

$$\mathcal{E}_{F0} = h^2/(8m)(3n/\pi)^{2/3},$$

т.е. энергия \mathcal{E}_F при $T = 0$ К практически зависит только от концентрации n частиц. При характерных для твердых тел значениях $n \approx 10^{23}$ см⁻³ — см. (2.1.13) — $\mathcal{E}_{F0} = 1...5$ эВ, что существенно превышает значения $k_B T = 0...0,1$ эВ. При $k_B T < \mathcal{E}_F$

$$\mathcal{E}_F \approx \mathcal{E}_{F0} \left\{ 1 - (\pi k_B T)^2 / [12 (\mathcal{E}_{F0})^2] \right\}.$$

Эта зависимость слабая, равновесная функция распределения фермионов по энергиям (*функция распределения Ферми — Дирака*) выражается формулой

$$f_F = 1/\{\exp[(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)/(k_B T)] + 1\},$$

где энергия Ферми $\mathcal{E}_F \approx \mathcal{E}_{F0}$ — энергия, при которой $f_F = 1/2$; при $\mathcal{E} < \mathcal{E}_F$ значение f_F стремится к единице, т.е. практически все состояния заняты; при $\mathcal{E} > \mathcal{E}_F$ — к нулю, т.е. практически все состояния свободны; ширина области изменения f_F имеет порядок $k_B T$ (рис. 2.1.5); в области $\mathcal{E} > \mathcal{E}_F$ функция распределения приближается к классической (2.1.8).

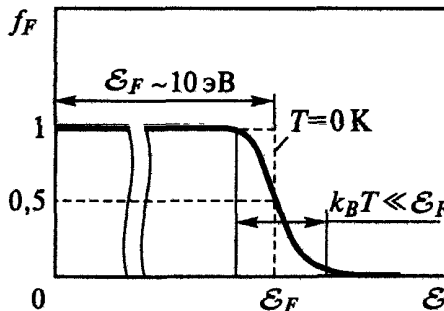


Рис. 2.1.5. Распределение Ферми — Дирака при $T = 0$ К (штриховая линия) и при $T > 0$ (сплошная линия)

Для определения равновесной функции распределения бозонов используют аналогичный описанный выше алгоритм рассуждений с учетом того, что частота переносов определяется из соотношения

$$\delta v' = A_{1'2'-1'2'} dN_{1'} dN_{2'} d\zeta_{1'}^{**} d\zeta_{2'}^{**}, \quad d\zeta^{**} = d\zeta + dN$$

и функция распределения Бозе — Эйнштейна

$$f_{BE} = 1/\{\exp[(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{BE})/(k_B T)] - 1\}.$$

Для фотонов, фононов и других частиц, число которых не постоянно, $\mathcal{E}_{BE} = 0$ и

$$f_{BE} = 1/\{\exp[\mathcal{E}/(k_B T)] - 1\}. \quad (2.1.14)$$

При $\mathcal{E} \gg k_B T$ f_{BE} стремится к классической, при $\mathcal{E} < k_B T$ превышает ее, стремясь к бесконечности при $\mathcal{E} \rightarrow 0$; так проявляется стремление бозонов к объединению.

Например, для фотонов с энергией $\mathcal{E} = h\nu$, импульсом $p = h\nu/c$ число состояний в элементарном объеме, соответствующем интервалу энергии $\mathcal{E} \dots \mathcal{E} + d\mathcal{E}$, аналогично (2.1.12), равно

$$d\zeta = 2V(4\pi p^2/h^3) dp = 8\pi V v^2 dv/c^3 \quad (2.1.15)$$

(здесь фактор 2 соответствует двум возможным поляризациям фотонов). Объемная плотность энергии фотонов

$$dU_\nu/d\nu = h\nu dN/d\nu = h\nu f_{BE} d\zeta/d\nu. \quad (2.1.16)$$

Учитывая (2.1.14) — (2.1.16), для равновесного фотонного газа получают соотношение

$$dU_\nu/d\nu = 8\pi h\nu^3/c^3 \{1/(\exp[h\nu/(k_B T)] - 1)\} \quad (2.1.17)$$

— формула Планка для плотности энергии излучения абсолютно черного тела. Функция (2.1.17) равна нулю при $\nu = 0$ (вследствие малого числа состояний в пространстве импульсов при $p \rightarrow 0$), экспоненциально стремится к нулю при $h\nu \gg k_B T$ и проходит экстремум при $h\nu = 2,8k_B T$.

- По функции распределения и функции плотности состояний можно определить средние характеристики систем со многими частицами. В равновесии функции распределения частиц известны: для невырожденных систем (разреженных и горячих) — распределение Больцмана (Максвелла — Больцмана), в случае вырождения проявляется специфика фермионов (принцип Паули, конечный объем в шестимерном пространстве) и бозонов (стремление их к объединению в одно состояние).

2.2. Движение электронов в простейших потенциальных рельефах

Рассмотрены уравнение Шредингера на одномерных кусочно-постоянных потенциальных рельефах (что несложно с точки зрения математики); особенности поведения квантово-механических частиц: проникновение в классически запрещенную область, туннелирование, отражение от потенциального порога, образование дискретного спектра при движении в потенциальной яме, расщепление уровней при сближении потенциальных ям, что объясняет динамику электронов в твердом теле, на границе раздела сред и т.д.

Корректное описание квантово-механических процессов, как правило, сопряжено с использованием громоздкого математического аппарата. Однако многие особенности поведения квантово-механических частиц становятся понятны на простейших примерах.

Рассмотрим эффекты надбарьерного отражения, туннелирования, образования дискретного энергетического спектра, расщепления уровней при взаимодействии потенциальных ям и некоторые другие квантово-механические эффекты, проявляющиеся в описанных ниже конкретных физических системах, на примере ряда элементарных и методически идентичных задач, основанных на решении одноэлектронного уравнения Шредингера при кусочно-постоянных одномерных потенциальных рельефах (ступенька, потенциальный барьер, потенциальная яма, две потенциальные ямы — рис. 2.2.1).

Волновую функцию Ψ для стационарного состояния квантово-механической системы определяют из уравнения Шредингера:

$$\mathcal{H}\Psi = \mathcal{E}\Psi, \quad \Psi = \exp(-i\mathcal{E}t/\hbar)\psi,$$

где \mathcal{E} — энергия системы (которая в стационарных состояниях всегда сохраняется: $\Delta t \rightarrow 0$, $\Delta \mathcal{E} \rightarrow 0$, так как $\Delta t \Delta \mathcal{E} > \hbar$); Ψ — функция координат, не зависящая от времени; \mathcal{H} — оператор Гамильтона. Для частицы во внешнем поле $U(x, y, z)$ уравнение Шредингера имеет вид

$$\hbar^2/(2m)\nabla^2\psi + [\mathcal{E} - U(x, y, z)]\psi = 0, \quad (2.2.1)$$

где ∇^2 — оператор Лапласа (в декартовых координатах $\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$). Для определения волновой функции стационарного состояния необходимо найти решения уравнения (2.2.1), удовлетворяющие заданным граничным условиям и некоторым дополнительным условиям: во-первых, условию нормировки

$$\int \psi\psi^* d^3r = 1, \quad (2.2.2)$$

где ψ^* комплексно сопряжена с ψ , интегрирование ведут по всему объему пространства. Во-вторых, физический смысл ψ -функции предполагает ограниченность $\psi\psi^*$, а следовательно, и $\psi(r)$. В-третьих, из

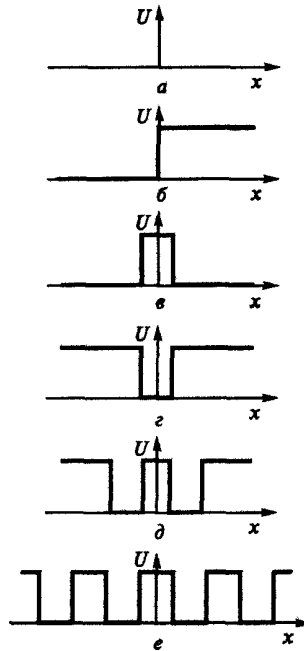


Рис. 2.2.1. Потенциальные рельефы: *a* — постоянный потенциал, соответствующий движению свободной частицы; *b* — ступенька, *в* — потенциальный барьер; *г* — потенциальная яма; *д* — две потенциальные ямы; *e* — модель Кронига — Пенни

(2.2.1) следует, что при ограниченном (не бесконечно большом) значении $|\mathcal{E} - U(x, y, z)|$ вторые производные ψ по координатам ограничены, т.е. первые производные непрерывны. Отсюда следует непрерывность и самой пси-функции.

Частица в постоянном поле (свободная частица)

Рассмотрим частицу с известными энергией \mathcal{E} и направлением движения (т.е. с точно известным импульсом p_x).

Поскольку потенциальная энергия определена с точностью до постоянного слагаемого, можно принять $U(r) = 0$; тогда уравнение Шредингера будет иметь вид

$$d^2\psi/dx^2 + (2m/\hbar^2)\mathcal{E}\psi = 0.$$

Учитывая, что $2m\mathcal{E}/\hbar^2 = k^2 = p_x^2/\hbar^2$, находят

$$d^2\psi/dx^2 + k^2\psi = 0. \quad (2.2.3)$$

Решение такого уравнения имеет вид волны де Бройля:

$$\psi(x) = C \exp(\pm ikx), \quad C = \text{const}, \quad (2.2.4)$$

(знаки «+» и «-» соответствуют движению волны в сторону нарастания и убывания x). Нормировочная постоянная C в данном случае не может быть найдена из (2.2.2), поскольку $\Delta p_x = 0$, т.е. волновая функция отлична от нуля во всем пространстве, и интеграл $\psi\psi^*$ по объему расходится. В таких случаях нормировка производится на дельта-функцию:

$$\int \psi_{p_x} \psi_{p'_x}^* dx = \delta(p_x - p'_x), \quad (2.2.5)$$

что учитывает соотношение неопределенности Гейзенберга (ограничен интеграл по шестимерному пространству). С помощью тождества

$$\delta(y - Y) = 1/(2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\omega(y - Y)) d\omega$$

из (2.2.4), (2.2.5) получают $C = h^{-1/2}$, т.е. волновая функция

$$\psi(p_x) = h^{-1/2} \exp(ip_x x/\hbar).$$

В трехмерном случае нормировка и волновая функция свободной частицы (*волна де Бройля*) имеют вид:

$$\int \psi_{\mathbf{p}} \psi_{\mathbf{p}'}^* d^3\mathbf{r} = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') = \delta(p_x - p'_x) \delta(p_y - p'_y) \delta(p_z - p'_z),$$

$$\psi(\mathbf{p}) = h^{-3/2} \exp(i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar).$$

Прямоугольная ступенька

Рассмотрим поведение одномерного потока микрочастиц в окрестности ступеньки потенциального рельефа: $U = U(x) = 0$ при $x < 0$ и $U(x) = U_0$ при $x \geq 0$. В случае «высокой» ступеньки ($U_0 > \mathcal{E}$) решение уравнения Шредингера можно проводить отдельно в двух областях с последующей сшивкой на границе.

В области $\mathcal{E} > U(x)$, т.е. $x < 0$, решение аналогично случаю свободного движения — см. (2.2.3):

$$\psi_1 = A_1 \exp(ik_1 x) + B_1 \exp(-ik_1 x), \quad k_1^2 = 2m\mathcal{E}/\hbar^2$$

(слагаемые соответствуют частицам, движущимся в двух противоположных направлениях; A_1, B_1 — постоянные интегрирования). В области $\mathcal{E} < U(x > 0)$ уравнение Шредингера имеет вид

$$d^2\psi/dx^2 - k_2^2\psi = 0 \quad (k_2^2 = 2m(U_0 - \mathcal{E})/\hbar^2 > 0).$$

Решение его — непериодическая экспоненциальная функция

$$\psi_2 = A_2 \exp(k_2 x) + B_2 \exp(-k_2 x),$$

причем из нормировки пси-функции следует, что $A_2 = 0$. Соотношения

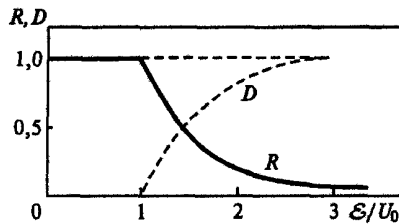


Рис. 2.2.2. Коэффициенты надпорогового прохождения и отражения

между коэффициентами находят из непрерывности волновой функции и ее производной в точке $x = 0$:

$$\psi_1(x=0) = \psi_2(x=0), \quad \partial\psi_1/\partial x(x=0) = \partial\psi_2/\partial x(x=0),$$

$$B_2 = A_1 + B_1, \quad B_1 = (k_1 - ik_2)/(k_1 + ik_2), \quad B_2 = 2k_1/(k_1 + ik_2)$$

(здесь коэффициент A_1 , пропорциональный числу падающих частиц, для простоты считают равным единице). Итак, в квантовой механике в области с потенциалом большим, чем энергия частицы, вероятность обнаружения частицы хотя и относительно мала (экспоненциально убывает), но отлична от нуля.

Глубина проникновения Δx частиц в «запрещенную» область и «дефект энергии» $(U_0 - \mathcal{E})$ частицы связаны соотношением неопределенностей вида $(U_0 - \mathcal{E})\Delta x \approx \hbar$.

В случае $\mathcal{E} > U_0$ волновая функция имеет колебательный характер в обеих областях:

$$\psi_2 = A_2 \exp(ik_2x) + B_2 \exp(-ik_2x),$$

$$[A_2 = 0, \quad B_1 = (k_1 - k_2)/(k_1 + k_2)].$$

Отсюда видно, что квантовые частицы лишь частично отражаются от «неровностей» дна потенциального рельефа, которые в классическом случае преодолевались бы всеми частицами. Коэффициент надпорогового отражения (рис. 2.2.2)

$$R = |B_1|^2 = (k_1 - k_2)^2 / (k_1 + k_2)^2. \quad (2.2.6)$$

Существенно, что зависимость (2.2.6) симметрична относительно перестановок k_1 и k_2 , т.е. R не зависит от направления движения частиц, подходящих к ступеньке: вероятность отражения (прохождения) одинакова как для частиц, движущихся против действия силы $\mathbf{F} = -\nabla U$, так и для частиц в направлении этой силы.

Потенциальный барьер, туннельный эффект

Пусть одномерный пучок микрочастиц падает с энергией \mathcal{E} на прямоугольный потенциальный барьер высотой U_0 и шириной d (рис. 2.2.3, а): $U = 0$ при $x < 0$ (область I) и $x > d$ (область III), $U = U_0$ при $0 \leq x \leq d$ (об-

ласть II). В случае $\mathcal{E} < U_0$ решения уравнения Шредингера для трех областей, как и прежде, имеют вид:

$$\psi_1 = A_1 \exp(ik_1x) + B_1 \exp(-ik_1x) \quad (k_1 = \sqrt{2m\mathcal{E}/\hbar^2}),$$

$$\psi_2 = A_2 \exp(k_2x) + B_2 \exp(-k_2x) \quad (k_2 = \sqrt{2m(U_0 - \mathcal{E})/\hbar^2}),$$

$$\psi_3 = A_3 \exp(-ik_1x) + B_3 \exp(ik_1x).$$

Учитывая, что $A_3 = 0^*$, принимая $A_1 = 1$ из условий непрерывности пси-функции и ее производной при $x = 0$ и $x = d$, получают коэффициент прохождения частиц через барьер (прозрачность) (рис. 2.2.3, б)

$$D = |B_3|^2 = 4k_1^2 k_2^2 / [(k_2^2 - k_1^2)^2 \operatorname{sh}^2 k_2 d + 4k_1^2 k_2^2 \operatorname{ch}^2 k_2 d]. \quad (2.2.7)$$

При $k_2 d \gg 1$, $D \ll 1$ выражение (2.2.8) упрощается:

$$D = D_0(\mathcal{E}) \exp(-2/\hbar \sqrt{2m(U_0 - \mathcal{E})} d),$$

$$D_0 = 16\mathcal{E}/U_0 (1 - \mathcal{E}/U_0).$$

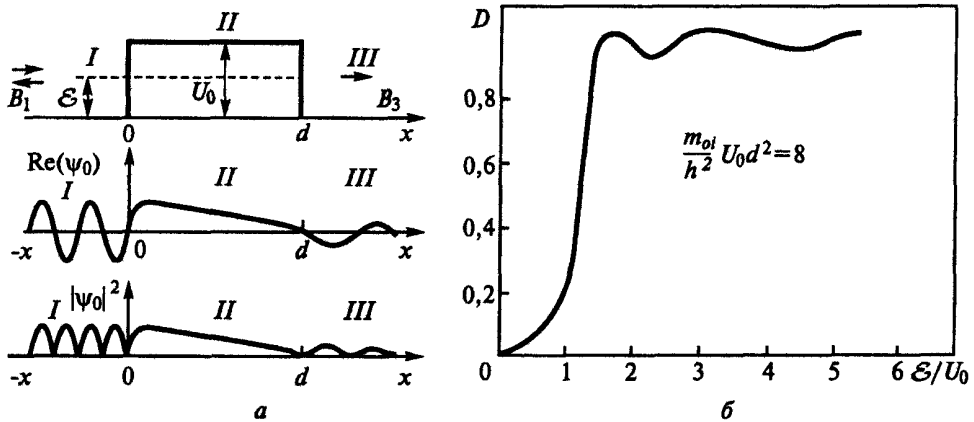


Рис. 2.2.3. Прохождение частиц через потенциальный барьер: а — пространственные распределения; б — зависимость D от \mathcal{E}/U_0

В квантовой механике частица имеет ненулевую вероятность проникновения через потенциальный барьер — коэффициент прохождения $D > 0$ (туннельный эффект). Вероятность отлична от нуля при d , не намного большей, чем длина волны де Бройля, определенная по $U_0 - \mathcal{E}$.

В случае $\mathcal{E} > U_0$ (иногда в классической механике частицы беспрепятственно проходят над барьером) квантовые микрочастицы частично отражаются. Для получения коэффициента прохождения барьера D в (2.2.7)

* За барьером отсутствуют отраженные частицы.

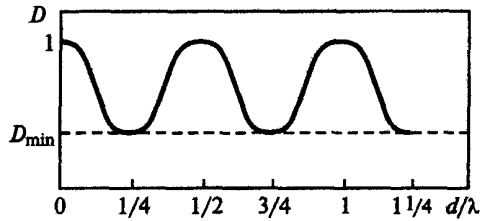


Рис. 2.2.4. Надбарьерное прохождение частиц

заменяют k_2 на ik_2 , тогда D принимает вид колебательной функции (рис. 2.2.3, б и 2.2.4):

$$D = 4k_1^2 k_2^2 / [(k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2 k_2 d + 4k_1^2 k_2^2] = \\ = \left\{ 1 + [((k_1^2 - k_2^2) \sin k_2 d) / (2k_1 k_2)]^2 \right\}^{-1}.$$

Видно, что $D = 1$ при $k_2 d = \pi n$, $n = 0, 1, 2$ при

$$d = n\lambda_2/2,$$

т.е. если на ширине барьера укладывается целое число полувольт де Бройля, соответствующих энергии в этой области $\mathcal{E} = U_0$ (брэгговское условие интерференции). В случае $\sin k_2 d = \pm 1$ значение D минимально:

$$D_{\min} = 4\mathcal{E}(\mathcal{E} - U_0) / (2\mathcal{E} - U_0)^2.$$

Такие особенности надбарьерного прохождения связаны с интерференцией волн, отраженных от двух границ барьера, и аналогичны эффектам интерференции в тонких пленках.

Частицы в потенциальной яме

Рассмотрим прямоугольную потенциальную яму вида

$$U = U_0 \quad \text{при } x \leq d/2 \text{ или } x \geq d/2,$$

$$U = 0 \quad \text{при } -d/2 < x < d/2, \quad \mathcal{E} < U_0.$$

Как и выше, для этих трех областей волновые функции имеют вид:

$$\psi_1 = A_1 \exp(-k_2 x) + B_1 \exp(k_2 x),$$

$$\psi_2 = A_2 \exp(-ik_1 x) + B_2 \exp(ik_1 x), \quad (2.2.8)$$

$$\psi_3 = A_3 \exp(-k_2 x) + B_3 \exp(k_2 x).$$

Из условия нормировки волновой функции следует $B_1 = A_3 = 0$, из симметрии — $A_1^2 = B_3^2$. Условия непрерывности ψ и $d\psi/dx$ на границах ямы после подстановки их в (2.2.8) и тождественных преобразований дают $A_2 = \pm B_2$; при $A_2 = B_2$

$$B_3 = A_1 = 2A_2 \exp(k_2 d/2) \cos(k_1 d/2),$$

тогда волновые функции принимают вид

$$\begin{aligned} \psi_1 &= 2A_2 \exp[k_2(x + d/2)] \cos(k_1 d/2), \\ \psi_2 &= 2A_2 \cos(k_1 x), \end{aligned} \quad (2.2.9)$$

$$\psi_3 = 2A_2 \exp[k_2(-x + d/2)] \cos(k_1 d/2).$$

Решение симметрично относительно $x = 0$ (четно) (рис. 2.2.5). При $A_2 = -B_2$ аналогично получают антисимметричное, нечетное решение (меняющее знак при преобразовании $x \rightarrow -x$) (см. рис. 2.2.5):

$$\begin{aligned} \psi_1 &= -2iA_2 \exp[k_2(x + d/2)] \sin(k_1 d/2), \\ \psi_2 &= 2iA_2 \sin(k_1 x), \end{aligned} \quad (2.2.10)$$

$$\psi_3 = 2iA_2 \exp[k_2(-x + d/2)] \sin(k_1 d/2).$$

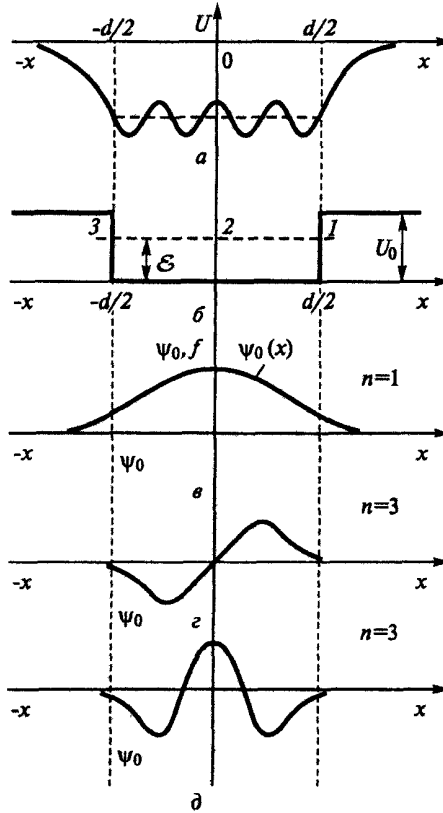


Рис. 2.2.5. Частица в потенциальной яме: a — возможные рельефы потенциальной ямы; b — одномерная потенциальная яма; область 1: $x > d/2$ ($U = U_0$), область 2: $-d/2 < x < d/2$ ($U = 0$), область 3: $x < -d/2$ ($U = U_0$); ψ — волновая функция $\psi(x)$ частицы в потенциальной яме для разных квантовых чисел

Существенно, что решения (2.2.9) и (2.2.10) возможны не при всех комбинациях значений задаваемых величин k_1 , k_2 , d . Например, условие непрерывности производной волновой функции (2.2.10) при $x = d/2$ устанавливает между этими величинами связь

$$k_1 \cos(k_1 d/2) = -k_2 \sin(k_1 d/2).$$

Причина в том, что в потенциальной яме частица образует стационарные стоячие волны с дискретным числом полувольт (аналогично, например, стоячим волнам на поверхности жидкости в ванне). Таким образом, при данных параметрах d , U_0 ямы энергия \mathcal{E} может принимать лишь определенные дискретные значения. Аналогичный анализ симметричной функции приводит к дискретному спектру энергий, дополняющему спектр для антисимметричных функций.

Следует отметить также, что значение \mathcal{E} растет с числом полувольт n (с ростом аргумента синусоиды в ψ_2); минимально возможная энергия отлична от нуля, так как значение $\mathcal{E} = 0$ приводит к тривиальному нулевому решению $\psi_1 = \psi_2 = \psi_3 \equiv 0$ — см. (2.2.10), т.е. отсутствию частицы. Итак, квантовая частица не может «лежать на дне» ямы, и даже в наиболее низкоэнергетическом состоянии она обладает «энергией нулевых колебаний».

Качественно подобные эффекты возможны в случаях движения частиц в потенциальных ямах других форм, моделирующих финитные (ограниченные в пространстве) состояния.

Две прямоугольные потенциальные ямы

Рассмотрим одномерную потенциальную яму вида: $U = U_0$ при $|x| > d + b/2$ (область 1) и при $|x| < b/2$ (область 3), $U_0 = 0$ при $b/2 \leq |x| \leq d + b/2$ (область 2) (рис. 2.2.6), схема нахождения волновой функции аналогична описанным выше: решение представляется в виде

$$\begin{aligned} \psi_1 &= A_1 \exp(k_1|x|) + B_1 \exp(-k_1|x|), \\ \psi_2 &= A_2 \exp(ik_2|x|) + B_2 \exp(-ik_2|x|), \quad k_2 = \sqrt{2m\mathcal{E}/\hbar^2}, \\ \psi_3 &= A_3 \exp(k_1|x|) + B_3 \exp(-k_1|x|), \\ k_1 &= \sqrt{2m(U_0 - \mathcal{E})/\hbar^2}. \end{aligned} \quad (2.2.11)$$

Из нормируемости ψ следует $A_1 = 0$, из симметрии потенциала относительно преобразования $x \rightarrow -x$ — $A_3 = \pm B_3$. Так же, как и в случае изолированной прямоугольной ямы, из (2.2.11) с учетом непрерывности ψ и в $d\psi/dx$ на границах зон можно получить выражения, связывающие k_1 , k_2 , b , d , т.е. определяющие дискретный энергетический спектр системы. Однако по сравнению с одиночной двойная яма имеет удвоенное число энергетических уровней: число состояний частицы удвоено (частица

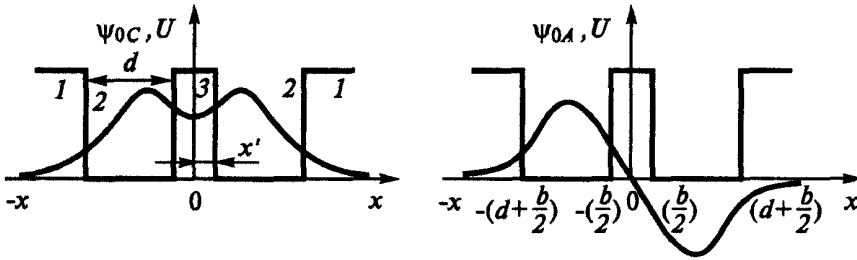


Рис. 2.2.6. Симметричная и антисимметричная волновые функции в системе из двух потенциальных ям

может быть обнаружена как в одной, так и в другой прямоугольной яме), а влияние соседства двух ям приводит к расщеплению этих удвоенных уровней: при одном и том же числе полувольт в каждой яме возможны симметричная $\psi_{0с}$ ($A_3 = B_3$) и антисимметричная $\psi_{0а}$ ($A_3 = -B_3$) волновые функции, соответствующие различным энергиям \mathcal{E} .

Последний вывод верен и для любых двух пространственных ям (например, для молекулярного иона H_2^+ , где электрон движется в поле двух кулоновских центров, а также для других двухатомных молекул). Более того, в системе, содержащей N пространственных потенциальных ям, каждый уровень изолированной ямы расщепляется на N уровней (взаимодействие снимает N -кратное вырождение уровней N ям). Примером такой системы при $N \rightarrow \infty$ служит твердое тело.

- Плотность вероятности обнаружения квантово-механической свободной частицы с известным импульсом равномерна по пространству. Поток частиц отражается при «спуске» с низкой потенциальной ступеньки так же, как и при «подъеме» на нее. Частицы «туннелируют» через классически запрещенные области. В потенциальной яме спектр энергии частиц дискретный, причем нижний уровень лежит выше дна ямы. В случае двух потенциальных ям каждый уровень расщепляется на два, N ям — на N уровней. Все эти особенности поведения квантово-механических частиц следуют из анализа уравнения Шредингера.

2.3. Об электронной зонной теории твердого тела

На основе полученных в разд. 2.2 представлений рассмотрены состояния электрона в периодическом потенциале, моделирующем потенциал в твердом теле, аналогии и различия электрона в этом состоянии со связанными электронами атома и свободными электронами. Определены дисперсионные соотношения $\mathcal{E} = \mathcal{E}(k)$, служащие основой для количественного описания поведения электронов. Проанализирован электронный спектр твердого тела, состоящий из запрещенных и разрешенных энергетических зон.

Модель Кронига — Пенни

В твердых телах, где соседние ядра находятся на расстояниях порядка размеров электронных орбиталей в изолированных атомах, существенную роль играет взаимное влияние атомов. Ряд особенностей поведения электронов в кристаллах следует из модели Кронига — Пенни, стоящей в ряду рассмотренных выше элементарных квантово-механических задач. Ниже будет рассмотрена волновая функция электрона в одномерной периодической системе прямоугольных потенциальных ям, причем энергия \mathcal{E} электрона меньше высоты U_0 потенциального барьера (см. рис. 2.2.1, e и 2.3.1). Как и в разд. 2.2, решение имеет вид

$$\begin{aligned}\psi_1 &= A_1 \exp(ik_1x) + B_1 \exp(-ik_1x) \\ (k_1 &= \sqrt{2m\mathcal{E}/\hbar}), \\ \psi_2 &= A_2 \exp(k_2x) + B_2 \exp(-k_2x) \\ (k_2 &= \sqrt{2m(U_0 - \mathcal{E}/\hbar)}).\end{aligned}\tag{2.3.1}$$

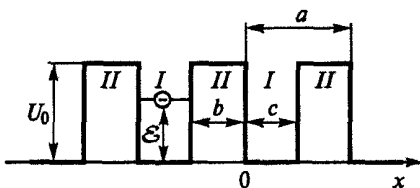


Рис. 2.3.1. Потенциал в модели Кронига — Пенни

Предполагая, что электрон может двигаться внутри кристалла почти как свободный, с известным импульсом p , и учитывая, что его волновая функция должна быть модулирована (поскольку модулирован потенциальный рельеф), представим решение в виде волны Блоха*.

$$\psi = U(x) \exp(ikx),\tag{2.3.2}$$

где $k = p/\hbar$ — волновой вектор; $U(x)$ — периодическая функция координат с периодом, равным постоянной решетки $a = b + c$ (рис. 2.3.2). Для нахождения коэффициентов (2.3.1) используют условия непрерывности U и $\partial U/\partial x$ на границах и периодичность $U(x)$, т.е. условия

$$\begin{aligned}U_1(x=0) &= U_2(x=0), \quad (dU_2/dx)_{x \rightarrow 0} = (dU_1/dx)_{x \rightarrow 0}, \\ U_2(x=c) &= U_1(x=-b), \quad (dU_2/dx)_{x=c} = (dU_1/dx)_{x=-b},\end{aligned}$$

* Выражение (2.3.2) — точное, согласно теореме Блоха, в которой доказывается, что для одноэлектронного стационарного уравнения Шредингера с потенциалом U , обладающим пространственной периодичностью с периодом решетки, решения должны иметь вид $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$, где $U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ — некоторая функция (зависящая от величины волнового вектора \mathbf{k}), также обладающая периодичностью решетки. Отметим также, что математики это утверждение называют теоремой Флоке, причем последняя имеет более общий вид.

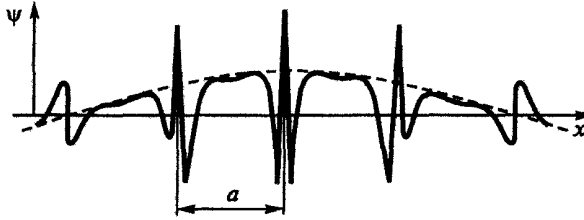


Рис. 2.3.2. Волна Блоха

где U_1 находят из (2.3.2) по $\psi = \psi_1$, U_2 — по ψ_2 . Подставив в (2.3.2) соотношения (2.3.1), получают однородную систему четырех уравнений относительно четырех коэффициентов, совместную при условии равенства нулю ее детерминанта. Эти условия после тождественных преобразований имеют вид

$$[(k_2^2 - k_1^2)/(2k_1 k_2)] \operatorname{sh}(k_2 b) \sin(k_1 c) + \operatorname{ch}(k_2 b) \cos(k_1 c) = \cos k(b + c) \quad (2.3.3)$$

и, как ранее, связывают задаваемые величины k_1 , k_2 и k , т.е. задают спектр разрешенных значений энергии \mathcal{E} в зависимости от волнового числа k при данных U_0 , b и c . Для упрощения анализа выражение (2.3.3) преобразуем, полагая $b \rightarrow 0$, $U \rightarrow \infty$ при сохранении величины bU_0 , определяющей прозрачность прямоугольного потенциального барьера; тогда $k_2 = (2mU_0)^{1/2}/\hbar$, $c = a$, $\operatorname{sh}(k_2 b) = k_2 b$, $\operatorname{ch}(k_2 b) = 1$ и аналог (2.3.3) принимает вид

$$P \sin(k_1 a)/(k_1 a) + \cos(k_1 a) = \cos(ka), \quad (2.3.4)$$

где $P = tabU_0/\hbar^2$ — величина, характеризующая непрозрачность потенциальных барьеров.

Из (2.3.4) можно получить зависимость $\mathcal{E} = \mathcal{E}(k)$. График, соответствующий левой части (2.3.4), представлен на рис. 2.3.3. Поскольку правая часть (2.3.4) по модулю не превышает единицы, решения существуют только для таких значений \mathcal{E} , при которых функция на

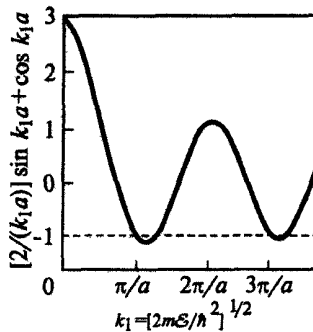


Рис. 2.3.3. К анализу уравнения (2.3.4)

рис. 2.3.3 лежит в пределах от -1 до 1 . Для $k_1 = 0$ ордината равна $1 + P$, а когда $k_1 = n\pi/a$ ($n = \pm 1, \pm 2, \dots$), ордината равна ± 1 независимо от значения P . Последнее влияет на ширину запрещенных интервалов k_1 , для которых решения (2.3.4) не существуют. Пределу полностью свободных электронов соответствует $P = 0$ (т.е. потенциальные барьеры отсутствуют, энергетический спектр не содержит запрещенных зон), пределу сильно связанных электронов — $P \rightarrow \infty$ (атомы далеки друг от друга, и каждый имеет дискретный спектр энергии). В отличие от дискретных спектров, характерных для потенциальных ям конечных размеров, в случае бесконечного периодического потенциального рельефа (2.3.3) или (2.3.4) определяет непрерывный спектр энергии (рис. 2.3.4), состоящий из разрешенных и запрещенных зон (в последних \mathcal{E} не соответствует (2.3.3), и такие состояния не реализуются); это соответствует расщеплению каждого из уровней одиночной потенциальной ямы на N уровней (в результате взаимного влияния N ям, см. выше) и стремлению N к бесконечности, вследствие чего густо расположенные многочисленные уровни можно считать континуумом.

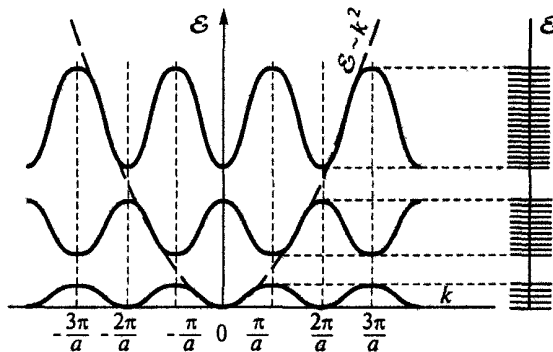


Рис. 2.3.4. Зависимость $E(k)$ для электронов в одномерной периодической структуре.

Штриховая линия — зависимость $E(k)$ для свободного электрона. При $k = \hbar\pi/a$ функция $E(k)$ претерпевает разрыв, что означает наличие запрещенных зон

Из анализа (2.3.4) следует также, что кривая $\mathcal{E} = \mathcal{E}(k)$ имеет разрывы при значениях k , кратных π/a ; это условие соответствует целому числу длин волны де Бройля, укладывающихся на длине постоянной решетки: $n\lambda_B/2 = a$, ($n = 1, 2, 3, \dots$), что совпадает с формулой Вульфа — Брэгга (см. разд. 1.2), описывающей брэгговское отражение лучей от плоскостей кристаллической решетки; такая волна не может распространяться в кристалле из-за отражения.

Области значений k между точками брэгговского отражения называются *зонами Бриллюэна* (см. разд. 1.2). Для рассмотренной одномерной цепочки атомов первая зона Бриллюэна заключена в пределах

$-\pi/a < k < \pi/a$, вторая в пределах $\pi/a < k < 2\pi/a$ и $-2\pi/a < k < -\pi/a$ и т.д. (представление расширенных зон Бриллюэна, рис. 2.3.5, а).

Из (2.3.4) видно, что \mathcal{E} является периодической функцией от k с периодом $2\pi/a$, т.е. зависимость $\mathcal{E}(k)$ неоднозначна, а форма кривых зависимости $\mathcal{E}(k)$ для первой зоны Бриллюэна полностью повторяется при сдвиге на $n2\pi/a$ (рис. 2.3.5, б — представление повторяющихся зон), т.е. первая зона Бриллюэна содержит всю информацию о зависимости $\mathcal{E} = \mathcal{E}(k)$. Это позволяет выразить энергию электрона, находящегося в любой зоне Бриллюэна, через значение k , лежащее в пределах первой зоны (приведение к первой зоне Бриллюэна, представление приведенных зон, рис. 2.3.5, в).

С увеличением энергии \mathcal{E} электрона ширина разрешенных зон увеличивается, а запрещенных уменьшается. Это соответствует более сильному расщеплению верхних, наружных, состояний электронов.

Прежде чем переходить к реальному трехмерному случаю, полезно рассмотреть еще одну гипотетическую двумерную решетку, например гексагональную. Границы зоны Бриллюэна (в представлении расширенных зон), соответствующие условию полного брегговского отражения в (k_x, k_y) -пространстве, показаны на рис. 2.3.6. На рис. 2.3.7 изображена параболическая зависимость $\mathcal{E} = k^2/(2m)$ для свободных электронов: на рис. 2.3.7, а — в представлении расширенных зон, рис. 2.3.7, б — отображение его в первой зоне Бриллюэна в представлении приведенных зон.

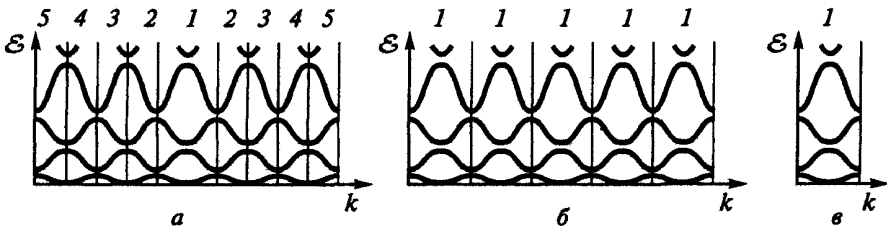


Рис. 2.3.5. Различные варианты представления зонной структуры: а — представление расширенных зон Бриллюэна, б — повторяющихся, в — приведенных (цифры — номера зон)

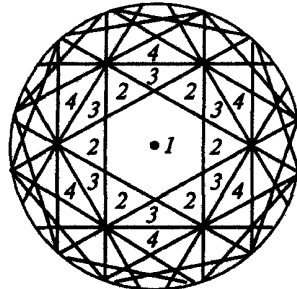


Рис. 2.3.6. Зоны Бриллюэна для двумерной гексагональной решетки

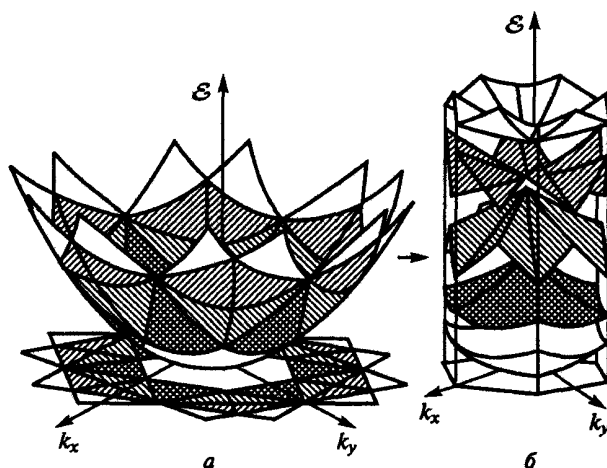


Рис. 2.3.7. Параболоид энергии для свободного электрона ($\mathcal{E} \sim k^2$) над двумерной гексагональной решеткой в k -пространстве (а); приведение параболоида к первой зоне Бриллюэна (б). Параболоид и k -плоскость разделены на зоны Бриллюэна в соответствии с рис. 2.3.6

Рассмотрение двумерного аналога модели Кронига — Пенни дает «сглаживание» резких «складок» на поверхностях зависимости $\mathcal{E} = \mathcal{E}(k)$, приведенной к первой зоне Бриллюэна (рис. 2.3.8), что может приводить, в частности, к появлению запрещенных зон, как и в одномерной модели. Однако возможным становится и такой случай, когда запрещенная зона для движения в одном направлении не совпадает с запрещенной зоной для движения в другом, в результате

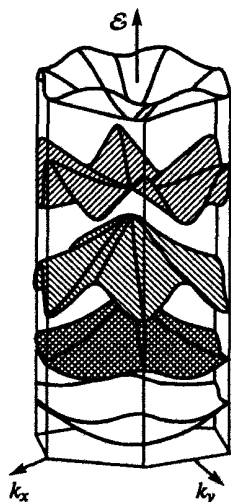


Рис. 2.3.8. Дисперсионная зависимость для двумерной гексагональной решетки

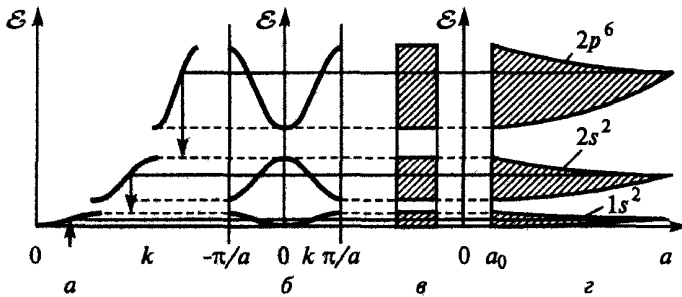


Рис. 2.3.9. Дискретные уровни изолированного атома и зоны Бриллюэна в кристалле: *a* — дисперсионная зависимость в приближении расширенных зон; *б* — приведенная к первой зоне; *в* — энергетический спектр разрешенных и запрещенных зон; *г* — уширение уровней при сближении атомов

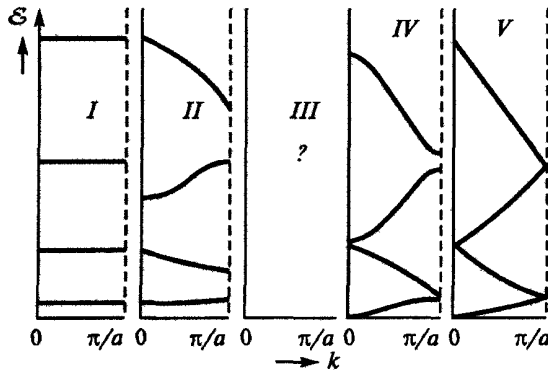


Рис. 2.3.10. Иерархия дисперсионных зависимостей: *I* — свободные атомы; *II* — сильная связь; *III* — реальная ситуация; *IV* — почти свободные электроны; *V* — свободные электроны

в суммарном энергетическом спектре запрещенная зона пропадает из-за перекрытия двух разрешенных зон.

Так как энергетические зоны можно представить как результат уширения уровней при сближении атомов (рис. 2.3.9) и имеется соответствие между дискретными состояниями изолированного атома и зонами Бриллюэна в твердом теле (рис. 2.3.10), считают, что одна зона происходит от $1s$ -состояний, одна — от $2s$ -, три — от $2p$ -, одна — от $3s$ -, пять — от $3d$ и т.д.

Приближения сильной связи и почти свободных электронов

Среди методов определения электронной структуры наиболее простыми являются методы, основанные на представлении периодического поля кристалла как малого возмущения. Если искажение атомных орбиталей при образовании кристалла не очень велико, то в реальных расчетах может применяться приближение сильной связи, в котором как ис-

ходные используются волновые функции изолированных атомов, а взаимодействие атомов в кристалле рассматривается как возмущение. В варианте этого приближения применяют в качестве волновых функций линейные комбинации атомных s -, p -, d -орбиталей (*метод ЛКАО*).

Противоположным предельным приближением, справедливым при большом перекрытии волновых функций, является метод *почти свободных электронов* (ПСЭ), где предполагается, что периодический потенциал создает малое возмущение соответствующих свободным электронам волновых функций, а потому именно они принимаются за нулевое приближение.

- В периодическом потенциальном рельефе, моделирующем твердое тело, энергия и импульс электрона связаны не квадратичной зависимостью, как у свободных частиц, а более сложными дисперсионными соотношениями $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\mathbf{k})$.
Функция $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\mathbf{k})$ определена не для всех диапазонов \mathcal{E} , т.е. образуются разрешенные и запрещенные энергетические зоны. Каждая разрешенная зона может рассматриваться также как результат расщепления соответствующих атомарных уровней.

2.4. Движение электронов под действием внешних сил в кристалле

На основе дисперсионных зависимостей описаны характеристики движения электронов в твердом теле: динамические (скорость, эффективная масса, импульс) и статические (изоэнергетические поверхности, плотность состояний в пространстве энергии), определяющие транспортные свойства твердых тел.

Движение электрона в кристаллах, где на его состояние помимо внешнего поля существенно влияют взаимодействия с другими частицами, отличается от движения свободного электрона. Однако для описания поведения электрона в твердом теле уравнение движения удобно представить так же, как и для свободного электрона, т.е. в виде второго закона Ньютона.

При движении в силовом поле \mathbf{F} скорость изменения энергии частицы

$$d\mathcal{E}/dt = \mathbf{F} \mathbf{v}_{\text{гр}}, \quad (2.4.1)$$

где $\mathbf{v}_{\text{гр}}$ — скорость частицы, соответствующая групповой скорости волнового пакета:

$$\mathbf{v}_{\text{гр}} = \nabla_{\mathbf{k}} \omega \quad (2.4.2)$$

($\nabla_{\mathbf{k}}$ — набла-вектор в k -пространстве; $\omega = \mathcal{E}/\hbar$ — круговая частота колебаний). С учетом (2.4.1), (2.4.2) ускорение частицы

$$\begin{aligned}
 d\mathbf{v}_{\text{гр}}/dt &= d(\nabla_k \mathcal{E}/\hbar)/dt = (1/\hbar)\nabla_k d\mathcal{E}/dt = (1/\hbar)\nabla_k \mathbf{Fv}_{\text{гр}} = \\
 &= (1/\hbar^2)\nabla_k (\mathbf{F}\nabla_k \mathcal{E}) = (1/\hbar^2)\sum_i \mathbf{e}_i \partial(\sum_j F_j \partial\mathcal{E}/\partial k_j)/\partial k_i = \\
 &= \sum_i \mathbf{e}_i \sum_j F_j \partial^2 \mathcal{E}/(\partial k_j \partial k_i).
 \end{aligned}$$

Таким образом, вектор ускорения имеет компоненты

$$a_i = \sum_j F_j (\partial^2 \mathcal{E}/(\partial k_j \partial k_i))/\hbar^2. \quad (2.4.3)$$

Сравнение (2.4.3) со вторым законом Ньютона показывает, что тензор с компонентами

$$[m_{ij}] = \hbar^2/[\partial^2 \mathcal{E}/(\partial k_j \partial k_i)]$$

имеет размерность массы; его называют *тензором эффективной массы* для электрона в периодическом поле (рис. 2.4.1). В твердых телах с сильной анизотропией все компоненты этого тензора отличны от нуля.

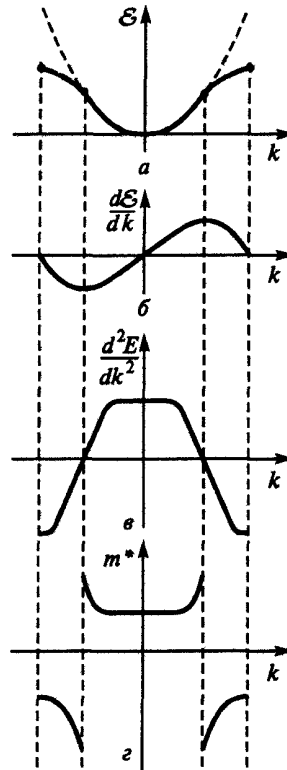


Рис. 2.4.1. Зависимость от волнового числа: *a* — энергии; *b* — скорости ($\sim d\mathcal{E}/dk$); *c* — $d^2\mathcal{E}/dk^2$; *d* — эффективной массы электронов ($\sim 1/(d^2\mathcal{E}/dk^2)$)

Так, в Ge и Si зона проводимости (рис. 2.4.2) описывается двумя значениями масс $m_{e\perp}^*$ и $m_{e\parallel}^*$:

$$\mathcal{E}(k) = \hbar^2/2 [(k_x^2 + k_y^2)/m_{e\perp}^* + k_z^2/m_{e\parallel}^*].$$

Это уравнение эллипсоида вращения с большой полуосью, расположенной в Ge вдоль направления [111] и в Si вдоль [100]. Малая полуось эллипсоида располагается в произвольном направлении в перпендикулярной плоскости, например, [001] и [010] в Si и [110] и [112] в Ge.

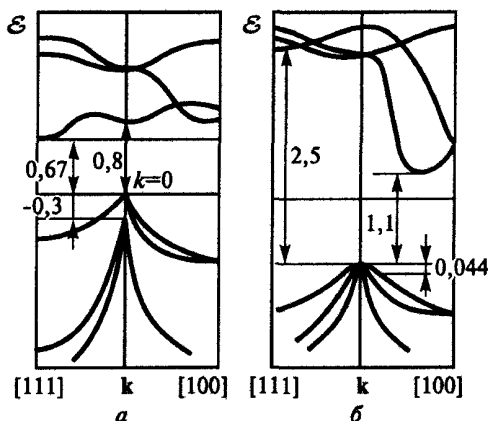


Рис. 2.4.2. Зависимость $\mathcal{E}(k)$ для трех валентных зон и нескольких первых зон проводимости Ge (а) и Si (б)

В ряде случаев (например, для кристаллов с кубической симметрией) обоснованно приближение изотропного твердого тела, для которого $m_{ij} = 0$ при $i \neq j$, а диагональные компоненты m_{ij} равны; тогда электрон имеет скалярную эффективную массу $m_e^* = \hbar^2 / (\partial^2 \mathcal{E} / \partial k^2)$ (m_e^* учитывает влияние сил взаимодействия электрона с кристаллической решеткой на характер его движения, но не является мерой его инерции). Введение понятия эффективной массы — это прием, который позволяет решать задачи о движении электрона в твердом теле с помощью формул для свободного движения.

Понятие о дырках

Для электронов в кристаллах сила F имеет электромагнитную природу. Это позволяет при рассмотрении состояний электронов у потолка разрешенной зоны ($m_e^* < 0$) вместо отрицательной m_e^* ввести понятие дырки — квазичастицы, имеющей положительный заряд и массу, равную $|m_e^*|$. Удобство такого подхода состоит в том, что в области тепловых скоростей, когда $m_e^* = \text{const}$, дырки движутся аналогично свободным частицам, что облегчает анализ.

Таблица 2.4.1

Относительные массы частиц в Ge и Si

Полупроводник	m_{\parallel}^*/m_e	m_{\perp}^*/m_e	m_{h1}^*/m_e	m_{h2}^*/m_e	$m_{\kappa3}^*/m_e$
Ge	1,58	0,08	0,33	0,042	0,077
Si	0,91	0,19	0,49	0,16	0,245

Таблица 2.4.2

Относительные массы частиц в полупроводниках $A^{III}B^V$

Эффективная масса	InSb	InAs	InP	GaSb	GaAs	GaP	AlSb
m_e^*/m_e	0,012	0,025	0,077	0,017	0,07	0,034	0,39
m_h^*/m_e	0,5	0,3	0,2	0,39	0,5	0,5	0,4

Эффективные массы электронов и дырок в общем случае не совпадают друг с другом; в реальных кристаллах возможно наличие ряда зон с экстремумами при близких энергиях (см. рис. 2.4.2), т.е. одновременно могут существовать «тяжелые» и «легкие» электроны и дырки. Так, валентная зона Ge и Si состоит из трех подзон с тремя сортами дырок (табл. 2.4.1, 2.4.2).

Изоэнергетические поверхности

Значения импульса (волновых векторов), соответствующие одному значению энергии, могут быть найдены по зависимостям $\mathcal{E} = \mathcal{E}(k)$. Так, для двумерной модели решетки они определяются проекцией линии уровня для поверхности $\mathcal{E} = \mathcal{E}(k_x, k_y)$ (см. разд. 2.3); эта линия представляет собой замкнутую кривую в пространстве импульсов (k_x, k_y) , имеющую симметрию, соответствующую симметрии обратной решетки (т.е. зоны Бриллюэна). В трехмерном случае состояния с заданным значением энергии образуют изоэнергетические поверхности в k -пространстве (см. рис. 2.4.3).

Наибольшую роль играют поверхности с энергией, равной энергии Ферми \mathcal{E}_F — *поверхности Ферми* (см. рис. 2.4.4, 2.4.5) (электроны с $\mathcal{E} \approx \mathcal{E}_F$ определяют многие макроскопические свойства кристаллов). Для свободной частицы ($\mathcal{E} = k^2/\sqrt{2m}$) это сферы $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \mathcal{E}_F/\sqrt{2m} = \text{const}$, для частицы в кристаллической решетке эти сферы искажаются в большей или меньшей степени (см. рис. 2.4.4) (в основном за счет того, что границы зон Бриллюэна пересекаются изоэнергетическими поверхностями под прямыми углами). Сложный вид приобретают изоэнергетические поверхности, выходящие за пределы первой зоны Бриллюэна, после их приведения к первой зоне (рис. 2.4.6).

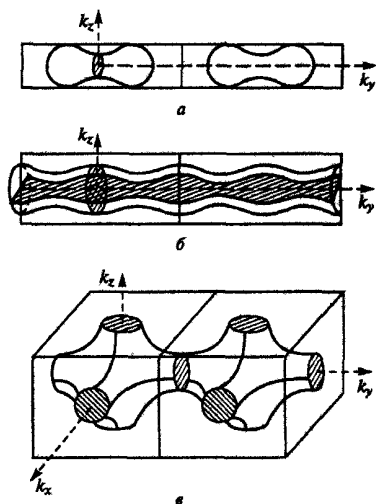


Рис. 2.4.3. Примеры изоэнергетических поверхностей: *a* — замкнутая; *б* — открытая в направлении k_y ; *в* — открытая в направлении k_x , k_y , k_z

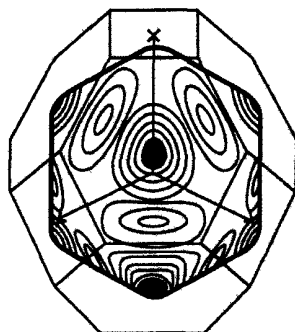


Рис. 2.4.4. Поверхность Ферми и границы зоны Бриллюэна для меди

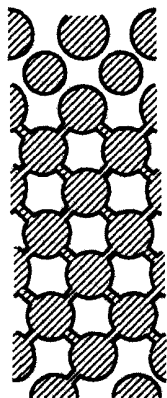


Рис. 2.4.5. Сечение поверхности Ферми

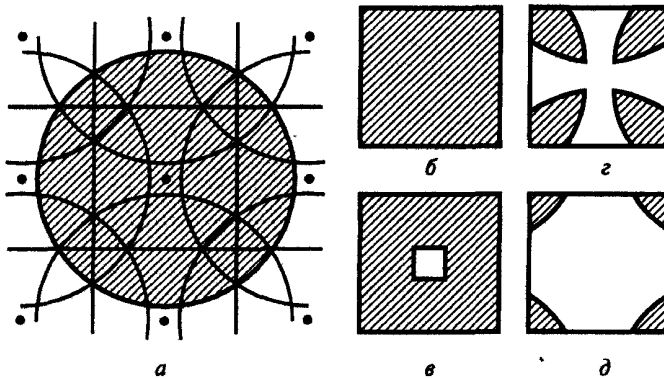


Рис. 2.4.6. Приведение сферы к первой зоне Бриллюэна: *a* — сфера в представлении повторяющихся зон; *b–d* — приведение к первой зоне соответственно от второй, третьей и четвертой зон Бриллюэна

Так, поверхность Ферми алюминия в представлении расширенных зон близка к сферической. Эта поверхность, однако, захватывает четыре зоны Бриллюэна и после отображения в первую зону образует составленную из отдельных изолированных участков многосвязную сложную поверхность.

Плотность состояний

В пространстве импульсов (которому соответствует k -пространство в представлении расширенных зон) число состояний определяется волновыми свойствами электрона, приводящими к конечному размеру электрона в k -пространстве: число состояний — это удвоенное число элементарных объемов h^3 . Для двумерной системы

$$d\zeta = (2/h^2) dp_x dp_y = [2/(2\pi)^2] dk_x dk_y$$

(фактор 2 учитывает два направления спина). Таким образом, плотность состояний равномерно распределена по k -пространству. Для нахождения распределения частиц по энергии

$$dN/d\mathcal{E} = f(\mathcal{E}) d\zeta/d\mathcal{E}$$

при известной функции распределения $f(\mathcal{E})$ необходима плотность распределения не по импульсам, а по энергии $g(\mathcal{E}) = d\zeta/d\mathcal{E}$:

$$g(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \equiv (d\zeta/d\mathcal{E}) d\mathcal{E} = [2/(2\pi)^3] \int_{(\mathcal{E}=\text{const})} 1/(\nabla_k \mathcal{E}(\mathbf{k})) dF(\mathcal{E}) d\mathcal{E},$$

где $\nabla_k \mathcal{E}$ — градиент в трехмерном k -пространстве; $F(\mathcal{E})$ — площадь изоэнергетической поверхности.

Такое интегрирование проводится для каждой энергетической полосы; там, где полосы перекрываются (т.е. одной энергии соответствуют разные значения k), плотности состояний складываются (рис. 2.4.7). Для энергий из «запрещенных зон», которым не соответствует ни одно разрешенное состояние, плотность состояний обращается в нуль (рис. 2.4.8).

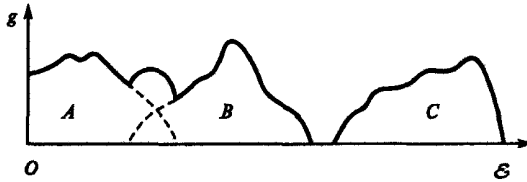


Рис. 2.4.7. К определению $g(\mathcal{E})$ по дисперсионной зависимости

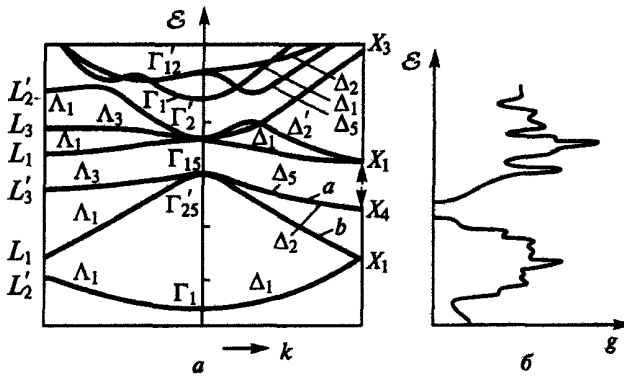


Рис. 2.4.8. Дисперсионное соотношение для Si (a) и соответствующая ему зависимость плотности состояний от энергии (б)

В пределах каждой зоны Бриллюэна в каждой ветви дисперсионной зависимости имеется $2N$ состояний (где N — число атомов в теле), причем очевидна нормировка g :

$$\int_{\mathcal{E}_1}^{\mathcal{E}_2} g d\mathcal{E} = 2N.$$

Если вблизи границы зоны эффективную массу m^* считать постоянной (функция $\mathcal{E} = \mathcal{E}(k)$ близка к параболе), то плотность состояний такая же, как и у свободных частиц, но с массой, равной m^* :

$$g = (4\pi/h^3)(2m^*)^{3/2} \mathcal{E}_k^{1/2},$$

где \mathcal{E}_k — кинетическая энергия, $\mathcal{E}_k = p^2/(2m^*)$; для электронов у дна зоны с эффективной массой m_e^* полная энергия $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + p^2/(2m_e^*)$, для дырок вблизи верха зоны проводимости (с массой m_p^*)

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_2 - |p^2/(2m_p^*)|,$$

т.е. у краев энергетической зоны зависимость $g = g(\mathcal{E})$ имеет параболический вид (рис. 2.4.8).

Качественный анализ дисперсионных зависимостей

Несмотря на сложность дисперсионных зависимостей $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\mathbf{k})$ или $\omega = \omega(\mathbf{k})$ для реальных твердых тел, по ним можно оценить ряд количественных характеристик. Таким образом, из дисперсионных зависимостей получают:

- 1) скорость и эффективную массу электрона при заданном значении \mathbf{k} ;
- 2) плотность состояний;
- 3) распределение электронов по энергии.

■ В случае действия на электрон внешней ускоряющей силы при приближении его импульса к границе зоны Бриллюэна происходят торможение, остановка и движение в обратном направлении — брэгговское отражение; это можно описать как движение частицы или с отрицательной массой, или с противоположным зарядом (дырки).

Изоэнергетические поверхности можно представить как сферы (эллипсоиды), искаженные у границ зон Бриллюэна.

Плотность состояний равномерна по \mathbf{k} -пространству, но из-за сложной зависимости $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\mathbf{k})$ одинаковым интервалам $\mathcal{E}_1 \dots \mathcal{E}_1 + \Delta\mathcal{E}$ и $\mathcal{E}_2 \dots \mathcal{E}_2 + \Delta\mathcal{E}$ соответствуют разные объемы \mathbf{k} -пространства, и потому $g(\mathcal{E}_1) \neq g(\mathcal{E}_2)$.

Все эти особенности однозначно описываются количественно дисперсионными соотношениями $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\mathbf{k})$.

2.5. Электронные свойства реальных твердых тел

Проведем анализ электронных свойств реальных твердых тел, позволяющий наряду с качественным описанием электронного строения простых и переходных металлов, ковалентных, молекулярных и ионных кристаллов определить количественные характеристики распределения электронов по энергиям, число квазисвободных электронов, дырок и др., что необходимо для последующего анализа транспортных свойств твердых тел.

Металлы, диэлектрики и полупроводники

Различия в зонной структуре существенно влияют на свойства кристаллов, в первую очередь на электропроводность, которая изменяется в пределах десятков порядков величины (табл. 2.5.1).

Таблица 2 5 1

Удельная электропроводность (См/м) при $T \approx 300$ К

<i>Металлы и полуметаллы</i>	
Медь	10 ⁶
Железо	
Висмут	
<i>Полупроводники</i>	
Чистый антимонид индия, кремний для транзисторов	10 ²
Чистый германий	10 ⁻²
Чистый кремний	
Кристаллический селен	
<i>Диэлектрики</i>	
Чистый сульфид кадмия	10 ⁻⁶
Чистый йод	
Полиэтилен	10 ⁻¹⁰
Листовое стекло	
Аморфный селен	
Парафин	10 ⁻¹⁴
Чистый алмаз	

С точки зрения зонной теории принципиальное отличие неметаллов заключается в наличии у первых не целиком заполненных зон, т.е. уровень Ферми находится в пределах разрешенной зоны (рис. 2.5.1). Среди металлов по типу заполнения зон выделяют два класса веществ. В первом из них верхняя занятая электронами зона заполнена лишь частично (рис. 2.5.1, *a*). Типичными представителями таких веществ являются щелочные металлы, например, в атоме Na — десять внутренних электронов образуют замкнутые $1s^2$ -, $2s^2$ -, $2p^6$ -оболочки, в твердом теле они соответствуют узким, целиком заполненным зонам (пяти зонам Бриллюэна). Расположенный в следующей, шестой, зоне валентный электрон находится в $3s$ -состоянии. При объединении N атомов Na в кристалл в $3s$ -зоне имеется $2N(2l + 1) = 2N$ состояний ($l = 0$ — орбитальное квантовое число), а присутствует лишь N электронов, что и определяет металлические свойства натрия.

К другому классу относят вещества, у которых верхняя зона, соответствующая целиком заполненным оболочкам в атомах, перекрывается со следующей (свободной в атомах) зоной, образуя единую разрешенную (рис. 2.5.2, 2.5.3).

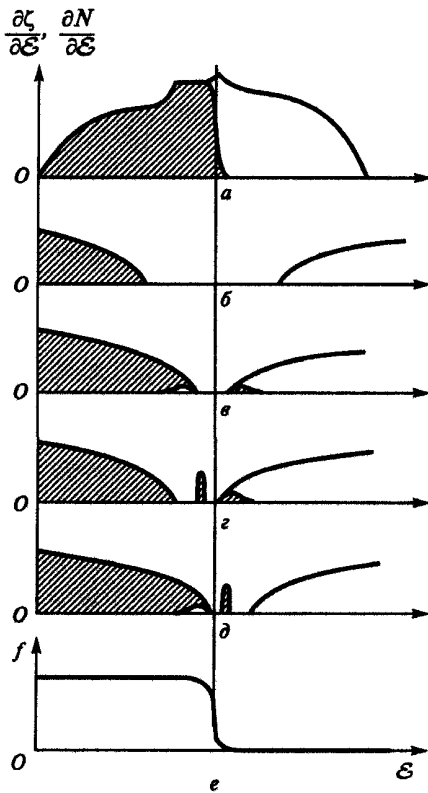


Рис. 2.5.1. Плотность состояний и распределение электронов (заштрихованная часть) по энергии: а — металл; б — диэлектрик; в — собственный полупроводник; г — донорный полупроводник; д — акцепторный полупроводник; е — распределение Ферми — Дирака

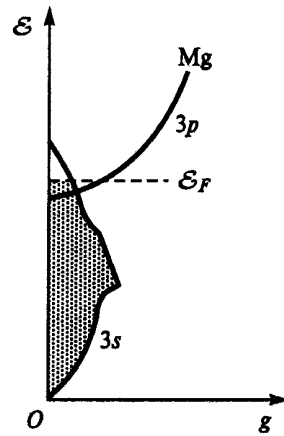


Рис. 2.5.2. Плотность состояний у Mg

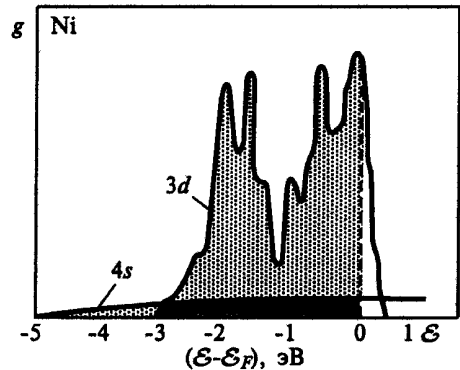


Рис. 2.5.3. Плотность состояний у Ni

Диэлектрики и полупроводники характеризуются тем, что при $T = 0$ у них каждая зона либо заполнена ($f_F = 1$), либо свободна ($f_F = 0$), т.е. уровень Ферми попадает в запрещенную зону (рис. 2.5.1, б, в; 2.5.4). Различие между диэлектриками и полупроводниками достаточно условно и не имеет принципиального характера. Полупроводниками считаются неметаллические твердые тела, в которых ширина запрещенной зоны $\Delta \mathcal{E}_g < 2 \dots 2,5$ эВ и может быть создана высокая концентрация локализованных состояний дефектов структуры в запрещенной зоне возле какого-либо ее края. Неметаллы с $\Delta \mathcal{E}_g \geq 3 \dots 10$ эВ и уровнями дефектов в запрещенной зоне, далекими от ее границы, являются диэлектриками.

Распределение электронов по энергиям

Концентрация электронов в зоне проводимости металла ($n_e \sim 10^{28} \text{ м}^{-3}$) соизмерима с плотностью разрешенных квантовых состояний, но все же меньше ее. Значение $f(\mathcal{E})$ меняется от единицы до нуля на $\Delta\mathcal{E} \approx k_B T \ll \mathcal{E}_F$ ($k_B T \approx 0,01 \dots 0,1$ эВ, $\mathcal{E}_F \approx 3 \dots 5$ эВ), т.е. при $\mathcal{E} < 0,9\mathcal{E}_F$ распределение электронов по энергиям соответствует распределению разрешенных состояний, а при $\mathcal{E} > \mathcal{E}_F$ — $F \ll 1$ (рис. 2.5.5).

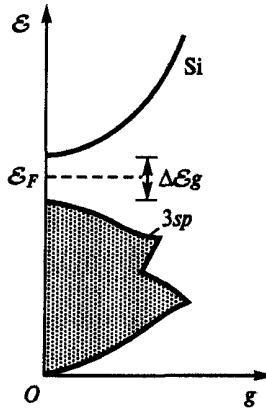


Рис. 2.5.4. Плотность состояний у Si

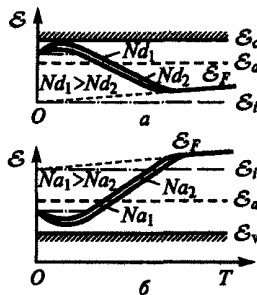


Рис. 2.5.5. Температурная зависимость уровня Ферми в полупроводнике: *a* — с одним типом донорной примеси; *b* — с одним типом акцепторной примеси для двух различных концентраций (штриховой линией показан ход зависимости уровня Ферми в нелегированном полупроводнике)

В собственных полупроводниках и диэлектриках при $T = 0$ К целиком заполнена валентная зона и полностью свободна зона проводимости, что соответствует расположению энергии Ферми в запрещенной зоне и при $T > 0$ К. При этом у границы запрещенной зоны в зоне проводимости появляется некоторое количество электронов, равное в соответствии с распределением Ферми и функцией плотности состояний для квазисвободных электронов (см. разд. 2.1, 2.4)

$$\begin{aligned}
 n_e &= \int_{\mathcal{E}_c}^{\mathcal{E}_2} d\zeta/d\mathcal{E} f_F(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \\
 &= \int_{\mathcal{E}_c}^{\mathcal{E}_2} (4\pi/h^3)(2m_e^*)^{3/2} (\mathcal{E} - \mathcal{E}_c)^{1/2} \{1/(\exp[(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)/(k_B T)] + 1)\}, \quad (2.5.1)
 \end{aligned}$$

где \mathcal{E}_2 — верхняя граница зоны проводимости.

Поскольку $k_B T \ll \mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_c$, верхний предел может быть заменен на ∞ (вклад в интеграл участка от \mathcal{E}_2 до ∞ мал). Интеграл (2.5.1) (*интеграл Ферми*) не выражается через элементарные функции; чтобы получить простое выражение, пренебрегают единицей в знаменателе, т.е. переходят к распределению Максвелла. Интегрируя, получают число электронов в зоне проводимости

$$n_e = N_c \exp[-(\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_F)/(k_B T)], \quad (2.5.2)$$

где N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости,

$$N_c = 2(2\pi m_e^* k_B T/h^2)^{3/2}. \quad (2.5.3)$$

Для валентной зоны число дырок определяют аналогично:

$$\begin{aligned}
 n_h &= \int_{\mathcal{E}_1}^{\mathcal{E}_v} (d\zeta/d\mathcal{E}) [1 - f_F(\mathcal{E})] d\mathcal{E} = \\
 &= \int_{\mathcal{E}_1}^{\mathcal{E}_v} (4\pi/h^3)(2m_h^*)^{3/2} (\mathcal{E}_v - \mathcal{E})^{1/2} [1 - 1/(\exp[(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)/(k_B T)] + 1)] d\mathcal{E} \approx \\
 &\approx \int_{-\infty}^{\mathcal{E}_v} (4\pi/h^3)(2m_h^*)^{3/2} (\mathcal{E}_v - \mathcal{E})^{1/2} \exp[-(\mathcal{E}_F - \mathcal{E})/(k_B T)] d\mathcal{E}.
 \end{aligned}$$

Окончательно

$$n_h = N_v \exp[-(\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_v)/(k_B T)], \quad (2.5.4)$$

где N_v — эффективная плотность состояний в валентной зоне.

$$N_v = 2(2\pi m_h^* k_B T/h^2)^{3/2}. \quad (2.5.5)$$

Вследствие квазинейтральности кристалла $n_e = n_h$, откуда с учетом (2.5.2)—(2.5.5)

$$\mathcal{E}_F = (\mathcal{E}_c + \mathcal{E}_v)/2 + (3/4)k_B T \ln(m_h^*/m_e^*). \quad (2.5.6)$$

При $T = 0$ К из (2.5.6) следует, что уровень Ферми расположен посередине запрещенной зоны; с ростом температуры он, как правило, несколько смещается вверх (так как обычно $m_h^* > m_e^*$). Подстановка (2.5.6) в

(2.5.2) дает число электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне беспримесного полупроводника или диэлектрика

$$n_e = n_h = (N_c N_v)^{1/2} \exp[-\Delta\mathcal{E}_g/(2k_B T)].$$

При наличии в полупроводнике некоторой концентрации N_d донорной примеси (см. рис. 2.5.1, *з*) (примеси со слабосвязанными электронами) в запрещенной зоне на малом расстоянии $\Delta\mathcal{E}_d \ll \Delta\mathcal{E}_g$ от дна зоны проводимости образуется уровень, при $T = 0$ К заполненный электронами, а уровень Ферми расположен посередине между донорным уровнем и дном зоны проводимости (рис. 2.5.5, *а*). С ростом температуры концентрация свободных электронов растет по закону

$$n_e = (N_d N_c)^{1/2} \exp[-\Delta\mathcal{E}_d/(2k_B T)]. \quad (2.5.7)$$

При дальнейшем повышении температуры (до $T = T_1$) (рис. 2.5.6) происходит полная ионизация донорной примеси, и $n_e = N_d$. Если концентрация примеси значительна, а $\Delta\mathcal{E}_d \ll \Delta\mathcal{E}_g$, то процессы возбуждения электронов валентной зоны сказываются только при высоких температурах $T > T_2 \gg T_1$, и при $T_1 < T < T_2$ число электронов постоянно. При $T \gg T_2$ наличие примеси сказывается слабо на n_e , и n_e можно вычислять по (2.5.6). При нагреве \mathcal{E}_F сначала смещается ко дну зоны проводимости, а затем отходит от него, стремясь к положению \mathcal{E}_F для собственного полупроводника (см. рис. 2.5.5, *а*).

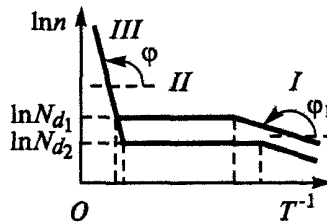


Рис. 2.5.6. Зависимость концентрации электронов в зоне проводимости от $1/T$ для различных концентраций донорной примеси, $N_{d1} > N_{d2}$: I — область возрастания примесной электропроводности; II — область полной ионизации примеси; III — область собственной электропроводности

В полупроводниках с акцепторной примесью незаполненный уровень находится на малом расстоянии $\Delta\mathcal{E}_a \ll \Delta\mathcal{E}_g$ от верха валентной зоны. Рассмотрение поведения дырок приводит к аналогичным результатам: концентрация дырок при невысоких температурах ($T \ll \Delta\mathcal{E}_a/(2k_B)$)

$$n_h = (N_a N_c)^{1/2} \exp[-\Delta\mathcal{E}_a/(2k_B T)],$$

при более высоких температурах меняется в соответствии с рис. 2.5.5, *б*, а поведение уровня Ферми — как в случае с однородной примесью (с точностью до симметричного отображения относительно середины запрещенной зоны).

Квазиуровни Ферми

Понятие уровня Ферми справедливо для электронного газа, находящегося в тепловом равновесии с кристаллической решеткой. Однако энергетический спектр электронов может быть изменен под действием внешних возбуждающих факторов (таких, как облучение светом, рентгеновское излучение, сильное электрическое поле, инжекция носителей заряда через границу кристалла, бомбардировка заряженными частицами) — концентрация становится выше равновесной из-за избыточных носителей заряда, называемых *неравновесными носителями*, причем энергия их может оказаться много большей средней тепловой энергии (рис. 2.5.7).

В процессе столкновений с атомами решетки неравновесные носители заряда за малый промежуток времени ($\tau \sim 10^{-10}$ с) выравнивают свою энергию с энергией равновесных носителей заряда и подчиняются статистике, свойственной данному телу. Неравновесными они остаются лишь с точки зрения избыточной концентрации. Для нахождения общей концентрации носителей заряда в теле при наличии нетеплового возбуждения можно пользоваться формулами (2.5.2) и (2.5.3), однако уровень Ферми должен быть заменен квазиуровнями Ферми, значения которых для электронов и дырок различны. В случае избыточной концентрации квазиуровень Ферми для электронов выше равновесного уровня Ферми, для дырок — ниже (рис. 2.5.8). Чем выше концентрация неравновесных носителей заряда, тем дальше отстоят квазиуровни от уровня Ферми.

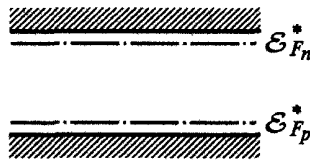


Рис. 2.5.7. Квазиуровни Ферми

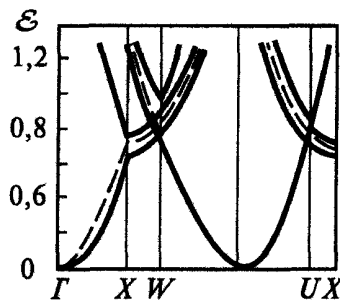


Рис. 2.5.8. Дисперсионное соотношение для Al (штриховой линией показана дисперсионная зависимость для газа свободных электронов)

Полная концентрация электронов и дырок n' и p' связана с равновесной концентрацией n и p выражениями

$$n'_e = n_e \exp[(\mathcal{E}_{F_e}^* - \mathcal{E}_F)/(k_B T)],$$

$$n'_h = n_h \exp[(\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_{F_h}^*)/(k_B T)],$$

где $\mathcal{E}_{F_e}^*$ и $\mathcal{E}_{F_h}^*$ — квазиуровни Ферми для электронов и дырок.

Для неравновесного полупроводника не выполняется закон действующих масс:

$$n'_e n'_h (n_e n_h) = \exp[(\mathcal{E}_{F_e}^* - \mathcal{E}_{F_h}^*)/(k_B T)].$$

Электронные свойства простых металлов

Простые металлы (см. табл. 2.5.1) имеют валентные электроны, относительно слабо связанные с атомами, т.е. для этих веществ применимо приближение почти свободных электронов (см. рис. 2.5.7). Эффективная масса электронов практически совпадает с массой свободного электрона. Поверхность Ферми и другие изоэнергетические поверхности для них в первом приближении описываются сферой в k -пространстве с радиусом k_F , который определяется так, чтобы все имеющиеся валентные электроны поместились внутри сферы. Например, если в единице объема имеется N электронов, то $(4/3)\pi k_F^3 2/(2\pi)^3 = N$, откуда

$$k_F = (3\pi^2 N)^{1/3}.$$

Концентрация электронов определяется концентрацией атомов (которую можно найти по плотности кристалла) и числом Z' валентных электронов. Существенно, что Z' — целое число и определено однозначно для каждого элемента. Скорость электрона $v_F = \hbar k_F / m^*$ (по порядку величины $v_F \approx 10^{-2}$ с, $v_F \approx 10^3 v_s$). Кинетическая энергия электронов на поверхности Ферми $K_F = \hbar^2 k_F^2 / (2m^*)$, а средняя кинетическая энергия электронов

$$\langle K \rangle = \left(\int_0^{k_F} [\hbar^2 k^2 / (2m)] 4\pi k^2 dk \right) / \int_0^{k_F} 4\pi k^2 dk = (3/5) K_F.$$

В представлении повторяющихся зон изоэнергетические поверхности (в частности, поверхности Ферми) для простых металлов весьма близки к сферам, отличия от сферичности возникают лишь вблизи границ зон Бриллюэна.

В зависимости от значения k_F поверхность Ферми может занимать положение в первой зоне Бриллюэна или в большей или меньшей степени располагаться в других зонах. Так, для Си поверхность Ферми целиком находится в первой зоне Бриллюэна и возмущения сферичности

имеются лишь там, где эта поверхность подходит к границам зоны: там образуются «перешейки», так что сферы Ферми соединены (рис. 2.5.9). Для Al k_F больше радиальных размеров первой зоны Бриллюэна, и близкая к сферической поверхность Ферми располагается во 2, 3 и 4-й зонах Бриллюэна (рис. 2.5.10). В представлении повторяющихся зон такие поверхности приблизительно представляли бы собой взаимно пересекающиеся сферы, получающиеся при увеличении размеров сфер с сохранением межцентровых расстояний. Если перевести такую поверхность в первую зону Бриллюэна (представление приведенных зон), то получается весьма сложная многосвязная поверхность — «монстр» (рис. 2.5.11).

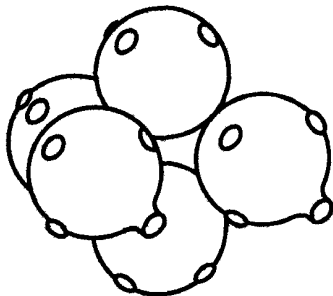


Рис. 2.5.9. Поверхность Ферми для Cu в представлении повторяющихся зон

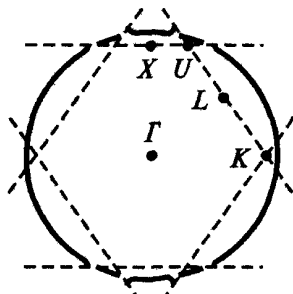


Рис. 2.5.10. Сечение поверхности Ферми для Al (штриховыми линиями показаны сечения границ зон Бриллюэна). Поверхность Ферми близка к сферической и располагается во 2, 3 и 4-й зонах Бриллюэна

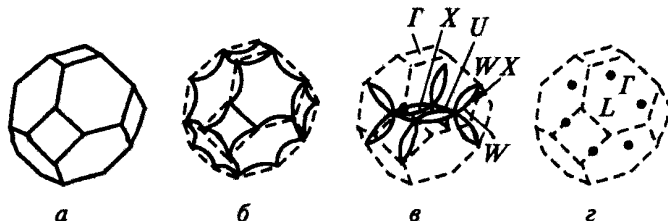


Рис. 2.5.11. Поверхность Ферми («монстр») для Al: границы первой зоны Бриллюэна (а) и приведение 2-й (б), 3-й (в) и 4-й (г) зон Бриллюэна

Таблица 2.5.2

Энергия связи \mathcal{E}_s (эВ) простых металлов (а также полупроводников IV группы)

$2(z' = 2)$	$3(z' = 3)$	$4(z' = 4)$	$5(z' = 5)$	$9(z' = 1)$	$10(z' = 2)$
				Li 1,63	
				Na 1,11	
Be 3,32	B 5,77	C 7,37		K 0,934	Ca 1,84
Mg 1,59	Al 3,39	Si 4,63		Rb 0,852	Sr 1,72
Zn 1,35	Ga 2,81	Ge 3,85	As 2,96	Cs 0,804	Ba 1,90
Cd 1,16	In 2,52	Sn 3,14	Sb 2,75		
Ng 0,67	Ti 1,88	Pb 2,03	Bi 2,18		

Энергия связи простых металлов и полупроводников IV группы представлена табл. 2.5.2.

Электронное строение переходных металлов

Общая отличительная черта переходных металлов — значительное влияние внутренних d - или f -оболочек на электронные свойства.

В d -переходных металлах имеется пять узких зон, соответствующих d -состояниям, которые пересекают зоны почти свободных s -электронов, d -состояния удобно рассматривать как линии атомарных d -уровней на фоне сплошного спектра газа свободных валентных s -электронов, тем более что волновые функции d -состояний кристалла оказываются близки к волновым функциям d -состояний атомов.

Большое число d -зон приводит к существенному изменению плотности состояний вблизи \mathcal{E}_F (рис. 2.5.12), что важно для целого ряда физических свойств. Плотности состояний на уровне Ферми изображены на рис. 2.5.13.

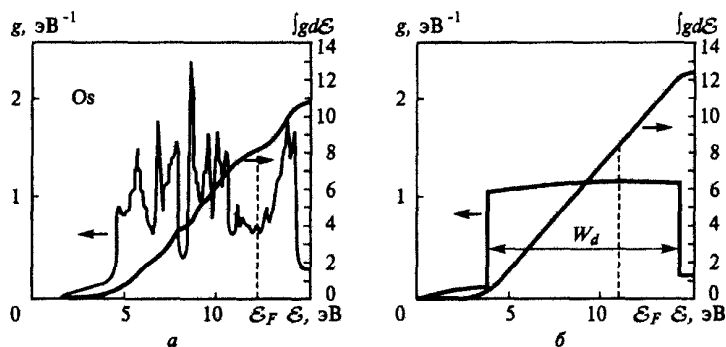


Рис. 2.5.12. Плотность состояний переходного металла (а) и модель Фриделя (б)

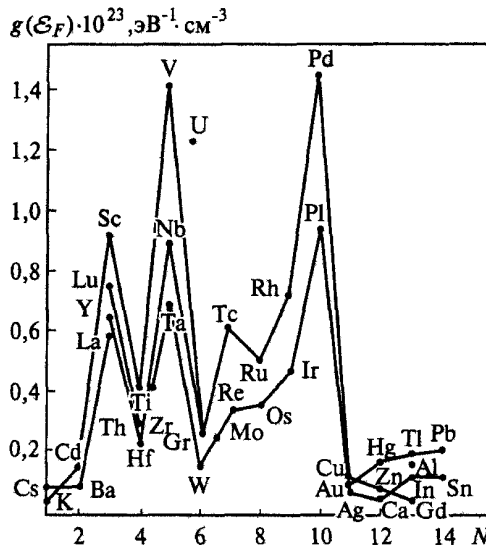


Рис. 2.5.13. Плотность состояний на уровне Ферми. По оси абсцисс отложено число валентных электронов на атом

Таблица 2.5.3

Параметры модели Фриделя для переходных металлов: ширина d -зоны W_d

ее средняя энергия \mathcal{E}_d (эВ), число s -электронов на один атом $N_s = \int_0^{\mathcal{E}_F} g_s d\mathcal{E}$

Параметры	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
W_d	5,13	6,08	6,77	6,56	5,60	4,82	4,35	3,78	2,80
\mathcal{E}_d	7,05	7,76	8,13	8,01	7,91	7,64	7,36	6,91	5,90
N_s	0,46	0,58	0,69	0,76	0,82	0,84	0,84	0,81	1,00
Параметры	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pb	Ag
W_d	6,59	8,37	9,72	9,98	9,42	8,44	6,89	5,40	3,63
\mathcal{E}_d	6,75	7,17	7,29	7,12	6,67	6,02	5,08	4,52	2,49
N_s	0,39	0,47	0,57	0,67	0,72	0,73	0,66	0,59	1,00
Параметры	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
W_d	7,81	9,56	11,12	11,44	11,02	10,31	8,71	7,00	5,28
\mathcal{E}_d	8,44	9,12	9,50	9,45	8,99	8,38	7,35	6,51	5,18
N_s	0,54	0,67	0,82	0,96	1,04	1,09	1,02	0,94	1,00

Приближенно плотность состояний переходных металлов представляют в виде суммы двух вкладов (модель Фриделя, см. рис. 2.5.12). Первый — это плотность состояний d -типа, расположенная вблизи энергии \mathcal{E}_d в пределах области с шириной W_d : $g_d(\mathcal{E}) = 10/W_d$ при $(\mathcal{E}_d - W_d/2) < \mathcal{E} < (\mathcal{E}_d + W_d/2)$. Кроме того, имеется плотность состояний почти свободных s -электронов: $g_s(\mathcal{E}) = [2/(3\pi)](2m_s^*r_0^2/\hbar^2)^{3/2}\mathcal{E}^{1/2}$. Эффективная масса m_s^* равна $m/[1 + 5r_d^3/(\pi r_0^3)]$. Параметры модели Фриделя приведены в табл. 2.5.3.

Электронное строение ковалентных кристаллов

При описании строения ковалентных кристаллов применимы приближение сильной связи и метод ЛКАО. В этом случае происходит удаление формы изоэнергетических поверхностей от сферической и приближение ее к границам зон Бриллюэна (см. рис. 2.5.10 и 2.5.14). Поверхность Ферми заменяется участками плоскостей брэгговского отражения, в пределе граница свободных и занятых состояний совпадает с границами зон Бриллюэна, так что при $T = 0$ К одни зоны целиком заполнены электронами, а другие — свободны, т.е. такие кристаллы ведут себя как диэлектрики или полупроводники.

Для ковалентных кристаллов со структурой алмаза с увеличением атомного номера растет расстояние между атомами и увеличивается степень металличности (см. разд. 1.1) — уменьшается ширина запрещенной зоны $\Delta\mathcal{E}_g \sim a^{-2}$. Зонная структура при этом качественно не меняется (рис. 2.5.15). Кристаллы с ионной составляющей связи, изоэлектронные с Si, имеют качественно подобные со спектром Si электронные спектры, которые регулярным образом меняются при изменении степени ионности и

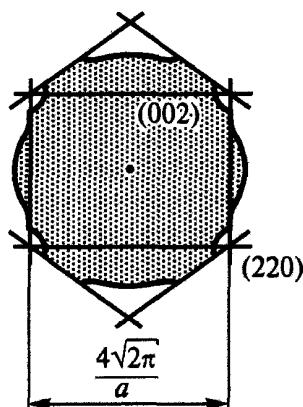


Рис. 2.5.14. Сечение поверхности Ферми при увеличенном псевдопотенциале (ср. с рис. 2.5.10). Граница занятого электронами объема в k -пространстве частично проходит по плоскостям границ зон Бриллюэна

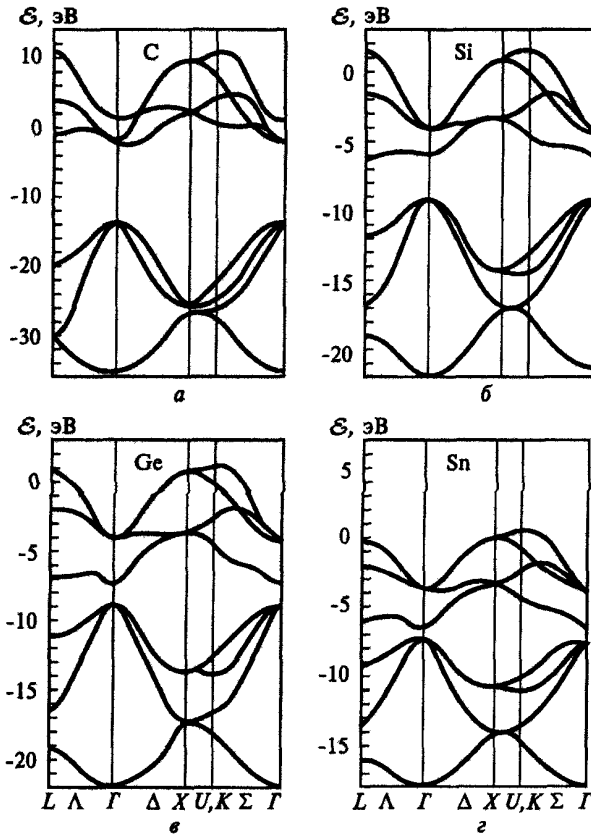


Рис. 2.5.15. Дисперсионные соотношения C (а), Si (б), Ge (е), Sn (з)

степени металличности. В частности, $\Delta\mathcal{E}_g$ приближенно описывается соотношением

$$\Delta\mathcal{E}_g = 1,2(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}(1 - \alpha_m).$$

Ковалентные связи могут образовывать также плоские структуры, такие, как в графите, где sp -гибридизованные орбитали связывают атомы углерода в плоскую решетку с расстоянием между атомами всего 0,142 нм. Четвертые валентные p -электроны образуют относительно слабые (расстояние 0,34 нм) связи между плоскостями. Это объясняет, с одной стороны, тугоплавкость графита, а с другой — малую сопротивляемость сдвигу плоскостей. Электронные состояния, связывающие плоскости между собой, заполнены только наполовину, поэтому графит имеет проводимость металлического типа и является полуметаллом (проводимость его невелика, так как число состояний у \mathcal{E}_F относительно мало). Энергетические зоны графита показаны на рис. 2.5.16.

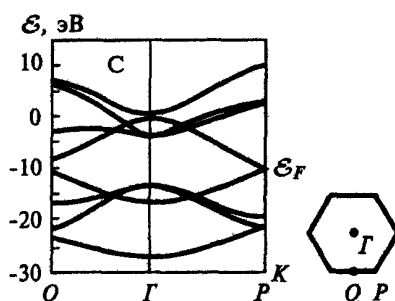


Рис. 2.5.16. Дисперсионные соотношения графита

Для полупроводников с малой степенью металличности и ионности (Si, SiC, BP, GaP и др.) минимум зоны проводимости находится в одной точке зоны Бриллюэна (точке X), а максимум валентной зоны — в другой (в точке Γ) (*непрямозонные полупроводники*).

Электронное строение кристаллов с замкнутыми электронными оболочками (ионных и молекулярных кристаллов)

К кристаллам с замкнутыми электронными оболочками относятся, во-первых, кристаллы инертных газов и, во-вторых, ионные кристаллы, в которых замкнутые оболочки образуются в результате перехода электронов от катионов к анионам.

Энергетические зоны кристаллов инертных газов хорошо описываются в терминах приближения сильной связи, т.е. они представляют собой несколько уширенные атомные уровни, а $\Delta\mathcal{E}_g$ близка к энергии ионизации атомов; $\Delta\mathcal{E}_g$ пропорциональна a^{-2} . Атомным возбужденным состояниям соответствуют сильно связанные экситонные состояния (*экситоны Френкеля*, подробнее см. разд. 4.1). Эти же особенности отличают и другие молекулярные кристаллы, связанные силами Ван-дер-Ваальса.

Замкнутые оболочки «прочные»; они препятствуют сближению ядер и поэтому определяют межъядерные расстояния в ионных кристаллах в первом приближении как просто сумму ионных радиусов аниона и катиона. В ионных кристаллах кулоновское взаимодействие много больше ван-дер-ваальсова взаимодействия в молекулярных кристаллах, и межатомное расстояние в них оказывается несколько меньше. Поэтому возникают заметное перекрытие волновых функций и уширение атомарных уровней в более широкие зоны.

Определяющая электронную проводимость кристалла $\Delta\mathcal{E}_g$ может быть определена по приближенной зависимости

$$\Delta\mathcal{E}_g = \eta_g \hbar^2 / (ma^2),$$

где a — расстояние между ионами; η_g — полуэмпирический коэффициент

ент, $\eta_g = 9,1$ для одновалентных соединений (заряд иона $Z = 1$), $5,3$ для $Z' = 2$ и $1,6$ для $Z' = 3$. Для соединений одновалентных и двухвалентных ионов (CaF_2 , Na_2S и т.п.) $\eta_g = 2,8$. Электроны аниона испытывают притяжение катиона, поэтому заряд отрицательного иона уменьшается относительно Z' , что называют расплыванием заряда, или уменьшением жесткости иона. Так, для одновалентных ионов щелочно-галогидных соединений $Z^* = 0,51$ (это значение используют для приближенной оценки электростатического поля и его градиента в кристалле).

Электронная структура аморфных тел

Отсутствие трансляционной симметрии изменяет подходы к описанию электронной структуры аморфных тел. Рассеяние носителей заряда в неперiodическом поле столь велико, что (квази) импульс \mathbf{k} не сохраняется даже приближенно, и потому не имеют смысла дисперсионные соотношения $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\mathbf{k})$, неприменимы также понятия зоны Бриллюэна и поверхности Ферми (но остаются понятия плотности состояний $d\zeta/d\mathcal{E}$ и распределения Ферми для электронов).

Важную роль играет понятие пространственной локализации электронных состояний. Для его количественного определения (в модели Андерсона) рассматривается трехмерная решетка с правильно расположенными потенциальными ямами — «атомами», каждый из которых имеет один (основной) уровень энергии \mathcal{E}_i (если эти уровни одинаковы, то получается трехмерный аналог модели Кронига — Пенни, т.е. энергетические состояния расщепляются в полосу шириной $\Delta\mathcal{E}$). Чтобы рассмотреть влияние аморфизации, уровни энергии следует считать различными, статистически распределенными по диапазону ΔU (рис. 2.5.17). Если данное электронное состояние локализовано, то область движения электрона $\mathcal{E} = \mathcal{E}(t \rightarrow \infty)$ ограничена, и при больших временах $t \rightarrow t_\infty$ имеется ненулевая вероятность возвращения электрона в потенциальную яму, в которой он находился в момент $t = 0$ (это реализуется при $\Delta U/\Delta\mathcal{E} > 5$). Если состояние делокализовано, то эта вероятность стремится к нулю.

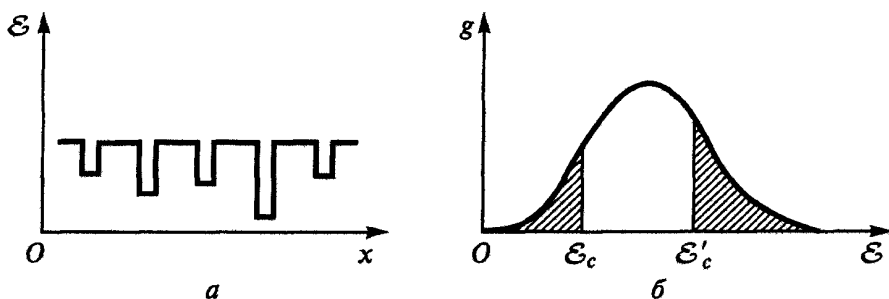


Рис. 2.5.17. Потенциальный рельеф (а) и плотность состояний (б) в модели Андерсона (заштрихованы локализованные состояния)

Единичные дефекты в правильном кристалле создают дискретные примесные уровни, и при увеличении их концентрации расстояния между ними в решетке становятся достаточно малыми, чтобы происходило их взаимодействие, приводящее к расщеплению уровней (как у атомов в молекуле). С дальнейшим ростом концентрации дефектов вместо уровней образуются полосы. В случае примесей замещения типа доноров или акцепторов либо относительно небольших искажений структуры кристаллической решетки первыми локализируются состояния с малой кинетической энергией — у краев разрешенных зон, и полосы локализованных состояний простираются в запрещенную зону (рис. 2.5.18). При наличии примесей с глубокими уровнями, а также с грубым нарушением структуры (например, примеси внедрения и оборванные связи вследствие воздействия потоков частиц высоких энергий) полосы локализованных состояний образуются с расплыванием соответствующих дискретных уровней (рис. 2.5.19).

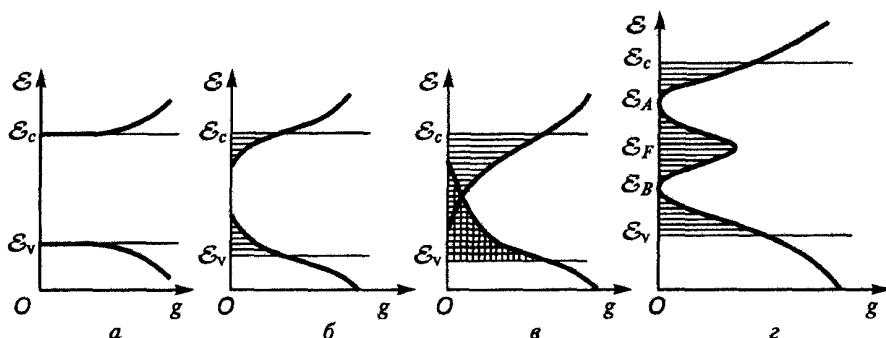


Рис. 2.5.18. Расплывание зон локализованных состояний с ростом концентрации дефектов (а—г)

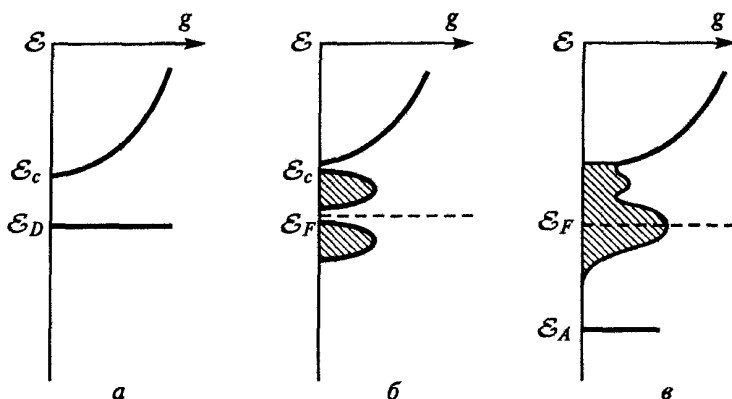


Рис. 2.5.19. Образование полосы локализованных состояний с ростом концентрации дефектов (а—в)

Плотность состояний g в пределах области, соответствовавшей в кристалле запрещенной зоне, может обращаться в нуль либо быть конечной. Энергетическим спектром с $g = 0$ обладают прозрачные (см. рис. 2.5.18) некристаллические вещества. В случае $g \neq 0$ весь энергетический интервал $\mathcal{E}_v < \mathcal{E} < \mathcal{E}_c$ заполнен, но эта область принципиально отличается от разрешенных зон. Так электроны, локализованные здесь на дискретных уровнях, могут участвовать в переносе заряда только путем перескоков. При $T \rightarrow 0$ К вероятность последних стремится к нулю, так что их вклад в электропроводность полностью исчезает, т.е. область $\mathcal{E}_v < \mathcal{E} < \mathcal{E}_c$ можно называть запрещенной зоной. Термины «зона проводимости» и «валентная зона» также используются в физике некристаллических веществ. При этом их относят к областям энергий, занятым нелокализованными состояниями для электронов и дырок, которые можно считать квазисвободными, как и в правильных кристаллах.

- Квазисвободные электроны в простых металлах по свойствам близки к свободным. Большинство конструкционных металлов — переходные d -металлы, на свойства которых влияют внутренние d -оболочки. Аморфные тела также разделяются на металлы, диэлектрики и полупроводники, хотя плотность состояний в запрещенной зоне может быть отличной от нуля. Электронное строение ионных и молекулярных кристаллов близко к строению свободных атомов и молекул.

3. Тепловые свойства твердых тел

3.1. Простейшие модели тепловых колебаний

Рассмотрены колебания атомов в решетке, выведены дисперсионные зависимости; как и для электронов в твердом теле, по ним определяют значения скоростей звука, плотности состояний, степень анизотропии распространения колебаний и др. Проанализированы характерные дисперсионные зависимости реальных твердых тел.

Тепловые колебания атомов решетки

В результате теплового движения частиц происходят небольшие (порядка $10^{-2} a$) смещения атомов из положения равновесия, что является нарушением периодичности решетки. В положении равновесия энергия атома минимальна (рис. 3.1.1), и смещенный атом стремится возвратиться в это положение, что служит причиной колебательных процессов. Атом условно можно представить связанным упругими силами со всеми ближайшими атомами решетки (дальние взаимодействия в начальном приближении можно не учитывать). Последние, в свою очередь, совершают колебательные движения, и получается сложная картина из N колеблющихся атомов, каждый из которых имеет три колебательные степени свободы ($3N$).

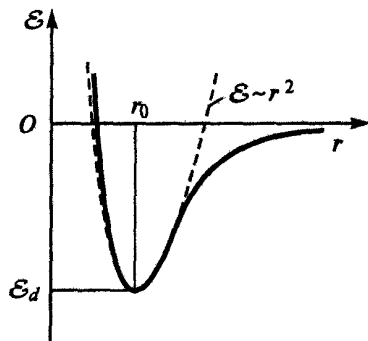


Рис. 3.1.1. Потенциальная энергия взаимодействия атомов (сплошная линия) и параболическая аппроксимация (штриховая линия)

Колебательные процессы в кристалле могут быть также представлены в виде движения N волн (фурье-компонента разложения) с разными частотами (нормальных колебаний), в каждом из которых участвуют все атомы решетки: движение каждого атома в таком представлении определяется суперпозицией всех $3N$ нормальных колебаний в точке равновесия этого атома.

Колебания цепочки одинаковых атомов

Основные представления о колебательных процессах в кристаллах можно получить, рассмотрев простую (классическую) модель — одномерную цепочку шаров, связанных упругими силами («пружинами») (рис. 3.1.2), где сила F_j , действующая на каждый шар j , линейно (по закону Гука) зависит от расстояния до ближайших соседей $j-1$ и $j+1$:

$$F_j = C_x(\Delta_{j+1} - \Delta_j) - C_x(\Delta_j - \Delta_{j-1}) = C_x(\Delta_{j+1} + \Delta_{j-1} - 2\Delta_j), \quad (3.1.1)$$

где $\Delta_j = x_j - x_{j0}$ — смещение j -го шара относительно положения равновесия x_{j0} ; C_x — коэффициент упругости. Возможность такого представления связана, во-первых, с тем, что при характерных малых смещениях сила, действующая на атомы, пропорциональна смещению (т.е. $\partial^2 \mathcal{E} / \partial x^2 = \text{const}$, см. рис. 3.1.1), а во-вторых, с тем, что ядра, в которых сосредоточена масса атомов, на характерных расстояниях могут рассматриваться как классические частицы.

Согласно второму закону Ньютона, возвращающая сила, действующая на j -й атом,

$$F_j = md^2 x_j / dt^2 = md^2 \Delta_j / dt^2. \quad (3.1.2)$$

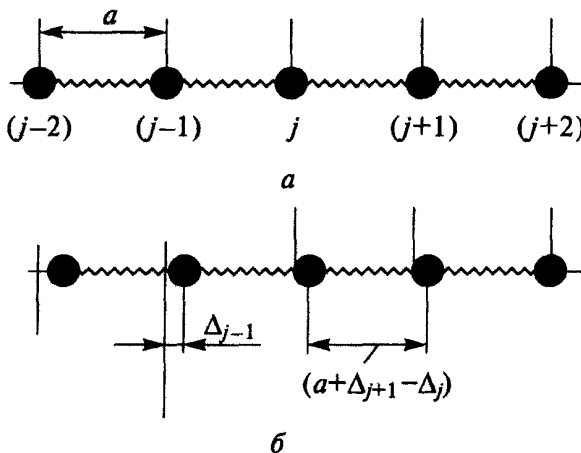


Рис. 3.1.2. Линейная одноатомная решетка: a — атомы находятся в положении равновесия; b — атомы смещены вследствие прохождения продольной волны

Представляя решение в виде плоской волны

$$\Delta_j = A \exp[i(qx_j - \omega t)] \quad (3.1.3)$$

(здесь q — волновое число*; ω — частота колебаний) и подставляя (3.1.3) в (3.1.1) и (3.1.2), получают связывающее q и ω дисперсионное уравнение, которое описывает спектр и характеристики колебаний, в виде

$$\omega^2 = 4(C_x/m) \sin^2(qa/2), \quad (3.1.4)$$

где $a = x_{j0} - x_{j-1,0}$ — период решетки дисперсионной кривой (рис. 3.1.3); область малых q соответствует большим длинам волн, для них групповая скорость распространения колебаний — скорость звука составляет

$$v_0 = \partial\omega/\partial q = \partial x[(4C_x/m)^{1/2} \sin(aq/2)]/\partial q \approx (C_x/m)^{1/2} a = \omega_{\max} a/2 \quad (3.1.5)$$

и не зависит от длины волны. Это линейное низкочастотное приближение справедливо для частот примерно до 10^{12} Гц, что перекрывает акустический и ультразвуковой диапазоны частот.

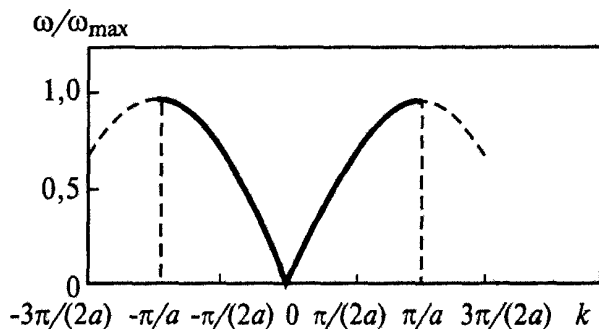


Рис. 3.1.3. Дисперсионное соотношение для модели линейной одноатомной цепочки

При $q = +\pi/a$, или при длине полуволны $\lambda/2 = a$, когда соседние атомы движутся в противофазе, групповая скорость v_0 , по (3.1.5), равна нулю, т.е. волны являются стоячими. Отметим, что для них выполняется условие брэгговского отражения. Диапазон q от $-\pi/a$ до π/a , который в случае колебаний одномерной цепочки содержит весь спектр колебаний (колебания с $\lambda/(2a)$ не имеют смысла), соответствует первой зоне Бриллюэна. При $\omega > \omega_{\max} = 2(C_x/m)^{1/2}$ колебания в одномерном кристалле распространяться не могут (точнее, распространяются с сильным затуханием), т.е. частотный спектр имеет разрешенную и запрещенную зоны. Выше для простоты рассматривались продольные колебания, т.е. смещения были параллельны цепочке; по цепочке могут распространяться также поперечные колебания со смещением, перпендикулярным цепочке, для которых можно повторить все выкладки и получить аналогичные

* Для колебаний решетки принято волновое число обозначать буквой q .

результаты с той лишь разницей, что другими, не равными C_x , будут значения коэффициентов C_y и C_z , соответствующих смещениям в y - и z -направлениях. В результате на дисперсионной зависимости $\omega = \omega(q)$ появятся еще две ветви (которые в случае $C_y = C_z$ вырождены, т.е. совпадают).

Длинноволновые акустические колебания

При акустических колебаниях все атомы базиса движутся в одном направлении, а в длинноволновом пределе $q \rightarrow 0$ амплитуда колебаний слабо меняется от одной элементарной ячейки к другой, т.е. для описания колебаний применимо приближение сплошной среды в терминах теории упругости.

В этом случае уравнения относительно смещения отдельных частиц (при многоатомном базисе — центров тяжести элементарных ячеек с суммарной массой M)

$$M d^2 x_{ni} / dt^2 = - \sum_{n'i'} \Phi_{ni}^{n'i'} x_{n'i'} \quad (i, i' = 1, 2, 3, \dots)$$

заменяют уравнениями сплошной среды относительно непрерывного (не дискретного) поля смещения:

$$\rho d^2 x_i / dt^2 = \sum_{i'kl} C_{ii'kl} \partial^2 x_{i'} / (\partial r_k \partial r_l), \quad (3.1.6)$$

где ρ — плотность среды, а $C_{ii'kl}$ — тензор упругости, описанный в разд. 1.4 (здесь индексами i, k, l обозначены направления ортов; n — номер элементарной ячейки; штрихом обозначены параметры соседних с рассматриваемым атомом; $\Phi_{ni}^{n'i'}$ — константа силы, учитывающая воздействие на атом n , смещенный в направлении i , со стороны атома n' , смещенного в направлении i' . Определить направление силы, действующей на смещенный атом, не всегда легко, в частности, в случае изотропной среды уравнение (3.1.6) дает дисперсионные соотношения вида $\rho \omega_L^2 = (C_{12} + 2C_{44})q^2 = C_{11}q^2$, $\rho \omega_T^2 = C_{44}q^2$, т.е. скорости звука для продольной L и поперечных T волн постоянны и равны $v_L = \sqrt{C_{11}/\rho}$, $v_T = \sqrt{C_{44}/\rho}$.

Колебания кристалла разнородных атомов

Аналогично случаю одноатомных кристаллов рассмотрим одномерную модель — модель шаров, соединенных пружинами, но в данном случае чередуются шары с атомами массой m и M ($m < M$) (рис. 3.1.4). Записывая закон Гука и второй закон Ньютона:

$$\begin{aligned} -m\omega^2 \Delta_{2j} &= m d^2 \Delta_{2j} / dt^2 = C(\Delta_{2j+1} + \Delta_{2j-1} - 2\Delta_{2j}), \\ -M\omega^2 \Delta_{2j+1} &= M d^2 \Delta_{2j+1} / dt^2 = C(\Delta_{2j+2} + \Delta_{2j} - 2\Delta_{2j+1}), \end{aligned} \quad (3.1.7)$$

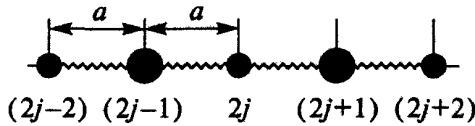


Рис. 3.1.4. Линейная двухатомная решетка

представляя колебания в виде гармонических волн (с различными амплитудами A и B):

$$\Delta_{2j} = A \exp[i(2qja - \omega t)],$$

$$\Delta_{2j+1} = B \exp\{i[(2j + 1)aq - \omega t]\}$$

и подставляя (3.1.6) в (3.1.7), получают

$$A(2C - m\omega^2) = 2CB \cos(qa), \quad B(2C - M\omega^2) = 2CA \cos(qa). \quad (3.1.8)$$

Исключив A и B из (3.1.8), получают связь между q и ω (дисперсное соотношение) в виде $(2C - m\omega^2)(2C - M\omega^2) = 4C^2 \cos^2(qa)$, откуда

$$\omega^2 = C(1/m + 1/M) + C[(1/m + 1/M)^2 - 4 \sin^2(qa)/(mM)]^{1/2}. \quad (3.1.9)$$

Спектр частот является двузначной функцией q (рис. 3.1.5) и разделен на разрешенные и запрещенные зоны. Нижняя ветвь — акустическая — качественно подобна спектру одноатомных кристаллов (см. рис. 3.1.5), она получается при знаке «-» в (3.1.9) и связана с тепловыми колебаниями. Из (3.1.9) следует, что максимальная частота таких колебаний

$$\omega_1 = (2C/M)^{1/2}$$

явно не зависит от m , т.е. (рассмотрев отношение амплитуд колебаний B/A) из (3.1.8) можно получить

$$B/A = (2C - m\omega^2)/[2C \cos(qa)] = 2C \cos(qa)/(2C - M\omega^2) \quad (3.1.10)$$

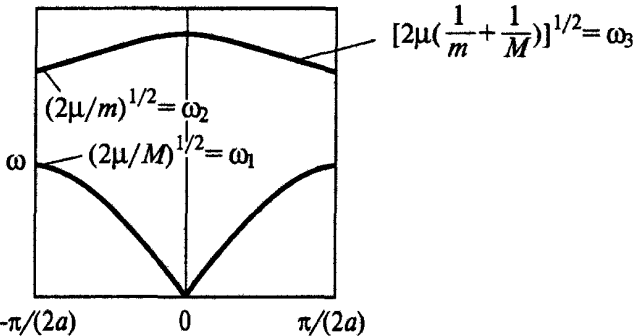


Рис. 3.1.5. Дисперсионные кривые для продольной волны, распространяющейся в линейной двухатомной решетке

и при $q \rightarrow \pi/(2a)$ $B/A \rightarrow \infty$ — при колебаниях легкие атомы неподвижны. В длинноволновом пределе $q \rightarrow 0$, частота ω также мала и $B/A \approx 1$, т.е. атомы колеблются в фазе, одновременно смещаясь в одном направлении. Верхняя ветвь соответствует знаку «+» и называется оптической, поскольку в кристаллах, в которых атомы различных сортов имеют противоположный заряд, такие колебания можно возбудить светом определенной частоты (при любых q величина B/A отрицательна, т.е. соседние атомы колеблются в противоположных направлениях, а именно такое движение возбуждается поперечной электростатической составляющей электромагнитной волны). Для оптических мод с большими длинами волн $q \rightarrow 0$ угловая частота

$$\omega_{\min} = [2C(1/m + 1/M)]^{1/2},$$

фазовая скорость стремится к бесконечности, групповая — к нулю, а в согласии с (3.1.10) $B/A = -m/M$, т.е. такие моды соответствуют одновременным колебаниям атомов массой m и M в противофазе при неподвижном центре масс пары атомов.

При оптических колебаниях с максимально возможным волновым числом $q = \pm \pi/(2a)$, когда λ минимальна, а ω убывает и стремится к пределу $\omega = \omega_2 = (2C/m)^{1/2}$, величина B/A стремится к нулю, т.е. тяжелые атомы неподвижны. Групповая скорость $d\omega/dq$ также стремится к нулю, т.е. волны являются стоячими и испытывают брэгговское отражение.

Различия между смещениями атомов в акустических и оптических колебаниях становятся яснее, если изобразить поперечные смещения (рис. 3.1.6).

Переход от двухатомного к одноатомному базису при $m \rightarrow M$ иллюстрируется рис. 3.1.7.

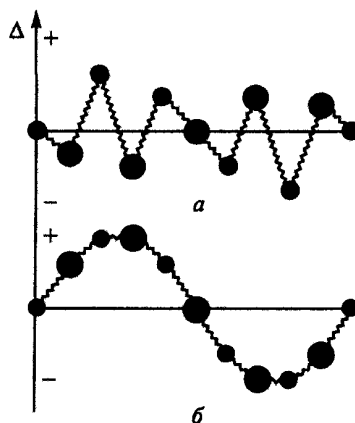


Рис. 3.1.6. Смещение атомов при распространении поперечной волны вдоль двухатомной линейной цепочки: *a* — оптическая мода колебаний; *б* — акустическая мода колебаний

Для реальных решеток наиболее простой является подобная рассмотренным выше модель, в которой ионы представляются материальными точками, связанными «пружинами» (рис. 3.1.8). Получающиеся на ее основе дисперсионные зависимости, точнее, некоторые сечения соответствующих этим зависимостям поверхностей показаны на рис. 3.1.9 (для их получения следует аналогично записать уравнения закона Гука для каждой связи и второго закона Ньютона для каждого атома и искать решение в виде волны).

Анализ трехмерных моделей приводит к качественно подобным результатам, которые могут совпадать с экспериментом; примеры дисперсионных зависимостей $\omega(g)$ для реальных веществ представлены на рис. 3.1.10. Причины различий заключаются в следующем:

1) модель с пружинами вместо связей, строго говоря, верна только для центральных сил межатомного взаимодействия и неверна, например, для ковалентных кристаллов;

2) некоторую роль может играть поляризация ионов, появляющаяся при деформации электронной оболочки иона;

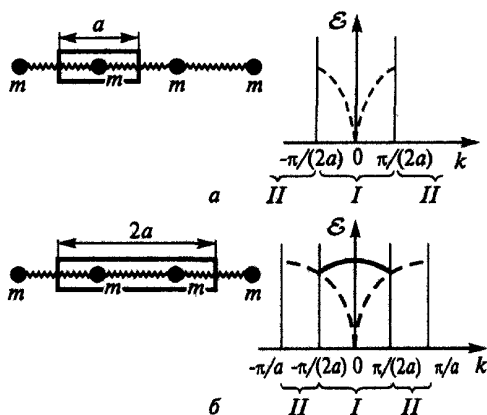


Рис. 3.1.7. Дисперсионная зависимость для моноатомной линейной цепочки, приведенная к первой зоне Бриллюэна для случаев: a — период решетки равен a (элементарная ячейка состоит из одного атома); b — период решетки равен $2a$

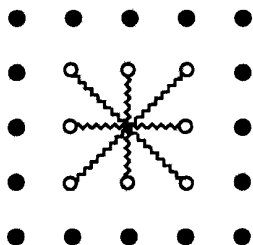


Рис. 3.1.8. Неоднородная модель колебаний кристалла

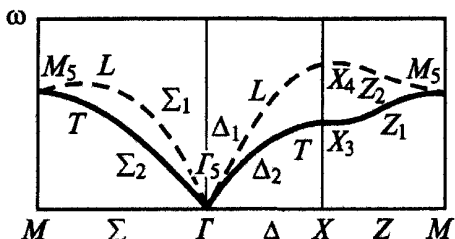


Рис. 3.1.9. Дисперсионные зависимости для случая, приведенного на рис. 3.1.8

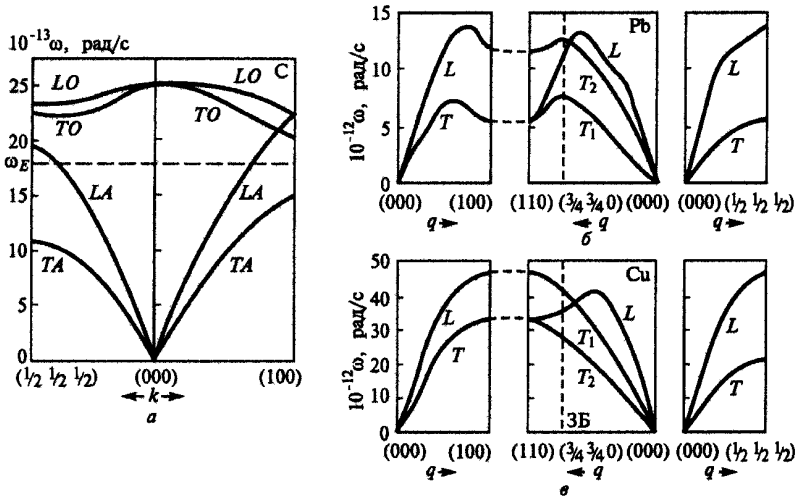


Рис. 3.1.10. Дисперсионные зависимости $\omega(\mathbf{k})$: а — для алмаза; б — для свинца; в — для меди

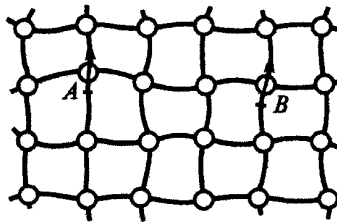


Рис. 3.1.11. Искажения ковалентной решетки при смещении атома А (атом В повернут)

3) силы связи действуют не только между ближайшими соседями, в принципе, надо учитывать взаимодействие с достаточно удаленными атомами, например, в ковалентных кристаллах смещение только одного атома в решетке приводит к повороту соседних электронных оболочек с почти неизменными углами между связями (изгибу связей), так что и без изменения положения далеких атомов на них действуют силы (рис. 3.1.11).

- Колебания атомов в твердом теле описываются в виде суперпозиции волн и характеризуются дисперсионным соотношением $\omega = \omega(q)$. В кристаллах с одноатомным базисом $\omega = \omega(q)$ присутствуют три акустические ветви, а с N -атомным — еще три $(N - 1)$ оптические ветви. Из физических соображений область q -пространства ограничена первой зоной Бриллюэна. Скорость звука различна для продольных и поперечных колебаний и определяется компонентами тензора упругости.

3.2. Фононы и их свойства. Равновесный спектр

Понятие о фононах — квазичастицах, описывающих распространение колебаний решетки, — позволяет представить сложные нелинейные взаимодействия различных мод колебаний решетки в терминах инерциального движения и парных столкновений фононов.

Рассмотрены статистические свойства фононного газа (плотность состояний, функция распределения), введено понятие температуры Дебая, что необходимо для описания тепловых, транспортных и оптических свойств твердых тел.

Фононы

Как указывалось выше, в кристалле возможны коллективные возбуждения совокупности атомов, представляющие собой $3N$ различных нормальных колебаний, подчиняющихся соответствующему распределению по частотному спектру. Каждое колебание, распространяющееся в кристалле, обладает энергией и импульсом, поэтому по аналогии с квантованием электромагнитных колебаний введено понятие о квантовых тепловых колебаниях решетки — фононах. Колебательные процессы в кристалле представляют в виде движения фононов, число которых зависит от частоты колебаний.

Можно показать, что энергия нормального колебания в кристалле с частотой ω квантована и по аналогии с энергией линейного гармонического осциллятора в квантовой механике подчиняется закону $\mathcal{E}_\omega(n_\omega + 1/2)\hbar\omega$, где $n_\omega = 0, 1, 2, 3, \dots$; $\hbar\omega$ — минимальная порция, квант энергии колебаний (фонон). Таким образом, каждое нормальное колебание содержит n_ω фононов с энергией $\hbar\omega$. Слагаемое $1/2$ учитывает наличие так называемых нулевых колебаний решетки, существующих при температурах вплоть до 0 К и обычно не учитываемых при исследовании тепловых свойств кристалла.

Фононы являются определенной абстракцией при описании колебательных процессов в кристалле, когда реальные колебания представляют в виде потока квазичастиц. Скорость фононов равна скорости распространения колебания, импульс равен $\hbar q$, среднее время жизни порядка 10^{-12} с, распределение по энергиям определяется статистикой Бозе — Эйнштейна.

Введение корпускулярного понятия «фонон» позволяет упростить рассмотрение многих физических процессов. Рассеяние электронов тепловыми колебаниями решетки описывается как столкновение электронов с фононами. При этом выполняются законы сохранения энергии и импульса. Взаимодействие различных колебаний в решетке может быть представлено как рассеяние фононов друг на друге. Одно колебание вызывает изменение упругих свойств среды при смещении атомов, что сказывается на втором колебании. Расчет показывает, что взаимодействие двух волн с частотами ω_1 и ω_2 волновыми векторами q_1 и q_2 может быть описано как столкновение двух фононов с появлением третьего фонона,

имеющего частоту ω_3 и импульс $\hbar\mathbf{q}_3$, причем $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$, $\mathbf{q}_3 = \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2$.

Многие закономерности динамики решетки становятся весьма наглядными, если представить элементарные колебания как воображаемые квазичастицы — фононы, обладающие определенной энергией (около 0,01 эВ), импульсом (примерно $\hbar\pi/2a$) (точнее, квазиимпульсом), временем жизни ($\tau \approx 10^{-12}$ с). Смысл введения понятия фонона заключается в возможности представления процессов с участием колебаний решетки (транспортные свойства, неупругие взаимодействия электронов, фотонов, атомарных частиц с кристаллом) в терминах движения, возникновения, уничтожения, рассеяния квазичастиц, так что становятся применимы основные понятия из кинетической теории. Рассмотрение колебаний с позиций квантовой механики указывает на квантованность, дискретность возможных значений амплитуд колебаний с энергией $\hbar\omega$. Минимально возможная энергия данной моды колебаний равна не нулю, а $\hbar\omega/2$, т.е. существует нулевая энергия колебаний (как у электрона в потенциальной яме), суммарная энергия данной моды колебаний составляет $\mathcal{E} = \hbar\omega(n + 1/2)$. Эта энергия переносится по кристаллу с волновой групповой скоростью $\partial\omega/\partial\mathbf{q}$. Переходя к корпускулярному описанию, получаем n фононов, движущихся со скоростью $v = \partial\omega/\partial\mathbf{q} = \nabla_{\mathbf{q}}\omega$, имеющих энергию $\hbar\omega$ каждый (слагаемым $1/2$ часто можно пренебречь). Фононы подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна, т.е. являются бозонами, подобно фотонам — квантам электромагнитных колебаний. Как и фотоны, фононы имеют спин, равный нулю, число их не сохраняется при взаимодействиях.

При применявшейся выше гармонической аппроксимации (т.е. применимости закона Гука — пропорциональности упругой силы и смещения Δ) колебания полностью независимы друг от друга — фононный газ состоит из невзаимодействующих фононов. Однако, если учесть отличие кривой, описывающей потенциал взаимодействующих атомов, от параболы, особенно заметное при больших амплитудах колебаний, то получим взаимодействие двух колебаний; вместо них может возникнуть третье, с частотой

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$$

и волновым вектором (при условии, что $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2$ не выходит за границы зоны Бриллюэна)

$$\mathbf{q}_3 = \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2.$$

В терминологии описания столкновений частиц это соответствует сохранению их суммарной энергии

$$\hbar\omega_3 = \hbar\omega_2 + \hbar\omega_1 \quad (3.2.1)$$

и квазиимпульса

$$\hbar\mathbf{q}_3 = \hbar\mathbf{q}_2 + \hbar\mathbf{q}_1. \quad (3.2.2)$$

Понятие «квазиимпульс» отражает отличие $\hbar\mathbf{q}$ от импульса: например, колебания с волновым вектором \mathbf{q} описывают на границе зоны Бриллюэна стоячие волны, когда никакого импульса не передается.

Процессы переброса Пайерлса

Фонон-фононные взаимодействия, описываемые формулами (3.2.1), (3.2.2), называют нормальными (N -процессы), они имеют место всегда, когда три вектора \mathbf{q}_1 , \mathbf{q}_2 , \mathbf{q}_3 лежат в пределах зоны Бриллюэна. Качественное изменение ситуации происходит в случае, когда \mathbf{q}_3 выходит за ее пределы (процессы переброса, U -процессы, от нем. *Umklappen* — пере-скакивать, перебрасывать).

Зона Бриллюэна, будучи элементарной ячейкой обратной решетки, может быть повторена так, что покроет все \mathbf{q} -пространство (представление повторяющихся зон). При U -процессах вектор \mathbf{q}_3 с необходимостью попадает в точку другой зоны Бриллюэна, которая имеет полностью эквивалентную точку \mathbf{q}_3^* , и в первой зоне (согласно трансляционной симметрии обратной решетки) положение этой точки \mathbf{q}_3^* отстоит от \mathbf{q}_3 на вектор трансляции \mathbf{G} :

$$\mathbf{q}_3^* = \mathbf{q}_3 + \mathbf{G}.$$

При взаимодействии высокоэнергетичных фононов \mathbf{q}_1 и \mathbf{q}_2 образуется фонон с квазиимпульсом

$$\mathbf{q}_3^* = \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{G},$$

т.е. квазиимпульс не сохраняется из-за «переброса» фонона с \mathbf{q}_3 на вектор трансляции \mathbf{G} . В результате при взаимодействии двух фононов, движущихся, например, вправо, образуется третий, направленный влево (рис. 3.2.1).

Отсюда следует, что процессы переброса могут иметь место при многофононных процессах (когда уничтожается n фононов, а порождается n' фононов), а также при всех других типах многочастичного

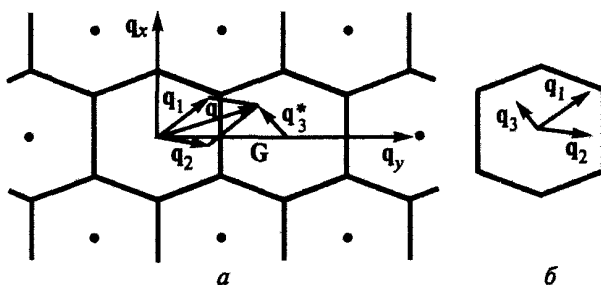


Рис. 3.2.1. Процессы переброса при фонон-фононном взаимодействии: a — в представлении повторяющихся зон; b — после приведения к первой зоне Бриллюэна

взаимодействия (электрон-фононного, нейтрон-фононного — при торможении нейтрона и т.п.), когда один фонон при сохранении квазиимпульса получит значение \mathbf{q} , выходящее за пределы первой зоны Бриллюэна. При U -процессах избыточный импульс $\hbar\mathbf{G}$ передается кристаллу как целому, закон сохранения импульса выполняется. Процессы переброса можно представить себе как рождение (или уничтожение) фонона с одновременным брэгговским отражением, при котором «избыточный» импульс $\hbar\mathbf{G}$ передается сразу многим атомам решетки.

Процессы фонон-фононного взаимодействия связаны с ангармонизмом колебаний, т.е. с отличиями формы трехмерной потенциальной ямы для иона от соответствующей закону Гука (в которой потенциал пропорционален квадрату смещения). В анизотропном кристалле параметры фонон-фононного рассеяния носят тензорный характер и определяются фурье-образом тензора ангармонического члена в потенциале иона (ангармонический член характеризует отличие потенциальной ямы от соответствующей закону Гука и является тензорной величиной, так как в разных направлениях это отличие может быть различным). При заданных параметрах двух уничтожающихся и одного рождающегося фононов частота рассеяний пропорциональна числу фононов, при трех уничтожающихся — квадрату числа фононов и т.д.

Зависимость \mathcal{E} от \mathbf{q} для фононов, подобно дисперсионной зависимости для электронов в кристаллах, определяет многие свойства фононов. Как и в случае электронов, она периодична в \mathbf{q} -пространстве, и достаточно ограничиться первой зоной Бриллюэна, форма которой совпадает с ячейкой Вигнера — Зейтца в обратном пространстве. Зависимость $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\mathbf{q})$ также неоднозначна и состоит из ряда ветвей. Число ветвей равно $3r$ (где r — число атомов в базисе), каждая из которых задает однозначную функциональную зависимость $\omega = \omega(\mathbf{q})$. Поскольку при любом заданном (квазидискретном) значении \mathbf{q} существует несколько состояний фононов, соответствующих разным ветвям, они имеют разные частоты ω и разные константы взаимодействия с другими колебаниями. Поэтому в зависимости от характеристик ветви колебания при таких значениях \mathbf{q} , когда колебания чисто продольные или чисто поперечные, различают продольные (L , *Longitudinal*) и поперечные (T , *Transversal*), а также акустические (A) и оптические (O) фононы: TA -, TO -, LA -, LO -фононы.

Число мод оптических фононов равно $3(r - 1)$, оно может быть весьма большим в кристаллах с многоатомным базисом, например, органических кристаллах (где имеется много мод внутримолекулярных колебаний). В изотропной среде групповые скорости (скорости фононов) не зависят от направления, так что поверхности равной частоты в \mathbf{q} -пространстве имеют сферический вид; поскольку продольные колебания имеют большую скорость звука, сферы для продольных фононов при той

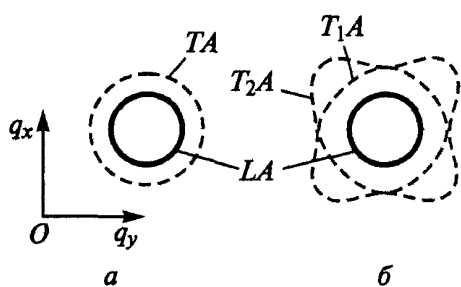


Рис. 3.2.2. Сечение поверхностей постоянной частоты: *a* — для изотропной среды; *б* — для кристалла

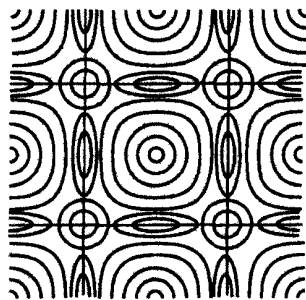


Рис. 3.2.3. Поверхности постоянной частоты в двумерной квадратной решетке в представлении повторяющихся зон Бриллюэна

же энергии больше, чем для поперечных (рис. 3.2.2, *a*). В кристалле упругие свойства обычно оказываются анизотропными, и потому форма поверхности постоянной частоты может значительно отличаться от сферической, причем поперечные фононы с различными поляризациями имеют разные изоэнергетические поверхности (кроме некоторых направлений высокой симметрии) (см. рис. 3.2.2, *б*). К границам зон Бриллюэна изоэнергетические поверхности (определенные для каждой ветви колебаний отдельно) подходят под прямым углом, причем искажение за счет брэгговского отражения сфер, соответствующих свободным фононам, происходит аналогично искажению электронных изоэнергетических поверхностей (рис. 3.2.3):

$$\partial N_p / \partial \mathcal{E} = f_{BE} \partial \zeta_{ph} / \partial (\hbar \omega) = g(\omega) / \hbar \{ \exp[\hbar \omega / (k_B T)] - 1 \},$$

где f_{BE} — функция распределения Бозе — Эйнштейна; $\partial \zeta_{ph} / \partial (\hbar \omega) = g(\omega)$ — плотность состояний фононов.

Плотность состояний

В решетке конечного размера число различающихся мод колебаний (число различающихся фононов) ограничено. Чтобы понять закономерность распределения этих мод по частотам (или волновым векторам \mathbf{q}), вновь рассмотрим линейную цепочку $N + 1$ атомов длиной Na . На этой цепочке могут возбудиться только такие колебания (продольные или поперечные), для которых на Na уложится $1, 2, 3, \dots, N$ полуволн. Соответствующие волновые числа $q = \pi / (Na), 2\pi / (Na), \dots, \pi / a$ разделены одинаковыми интервалами $\Delta q = \pi / (Na) = 2\pi / 4$, которые при $N \rightarrow \infty$ стремятся к нулю. Число состояний в области от \mathbf{q} до $\mathbf{q} + d\mathbf{q}$ равно $(Na/\pi)/dq$, а на единицу длины одномерного кристалла в интервале $d\mathbf{q}$ распределение $g(\mathbf{q})$ плотности состояний по модулю $|\mathbf{q}|$ имеет вид

$$(d\zeta/d|\mathbf{q}|) d|\mathbf{q}| = g(|\mathbf{q}|) d|\mathbf{q}| = 2L d|\mathbf{q}| / (2\pi L) = d|\mathbf{q}| / \pi,$$

$$|\mathbf{q}| < \pi/a; g(|\mathbf{q}|) d|\mathbf{q}| = \Phi, |\mathbf{q}| > \pi/a.$$

Плотность состояний (на единицу длины и единичный интервал $|\mathbf{q}|$) равномерно распределена по отрезку $0 < |\mathbf{q}| < \pi/a$. Аналогичная ситуация имеет место в трехмерном случае: состояния расположены равномерно по зоне Бриллюэна в \mathbf{q} -пространстве, причем каждому состоянию соответствует объем куба с ребром $\Delta\mathbf{q} = \pi/(Na) = 2\pi/4$. Распределение состояний по модулю волнового вектора на единицу объема L^3 в интервале $d\mathbf{q}$

$$(\partial\zeta/\partial\mathbf{q}) d\mathbf{q} = g(\mathbf{q}) d\mathbf{q} = 4\pi\mathbf{q}^2 d\mathbf{q}/(L^3(2\pi/L^3)) = \mathbf{q}^2 d\mathbf{q}/(2\pi^2).$$

Распределение по частотам

$$g(\omega) = \partial\zeta/\partial\omega = (\partial\zeta/\partial\mathbf{q})/(\partial\omega/\partial\mathbf{q}) = [\mathbf{q}^2/(2\pi^2)]/(\partial\omega/\partial\mathbf{q}), \quad (3.2.3)$$

т.е. плотность состояний полностью определяется дисперсионными зависимостями $\omega = \omega(\mathbf{q})$.

Для зависимости ω от \mathbf{q} в соответствии с (3.1.4), (3.1.5)

$$\begin{aligned} \partial\omega/\partial\mathbf{q} &= a\omega_{\max} \cos(qa/2)/2 = (1/2)a\omega_{\max} \sqrt{1 - \sin^2(qa/2)} = \\ &= (1/2)a\omega_{\max} \sqrt{1 - (\omega/\omega_{\max}^2)}. \end{aligned} \quad (3.2.4)$$

Подставляя (3.2.4) в (3.2.3), получают

$$\partial\zeta/\partial\omega = g(\omega) = 2 \arcsin^2(\omega/\omega_{\max}) / [(\pi^2 a^2 v_0 \sqrt{1 - (\omega/\omega_{\max}^2)})]. \quad (3.2.5)$$

При $\omega/\omega_{\max} < 1$ значение $g(\omega)$ пропорционально ω^2 . До сих пор учитывалась только одна ветвь колебаний, однако даже в одноатомных кристаллах имеется одна ветвь продольных и две ветви поперечных колебаний. Соответствующие разным ветвям плотности состояний должны быть сложены. Такое описание плотности состояния известно как *модель Дебая*.

Окончательно для малых частот ω/ω_{\max} из (3.2.5) в пренебрежении отличиями скоростей продольных и поперечных колебаний $v_L = v_T = v_T = v_0$ в модели Дебая получают

$$\partial\zeta/\partial\omega = g(\omega) = 3\omega^2/(2\pi^2 v_0^3). \quad (3.2.6)$$

Зависимости $g(\omega)$ в реальных кристаллах заметно отличаются от закона (3.2.6): они являются суммой вкладов от целого ряда ветвей колебаний, если достаточно мала ширина частотного интервала, где ветвь дает вклад в $g(\omega)$, т.е. колебательная ветвь почти горизонтальна (например, оптическая). В этом случае можно пренебречь разницей в частоте и считать вклад данной полосы дельта-функцией частоты при $\omega = \omega_E$ (рис. 3.2.4). Такое простейшее приближение называют *моделью Эйнштейна*. При частотах, где $\partial\mathcal{E}/\partial\omega = 0$, на функции $g = g(\omega)$ имеются резкие перегибы (*особенности Ван Хова*), там велик знаменатель в (3.2.3), или, другими словами, малому интервалу ω соответствуют большие объемы \mathbf{q} -пространства.

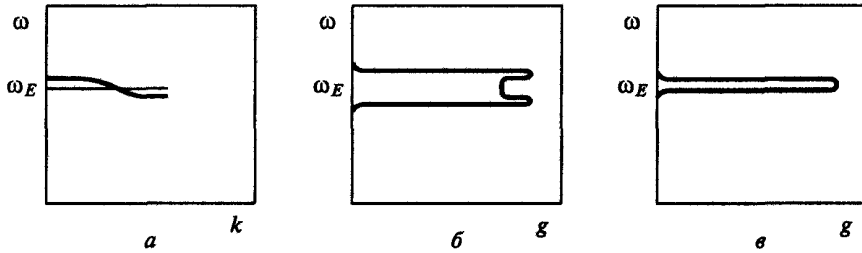


Рис. 3.2.4. Дисперсионное соотношение для оптической ветви колебаний (а), соответствующая плотность состояний (б) и модель Эйнштейна (в)

Суммарное число состояний на единицу объема в каждой полосе, соответствующей одной ветви колебаний, известно и равно N (где N — число элементарных ячеек на единицу объема в кристалле), т.е. плотность состояний в полосе нормирована:

$$\int_0^{\infty} g(\omega) d\omega = N.$$

Если полоса расположена между ω_{\min} и ω_m , то эти величины можно взять за пределы интегрирования. В частности, в модели Дебая, где суммируются три полосы колебательного спектра, можно найти верхний предел ω_D :

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_D} 3\omega^3 d\omega / (2\pi^2 v_0^3) = 3N,$$

откуда

$$\omega_D = v_0 (6\pi^2 N)^{1/3}. \quad (3.2.7)$$

Характерную максимальную энергию фононов $\hbar\omega_D$ — подгоночный параметр модели Дебая — можно выразить через температурные единицы, что дает *температуру Дебая*

$$\Theta_D = \hbar\omega_D / k_B,$$

или через эффективный радиус границы зоны Бриллюэна в обратном пространстве

$$q_D = \omega_D / v_0$$

(сфера радиусом q_D занимает в \mathbf{q} -пространстве тот же объем, что и зона Бриллюэна). Фононы с волновым числом $\mathbf{q} \approx \mathbf{q}_D$, частотой $\omega \approx \omega_D$, энергией $E \approx k_B \Theta_D$ находятся вблизи границ зоны Бриллюэна.

Учитывая связь плотности состояний по модели Дебая с распределением фононов по энергиям и свойства функции Бозе — Эйнштейна f_{BE} , легко заключить, что при $T < \Theta_D$ таких приграничных фононов практически

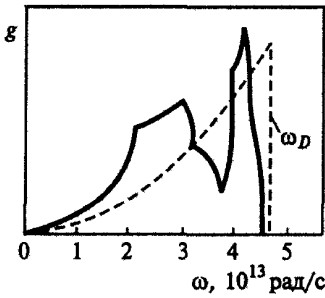


Рис. 3.2.5. Плотность состояний фононов в меди (сплошная кривая — эксперимент, штриховая — модель Дебая)

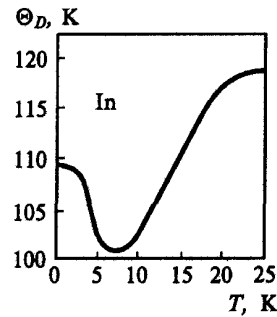


Рис. 3.2.6. Зависимость $\Theta_D(T)$ для индия (определена по теплоемкости)

не будет (высокоэнергетическая часть спектра будет «зарезана» экспоненциальным фактором в f_{BE} в области $\hbar\omega < k_B T$):

$$\partial N / \partial \mathcal{E} = \partial N / \partial (\hbar\omega) = 3\omega k_B T / (2\pi^2 \hbar^2 v_0^3); \quad (3.2.8)$$

спектр имеет максимум при $\omega \approx k_B T / \hbar$, т.е. при росте температуры сдвигается в высокоэнергетическую область. При $T \geq \Theta_D$ условие $\hbar\omega < k_B T$ выполняется почти для всех фононов, т.е. распределение почти до $\omega = \omega_m$ соответствует (3.2.8), максимум $\partial N / \partial \mathcal{E}$ находится на $\omega = \omega_m$, а форма спектра фононов не зависит от температуры — при неизменном распределении N_{ph} по энергиям пропорционально температуре увеличивается число фононов. При этом большинство фононов имеют волновые векторы вблизи границ зоны Бриллюэна $q \approx q_D$, а при $T \ll \Theta_D$ таких высокоэнергетических фононов нет, и волновые векторы q , q_D лежат у середины зоны Бриллюэна. Поскольку фононы с $q \approx q_D$ и $q < q_D$ по-разному взаимодействуют друг с другом и с электронами, процессы переноса (теплопроводность, электропроводность и др.) различны при $T \ll \Theta_D$ и $T > \Theta_D$.

При $T \geq \Theta_D$ у большей части фононов длина волны составляет порядка нескольких межатомных расстояний, а при $T \ll \Theta_D$ длины волн фононов могут быть гораздо больше и по порядку величины равны $a\Theta_D/T$.

Несмотря на то, что в модели Дебая используется довольно грубое упрощение спектра (рис. 3.2.5), а Θ_D является подгоночным параметром, эту величину часто используют для характеристики степени заполнения фононами спектра состояний. Для уточнения иногда полагают Θ_D зависящей от T (рис. 3.2.6). Хорошее приближение дает также сочетание модели Дебая для акустических фононов и модели Эйнштейна — для оптических.

■ При соударениях фононов сохраняются энергия и квазиимпульс (с учетом процессов переброса).

Столкновения фононов связаны с ангармонизмом колебаний атомов и полностью отсутствуют при точном выполнении закона Гука для потенциала взаимодействия.

Как и для электронов в периодическом потенциале, динамические и статические количественные характеристики фононов определяют из дисперсионных соотношений. При температуре Дебая $T = \Theta_D$ происходит заполнение фононами всего спектра плотности состояний. При малых температурах $T \ll \Theta_D$ заполнена лишь низкоэнергетичная часть спектра.

3.3. Теплоемкость и тепловое расширение твердых тел

Рассмотрены соотношения, позволяющие количественно описать тепловые свойства реальных твердых тел: теплоемкость решетки и электронного газа, тепловое расширение, плавление и др.

Теплоемкость решетки

Теплоемкость при постоянном объеме определяется как

$$C_V = d\mathcal{E}_V/dT, \quad (3.3.1)$$

где \mathcal{E}_V — энергия тепловых колебаний решетки, равная сумме энергий фононов в данном элементе объема,

$$\mathcal{E}_V = (1/V) \int \hbar \omega dN = (1/V) \int \hbar \omega f(\omega) (\partial \zeta / \partial \omega) d\omega. \quad (3.3.2)$$

В предположении, что кристалл из N атомов обладает $3N$ модами колебаний с одинаковой частотой ω_E (модель Эйнштейна), с учетом распределения Бозе — Эйнштейна (см. разд. 2.1)

$$\mathcal{E}_V = 3N\hbar \omega_E / \{\exp[\hbar \omega_E / (k_B T)] - 1\}$$

и

$$C_V = d\mathcal{E}_V/dT = 3Nk_B F_E(\omega_E, T),$$

где F_E — функция Эйнштейна (рис. 3.3.1),

$$F_E = [\hbar \omega_E / (k_B T)]^2 \exp[\hbar \omega_E / (k_B T)] / \{\exp[\hbar \omega_E / (k_B T)] - 1\}^2.$$

При высокой температуре $F \rightarrow 1$, что приводит к классическому результату $C_V = 3Nk_B$, когда на каждую колебательную степень свободы приходится по $k_B T$. Но при $T < \Theta_E$ (где $\Theta_E = \hbar \omega_E / k_B$ — температура Эйнштейна) эта функция

$$F_E(\omega_E, T) \approx [\hbar \omega_E / (k_B T)]^2 \exp[-\hbar \omega_E / (k_B T)],$$

или

$$F_E(\Theta_E, T) = (\Theta_E / T)^2 \exp[-\Theta_E / T].$$

Модель Эйнштейна наиболее адекватно описывает оптические моды колебаний (узкий частотный интервал). Для описания низкочастотной части спектра (акустических колебаний) применяют модель Дебая (см. разд. 3.2).

Подставляя в (3.3.2) выражение для плотности состояний (3.2.6), с учетом (3.2.7) и функции распределения Бозе — Эйнштейна для данной температуры T получают

$$\mathcal{E}_{V_g} = [9Nk_B T^4 / (V\Theta_D^3)] \int_{x_0}^{x_1} x^3 dx / (e^x - 1), \quad (3.3.3)$$

$$x_0 = \hbar \omega / (k_B T), \quad x_1 = \hbar \omega_D / (k_B T).$$

При $T \ll \Theta_D$ с ростом температуры расширяется спектр фононов, а при $T \geq \Theta_D$ это расширение существенно ограничено конечными размерами зоны Бриллюэна и спектральное распределение фононов не меняется с изменением T (при этом число фононов пропорционально T). Это сказывается, в частности, на теплоемкости решетки. Действительно, подставив (3.3.3) в (3.3.1), получают после дифференцирования выражение для фоновой теплоемкости в модели Дебая (рис. 3.3.2):

$$C_V = [9Nk_B T^3 / (V\Theta_D^3)] \int_0^{x_2} x^3 e^x dx / (e^x - 1)^2, \quad x_2 = \Theta_D / T. \quad (3.3.4)$$

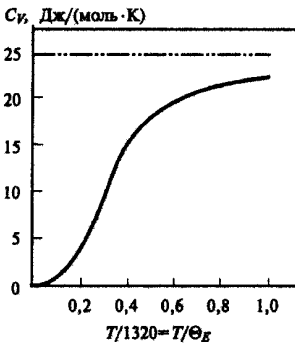


Рис. 3.3.1. Молярная теплоемкость алмаза, представленная по модели Эйнштейна при $\omega_E = k_B \Theta_E / \hbar = 1,73 \cdot 10^{14}$ рад/с

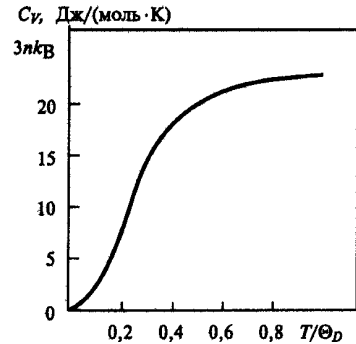


Рис. 3.3.2. Теплоемкость решетки по модели Дебая

При низких температурах $T \ll \Theta_D$ верхний предел интегрирования можно заменить на бесконечность (спектр фононов «не чувствует» ограничения границ Бриллюэна), интеграл (3.3.4) в таком случае равен $\pi^4/15$, а

$$C_V = \partial[3\pi^4 N k_B T^4 / (5V\Theta_D^3)] / \partial T = [12\pi^4 N k_B / (5V)] (T/\Theta_D)^3,$$

т.е. при малых температурах теплоемкость решетки пропорциональна T^3 (закон Дебая). При $T > \Theta_D$ интеграл в (3.3.2) равен $(\Theta_D/T)^3/3$ и для энергии и теплоемкости получают классические формулы закона Дюлонга — Пти

$$\mathcal{E}_{V_g} \approx 3Nk_B T / V, \quad C_V \approx 3Nk_B / V, \quad (3.3.5)$$

указывающие, что при $T > \Theta_D$ теплоемкость решетки постоянна.

Теплоемкость электронного газа

В диэлектриках превалирует фоновая теплоемкость. В металлах и сильнолегированных полупроводниках, где имеется значительное количество свободных электронов, можно было бы ожидать их заметного вклада в суммарную теплоемкость. Однако электронная теплоемкость сравнима с фоновой только при криогенных температурах и пренебрежимо мала при $T \geq \Theta_D$, причина этого — в вырожденности электронного газа. Действительно, изменение энергии электрона \mathcal{E}_e при нагреве происходит тогда, когда имеются свободные состояния с энергией порядка $\mathcal{E}_e + k_B T$. Но при $\mathcal{E}_e < \mathcal{E}_F - k_B T$ для электронов нет свободных конечных состояний, а при $\mathcal{E}_e > \mathcal{E}_F + k_B T$ число электронов мало (см. разд. 2.1), т.е. такие переходы имеют заметную частоту лишь для узкой (так как $\mathcal{E}_F > k_B T$) области энергетического спектра у энергии Ферми.

Считая, что каждый электрон увеличивает энергию на $k_B T$, а число подвижных электронов равно N ($k_B T / \mathcal{E}_e$), получают для электронной теплоемкости

$$C_{V_e} \approx \partial [Nk_B^2 T^2 / (V\mathcal{E}_F)] / \partial T = 2Nk_B^2 T / (V\mathcal{E}_F).$$

Более точный расчет дает

$$C_{V_e} = (\pi^2/2)(N/V)k_B^2 T / \mathcal{E}_F. \quad (3.3.6)$$

Сравнив (3.3.6) и (3.3.5), можно увидеть, что при $T \geq \Theta_D$ $C_{V_e} < C_{V_g}$.

Тепловое расширение

При нагревании тела интенсифицируются тепловые колебания. При этом из-за асимметрии кривой зависимости \mathcal{E} от межатомного расстояния (см. рис. 3.1.1) среднее расстояние больше равновесного a . Это и вызывает тепловое расширение.

Указанная асимметрия выражается количественно в виде ангармонического, нелинейного члена в разложении равнодействующей силы $F = F(\Delta)$ в ряд Тейлора около положения равновесия:

$$F = -d\mathcal{E}/d\Delta = -C\Delta + \delta\Delta^2 + \dots$$

Потенциальная энергия принимает вид

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2}C\Delta^2 - \frac{1}{3}\delta\Delta^3. \quad (3.3.7)$$

При $T > \Theta_D$ можно пренебречь единицей, т.е. считать распределение фононов f_{BE} бoльцмановским, тогда среднюю величину смещения колеблющегося атома от положения равновесия вычисляют как

$$\langle \Delta \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Delta \exp\left[-\frac{\mathcal{E}(\Delta)}{k_B T}\right] d\Delta / \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{\mathcal{E}(\Delta)}{k_B T}\right] d\Delta.$$

Подставив выражение для $\mathcal{E}(\Delta)$ (3.3.7) и разложив $\exp[-\mathcal{E}(\Delta)/(k_B T)]$ в ряд, получают

$$\langle \Delta \rangle = \delta k_B T / (C^2),$$

а коэффициент линейного расширения

$$\alpha = \Delta / (aT) = \delta k_B / (aC^2),$$

т.е. α не зависит от температуры. Более строгое рассмотрение с точки зрения квантовой механики требует замены в выражении для $\langle \Delta \rangle$ средней классической энергии $k_B T$ на среднюю энергию нормального колебания:

$$\mathcal{E} = \hbar\omega / (\exp[\hbar\omega / (k_B T)] - 1),$$

при этом $\alpha \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$ К.

Температура плавления

Среднюю квадратичную амплитуду колебаний каждого атома вблизи положения равновесия при $T > \Theta_D$ в модели Дебая определяют из соотношения вида

$$\langle x_m^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{9\hbar^2 T / (Mk_B \Theta_D^2)}.$$

Когда $\langle x_m^2 \rangle^{1/2}$ достигает значения $\eta = 20 \dots 25\%$ от среднего межатомного расстояния, происходит плавление твердого тела. Отсюда температура плавления

$$T_m = \eta^2 M k_B \Theta_D^2 r_s^2 / (9\hbar^2)$$

(формула Линдемана). Этим соотношением пользуются для оценки Θ_D по известной температуре плавления T_m .

- Теплоемкость твердых тел (кроме металлов при криогенных температурах) определяется суммарной энергией фононов. Она постоянна при $T \geq \Theta_D$ и убывает пропорционально T^3 , если $T \ll \Theta_D$. Коэффициент линейного температурного расширения α связан с ангармонизмом колебаний и меняется с температурой так же, как C_V , т.е. при $T \ll \Theta_D$ $\alpha \rightarrow 0$.

4. Плазма твердого тела

4.1. Квазичастицы в твердом теле

Анализ электронных свойств твердых тел и тепловых колебаний атомов решетки приводит к понятию о квазичастицах — квазисвободных электронах, дырках и фононах; ниже такой подход распространен на ряд других коллективных взаимодействий при введении ряда квазичастиц (плазмоны, поляроны, поляритоны, магноны и др.), что позволяет представить квантово-механические процессы передачи различных возбуждений в твердых телах в терминах инерциального движения и парных или трехчастичных соударений.

Концепция квазичастиц

Система многих частиц, частным случаем которой является кристаллическая решетка, подвергается непрерывному возмущающему действию внешних сил, являющихся проявлением взаимодействия решетки с окружающей средой. Слабо возбужденное состояние кристалла может быть разложено на элементарные возбуждения, распространяющиеся вдоль решетки, причем свойства их подобны свойствам частиц, т.е. им можно приписать энергию и импульс, а изменение возбужденного состояния кристалла описывают как результат столкновения квазичастиц и изменения при этом их параметров (энергии, импульса, спинового момента).

Введение каждой квазичастицы (табл. 4.1.1) приводит к исключению из рассмотрения какого-либо механизма коллективного взаимодействия; так, введение квазисвободных электронов исключает взаимодействие между электронами и периодическим потенциалом, введение фононов — между колебаниями соседних атомов. При этом характеристики исключенного взаимодействия учитываются в свойствах квазичастиц (в дисперсионных зависимостях $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\mathbf{k})$). Термин «квазичастица» подчеркивает отличие ее от обычных частиц, так как квазичастицы — результат взаимодействия большого числа реальных частиц, и в отсутствие этого взаимодействия они либо не существуют (фононы, магноны),

Таблица 1.4.1

Основные квазичастицы твердого тела

Квазичастица	Соответствующая элементарная частица	Учитываемое взаимодействие	Функция распределения
Квазисвободный электрон, дырка	Электрон	Кулоновское взаимодействие электрона с ионами решетки	Ферми — Дирака
Фонон	—	Взаимодействие тепловых колебаний соседних атомов решетки	Бозе — Эйнштейна
Экранированный квазисвободный электрон	Электрон	Кулоновское взаимодействие электрона с электронами	Ферми — Дирака
Плазмон	—	Взаимодействие колебаний электронов твердого тела	Бозе — Эйнштейна
Полярон	Электрон	Кулоновское притяжение электроном положительных ионов и отталкивание отрицательных при движении по ионному кристаллу	Ферми — Дирака
Экситон	—	Кулоновское притяжение электрона и дырки	Бозе — Эйнштейна
Поляритон	Фотон	Силовое взаимодействие переменного электрического поля с положительными и отрицательными ионами (возбуждение их колебаний) при движении фотона по ионному кристаллу	Бозе — Эйнштейна
Магنون	—	Взаимодействие ориентаций магнитных моментов соседних атомов	Бозе — Эйнштейна
Куперовская пара	Два электрона	Притяжение двух электронов за счет обмена виртуальными фононами	Бозе — Эйнштейна

либо превращаются в обычные частицы (например, электроны). У квазичастиц твердого тела импульс может быть определен с точностью до величины, пропорциональной вектору обратной решетки, поэтому для описания их поведения пользуются понятием квазиимпульса.

Плазмоны и экранированные электроны

Вследствие кулоновского отталкивания средняя плотность электронного заряда около данного электрона понижена, т.е. вокруг электрона образуется область распределенного нескомпенсированного положительного заряда. Это приводит к ослаблению, экранированию дальнедействующей составляющей кулоновского поля точечного заряда.

В результате коллективно взаимодействующий электронный газ можно представить как газ слабо взаимодействующих друг с другом, но экранированных зарядов и газ слабо взаимодействующих друг с другом плазмонов. Плазмоны являются бозе-частицами, энергия плазмона $\hbar\omega_{pl}$ определяется плазменной частотой колебаний

$$\omega_{pl} = [e^2 N_e / (m_e \epsilon_0)]^{1/2}, \quad (4.1.1)$$

а импульс $p = \hbar k$ — волновым вектором k .

Экранирование соответствует исключению из фурье-разложения кулоновского потенциала длинноволновых мод $k < k_c$; экранированный потенциал имеет вид

$$U_{\text{экр}} \approx e^2 \exp(-k_c r) / (4\pi\epsilon_0 e |r|) \quad (4.1.2)$$

(рис. 4.1.1). Поэтому каждый экранированный электрон «не чувствует» поля частиц, удаленных более чем на k_c^{-1} .

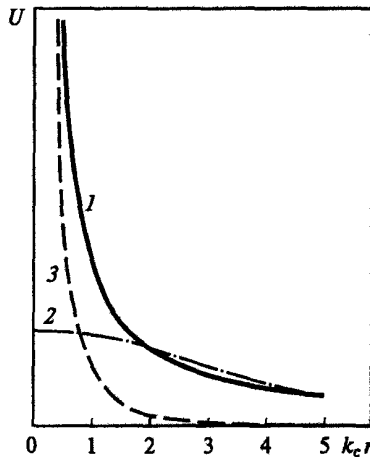


Рис. 4.1.1. Кулоновский потенциал (1), его длинноволновая ($k < k_c$) составляющая (2), экранированный потенциал (3)

Длинноволновые моды колебаний потенциала с $k < k_c$ относятся к динамическим колебаниям электронного газа — плазменным колебаниям, которым соответствуют плазмоны. Значение k_c для вырожденного газа оценивают как $k_c \approx \omega_{pl} / v_F$.

Концентрация квазисвободных электронов N_e в металлах достигает 10^{23} см^{-3} , и ω_{pl} , согласно (4.1.1), составляет 10...30 эВ (табл. 4.1.2). В неметаллах также возможны колебания с участием всех валентных электронов (так, для C, Si, Ge — по четыре на атом). Из-за квантованности плазмоны не могут возбуждаться при нагреве (когда характерные порции энергии теплового возбуждения слишком малы). Возбуждение плазмонов происходит, например, при движении по кристаллу высокоэнергетичных ($\mathcal{E} \geq 10...20$ эВ) электронов, при этом последние теряют порции энергии $\hbar\omega_{pl}$, $2\hbar\omega_{pl}$ и т.п. В отсутствие таких источников возбуждения плазмоны не появляются, однако при этом вместо квазисвободных электронов с кулоновским взаимодействием следует рассматривать электроны с экранированным потенциалом — см. (4.1.2).

Таблица 4.1.2

Энергия плазмонов

Элемент	Be	B	C	Si	Ge	Al	Mg	Cu	Ag	ZnS	MgO
$\hbar\omega_{pl}$, эВ	19	19	22	17	16	15	10	20	23	17	25

В собственных полупроводниках возможны также низкочастотные плазменные колебания с N_e , соответствующей концентрации электронов проводимости, которая гораздо меньше атомной; энергия таких плазмонов составляет порядка 0,01 эВ (инфракрасный диапазон волн). Плазменную частоту в этом случае определяют с учетом диэлектрической проницаемости ϵ :

$$\omega_{pl} = [e^2 N_e / (m^* \epsilon \epsilon_0)]^{1/2}.$$

Анизотропия решетки сказывается на свойствах плазмонов (рис. 4.1.2).

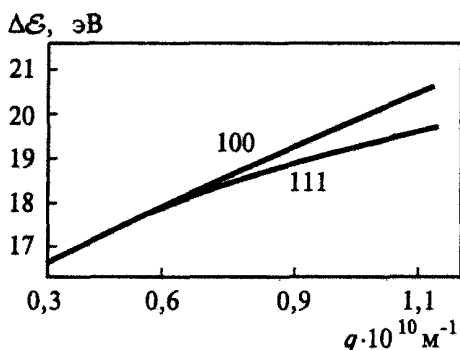


Рис. 4.1.2. Закон дисперсии плазмона в Si в двух направлениях

Поляроны

При движении квазисвободного электрона в ионном кристалле электроны притягивают положительные и отталкивают отрицательные ионы, т.е. вместе с ним по решетке движется область поляризации (рис. 4.1.3), изменяющая динамику электронов и дырок. Деформация решетки приводит к образованию потенциальной ямы, удерживающей электрон (дырку) в области локальной поляризации; следовательно, энергия такой системы квантована, а энергетические уровни находятся в запрещенной зоне ниже дна зоны проводимости. Движущийся заряд вместе с перемещающейся областью поляризации представляет собой квазичастицу — полярон. Особенностью полярона является большая эффективная масса (в сотни раз большая массы электрона), а следовательно, малая подвижность.

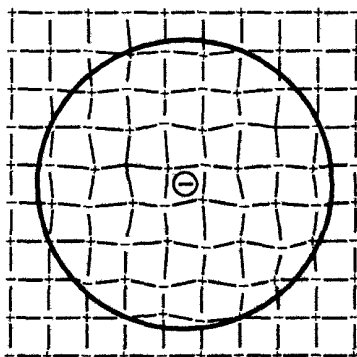


Рис. 4.1.3. Большой полярон

Поскольку энергия полярона меньше энергии свободного электрона в среде, где отсутствует поляризация, в ряде веществ, например в оксидах переходных металлов и полупроводниках с узкой зоной проводимости, электроны проводимости находятся именно в поляронном состоянии. Поляроны, созданные электроном и дыркой, могут объединяться в систему из двух связанных поляронов — «поляронный» экситон. Поскольку искажение (деформация) решетки связано с движением фононов, считают, что электрон окружен облаком виртуальных оптических фононов, которые вместе с электроном образуют квазичастицу — полярон. Эта квазичастица характеризуется импульсом $\hbar\mathbf{k}$. Дисперсионное соотношение для большого полярона (т.е. с размером поляризованного облака, существенно большим, чем порядок решетки) в приближении непрерывной среды при малых k имеет вид

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = -\alpha\hbar\omega_L + \hbar^2\mathbf{k}^2/(2m_{pol}), \quad (4.1.3)$$

где ω_L — частота продольных оптических колебаний при $k = 0$; m_{pol} — масса полярона; постоянная α , равная удвоенному среднему числу вир-

туальных фононов, имеет вид

$$\alpha = [e^2 / (8\pi\epsilon_0 \hbar \omega_L)] \sqrt{2m^* \omega_L / \hbar} [1/\epsilon(\infty) - 1/\epsilon(0)];$$

здесь $\epsilon(0)$, $\epsilon(\infty)$ — диэлектрическая проницаемость кристалла при низкочастотном и высокочастотном пределах (табл. 4.1.3); m^* — эффективная масса.

Таблица 4.1.3

Значения $\epsilon(0)$ и $\epsilon(\infty)$ для различных кристаллов

Кристалл	a , нм	$\epsilon(0)$	$\epsilon(\infty)$
NaCl	5,63	5,6	2,2
KCl	6,28	4,7	2,1
Cu ₂ O	2,46	10,5	4,0
AgCl	5,55	12,3	4,0

Размер полярона при $\alpha < 1$

$$r_p = \sqrt{\hbar / (2m_{pol} \omega_L)}$$

составляет (10...100) a .

При $\alpha > 1$ формула (4.1.3) неприменима и

$$m_{pol} = m^* (1 + \alpha/6),$$

а радиус r_p уменьшается пропорционально $1/\alpha$. При $\alpha \gg 1$ полярон мал, т.е. $r_p \leq a$, и $m_{pol} \gg m^*$. Предельно тяжелым поляроном является неподвижный локализованный электрон с $m_{pol} \rightarrow \infty$. Электрон в малом поляроне создает себе в результате поляризации потенциальную яму глубиной

$$\mathcal{E}' = \alpha^2 \hbar \omega_L / 4.$$

Экситоны

Под экситоном понимают электрически нейтральное элементарное возбуждение в кристалле, обусловленное появлением пары связанных друг с другом электрона и дырки. Если энергия возбуждения электрона валентной зоны меньше ширины запрещенной зоны, то он не сможет перейти в зону проводимости, однако электрон способен удалиться от атома, оставаясь связанным силами притяжения с образовавшейся дыркой. Связанная пара электрон — дырка может перемещаться вдоль кристалла, но, будучи электрически нейтральной, не создает тока. В то же время такая пара, как и любая квазичастица, обладает энергией и квазиимпульсом. Движение экситонов вызывает перенос энергии в решетке.

Энергия экситона квантована и характеризуется набором дискретных квантовых чисел, энергетические уровни располагаются в запрещенной зоне, причем они не являются локальными, поскольку экситонное состояние соответствует возбуждению всего кристалла. Увеличение энергии экситона сопровождается переходом на более высокие энергетические уровни, и при достаточной энергии электронно-дырочная пара разрывается с образованием свободных электрона в зоне проводимости и дырки в валентной зоне.

При образовании экситонного состояния существенную роль играет величина энергии связи между электроном и дыркой. Выделяют две различные модели, соответствующие предельным случаям. Экситон характеризуется волновым вектором \mathbf{k} , соответствующим движению экситона как целого, и расстоянием между электроном и дыркой β ; экситоны подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна, образуя бозе-конденсат, экситонные молекулы, электрон-дырочные капли.

Экситон с удаленными друг от друга частицами $\beta \gg a$ — *экситон Ваннье* — рассматривается как два заряда, находящихся в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ и взаимодействующих по кулоновскому закону, т.е. как водородоподобный атом, но с малой массой ядра (сравнимой с массой электрона) и с уменьшенными в ϵ^2 раз силами притяжения. Энергия экситона Ваннье

$$\mathcal{E} = \Delta\mathcal{E}_g - \mu\epsilon^4 / (32\pi^2\epsilon_0\epsilon^2\hbar^2n^2) + \hbar^2\mathbf{k}^2 / [2(m_e^* + m_h^*)]; \quad (4.1.4)$$

здесь первый член — ширина запрещенной зоны, второй — энергия связи, третий — кинетическая энергия движения экситона; μ — приведенная масса, $\mu^{-1} = (m_e^*)^{-1} + (m_h^*)^{-1}$; $n = 1, 2, 3, \dots$ — квантовое число, характеризующее энергетический уровень экситона (рис. 4.1.4). Радиус экситона с квантовым числом n выражается формулой

$$R_n = n^2 \mathcal{E} m_e a_0 / \mu,$$

где a_0 — боровский радиус.

Другой предельный случай, когда электрон и дырка движутся в пределах одной элементарной ячейки кристалла, соответствует *экситону Френкеля*. В этом случае анализ проводят в терминах возбужденных состояний отдельных атомов. Важная общая черта у экситонов Френкеля и Ваннье заключается в том, что энергия возбуждения может последовательно передаваться по решетке, т.е. экситоны движутся, и их энергия выражается формулой типа (4.1.4) (движение заключается не в перемещении зарядов, а в передаче возбуждения вдоль решетки).

В процессе хаотического перемещения по кристаллу экситон может взаимодействовать с другими квазичастицами или дефектами структуры. При этом изменяются его энергия и квазиимпульс. Экситонное состояние при столкновениях может быть разрушено.

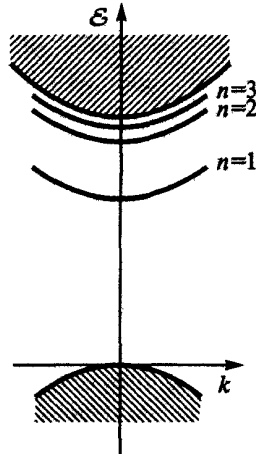


Рис. 4.1.4. Энергетические уровни экситона Ванье

В результате либо образуются свободный электрон и дырка, либо испускается фотон, а избыточная энергия передается решетке.

Среднее время жизни экситона составляет $10^{-8} \dots 10^{-2}$ с. Движущийся экситон может также быть захвачен одним из узлов или дефектов решетки и локализоваться в их области. Возможно объединение экситонов в комплексы с образованием экситонных молекул или ионов.

Экситонные уровни заметно влияют на спектр поглощения, а также на процессы, связанные с переносом энергии возбуждения в кристалле.

Поляритоны

Электромагнитные колебания (фотоны) взаимодействуют с тангенциальными волнами поляризации — тангенциальными (поперечными) оптическими фононами (при поляризации ионной компоненты) и экситонами (для электронной компоненты), такое взаимодействие заключается во взаимном превращении фотонов и квантов поляризации (т.е. фононов или экситонов, рис. 4.1.5).

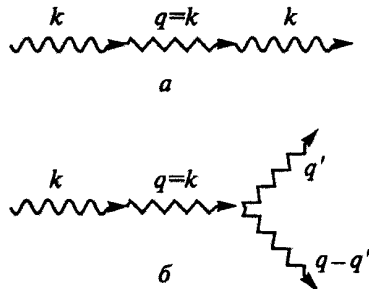


Рис. 4.1.5. Фонон-поляритон (а) и его распад (б)

Дисперсия квантов поляризации невелика, т.е. их дисперсионные зависимости вида $\omega \approx \omega_0 = \text{const}$ (почти горизонтальные) пересекаются с линейно растущей зависимостью для фотонов $\omega = ck$ (рис. 4.1.6), причем пересечение происходит при малых значениях k . В окрестности точки пересечения взаимодействие между этими квазичастицами столь велико, что ни одну из них уже нельзя рассматривать как маловозмущенную, т.е. имеет место единый колебательный процесс, в котором участвуют и вещество, и электромагнитное поле. Он характеризуется квазичастицами — поляритами, являющимися бозонами.

Для экситон-поляритонов в приближении сплошной среды дисперсионное соотношение определяется уравнением вида (см. рис. 4.1.6)

$$\mathcal{E}^4 - \mathcal{E}^2(\mathcal{E}_1^2 - \mathcal{E}_2^2) + \mathcal{E}_1^2\mathcal{E}_2^2 + 4\mathcal{E}_1\mathcal{E}_2\mathcal{E}_3^2 = 0,$$

где $\mathcal{E}_1 = \hbar ck$; $\mathcal{E}_2 = \hbar\omega_{pl}\sqrt{1 + \chi_e/\omega_{pl}^2}$; $\mathcal{E}_3 = i\sqrt{\chi_e ck\hbar^2/(4\omega_{pl}\sqrt{1 + \chi_e/\omega_{pl}^2})}$; здесь χ_e — диэлектрическая восприимчивость. При больших значениях k ветви соответствуют чисто фотонной ($\omega = ck$) и чисто экситонной ($\omega = \omega_{pl}$) зависимостям. При малых k первая стремится к постоянному значению $\omega = \omega_{pl}\sqrt{1 + \chi_e/\omega_0^2}$, а вторая — к началу координат, причем угол наклона меньше скорости света в $\sqrt{\epsilon(\infty)}$ раз. Для фотон-поляритонов дисперсионное соотношение имеет вид

$$\omega^4 - \omega^2[\omega_L^2 + c^2k^2/\epsilon(\infty)] + \omega_T^2 c^2k^2/\epsilon(\infty) = 0,$$

где ω_L , ω_T — частоты продольных и поперечных фононов при $k = 0$ (рис. 4.1.7). Верхняя ветвь при $k \rightarrow 0$ стремится к $\omega = \omega_L$, а при $k \rightarrow \infty$ приближается к линейной зависимости от k , однако скорость распространения таких поляритонов в $\sqrt{\epsilon(\infty)}$ раз меньше скорости света. Нижняя ветвь имеет наклон $c/\sqrt{\epsilon(0)}$ и затем стремится к $\omega = \omega_T$.

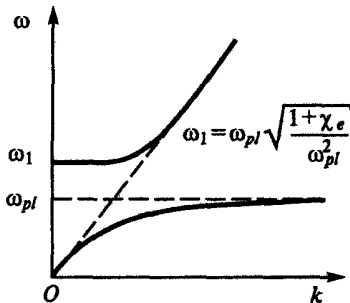


Рис. 4.1.6. Окрестности пересечения двух дисперсионных кривых ($\omega = ck$ — для фотонов и $\omega = \omega_{pl}$ — для экситон-поляритонов)

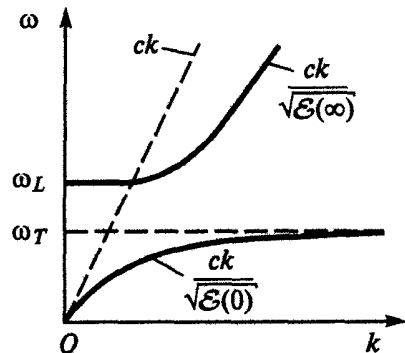


Рис. 4.1.7. Дисперсионные кривые для фотон-поляритона

Магноны

Атомы твердого тела могут обладать магнитным моментом, связанным в основном со спинами s электронов, причем при низких температурах в кристаллах эти магнитные моменты упорядочены. Существует сильное влияние T на магнитную структуру ферромагнетиков: с ростом T начинает нарушаться строгая упорядоченность магнитных моментов.

Слабые нарушения упорядоченности расположения спинов, происходящие в результате возбуждения твердого тела, распространяются в виде спиновых волн (рис. 4.1.8). Ситуация сходна с тепловыми колебаниями, когда вследствие взаимодействия соседних элементарных ячеек энергия взаимодействия распространяется по кристаллу. Спиновые волны также квантуются, соответствующая квазичастица — магнон; при малых плотностях магнонов их рассматривают как бозе-частицы с квазиимпульсом $\hbar\mathbf{k}$. Закон дисперсии для одноатомного кубического кристалла ферромагнетика имеет вид

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = sIv(1 - \cos ka) + \beta, \quad (4.1.5)$$

где I — обменный интеграл, $I \approx k_B T_C$; v — число ближайших соседей.

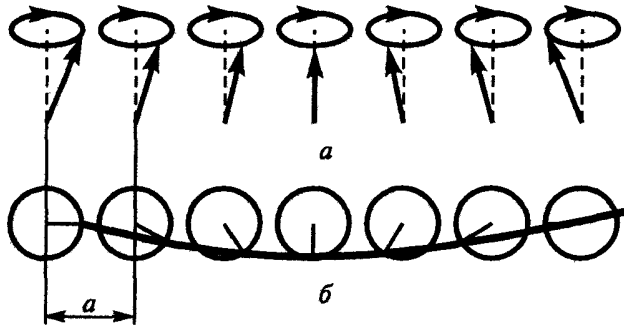


Рис. 4.1.8. Спиновая волна в одномерной цепочке: a — пространственное представление; b — вид сверху

При $ka \ll 1$ из (4.1.5) следует

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / (2m^*),$$

где

$$m^* = \hbar^2 / (vsIa^2)$$

— эффективная масса магнона, при $v = 6$, $s = 1/2$, $a = 10^{-8}$ см

$$m^* \approx 10^4 m_e / T_C$$

(T_C — в кюри). С повышением температуры количество магнонов возрастает пропорционально $T^{3/2}$, поэтому намагниченность насыщения M_s спадает (закон трех вторых Блоха):

$$M_s(T)/M_s(T=0) = 1 - A(T/T_c)^{3/2},$$

где A — константа, зависящая от типа вещества.

На переориентацию спиновых моментов затрачивается энергия, следовательно, магны увеличивают теплоемкость ферромагнетика. Особенно заметен их вклад при низких температурах, где фононная теплоемкость, пропорциональная T^3 , быстро убывает.

В кристаллах с многоатомным базисом кроме акустической ветви (4.1.5) имеются еще и оптические.

Куперовские пары

При низких температурах $T < T_s$ (где $T_s \approx 0,1 \Theta_D$ — критическая температура*) в веществах с сильным электрон-фононным взаимодействием акт рассеяния электрона на неоднородности решетки вызывает локальное смещение ионов решетки полем электрона и появление нормального колебания в решетке, т.е. фонона, который распространяется по кристаллу и может быть поглощен вторым электроном. Между электронами, обменивающимися фононами, возникают силы притяжения, превышающие кулоновские силы отталкивания и приводящие к объединению электронов в пары (куперовские пары), причем энергия пары связанных электронов меньше энергии свободных электронов на величину энергии связи.

Наибольшую вероятность объединения в пары имеют электроны, импульсы и спины которых равны и антипараллельны, а энергии близки к \mathcal{E}_F . Образуются как бы молекулы из двух электронов, обладающие равными нулю импульсом и спином, т.е. куперовские пары являются бозонами и собираются (конденсируются) в упорядоченный, связанный коллектив на одном энергетическом уровне, лежащем ниже уровня Ферми на величину Δ .

Пространственная протяженность волновой функции одной пары электронов имеет порядок длины когерентности ξ (в чистых сверхпроводниках $\xi \sim 10^{-6}$ м, а при наличии примесей уменьшается пропорционально $l_e^{1/2}$, где l_e — длина свободного пробега). В то же время среднее расстояние между парами составляет порядка 10^{-8} м, т.е. волновые функции электронов перекрываются, и пары не изолированы друг от друга, а упорядочены. Силы взаимодействия между коллективными куперовскими парами приводят к появлению в спектре плотности состояний электронов энергетической щели шириной 2Δ (рис. 4.1.9), причем значение 2Δ гораздо больше энергии связи одной пары (при $T = 0$ К, $2\Delta(0) = 3,52k_B T_s$). Поэтому пара электронов, движущихся в кристалле, не может возбудиться, т.е. получить энергию от решетки.

* Критические температуры T_s изотопов элементов, переходящих в сверхпроводящее состояние, связаны с массами изотопов M_{ai} соотношением $T_s(M_{ai})^{1/2} = \text{const}$ (изотопический эффект).

Таблица 4.1.4

Свойства кристаллов простых веществ

H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Gc	As	Se	Br	Kr	He
3.75	3.57	3.491	2.27	—	3.567	5.66	—	—	4.46	4.05	3.21	5.225	5.58	3.31	2.95	3.03	2.88	—	2.87	2.51	3.52	3.61	2.66	—	5.658	—	—	—	5.64	
0.088	0.205	0.542	1.82	2.47	3.516	1.03	—	—	1.51	2.70	1.74	0.91	1.53	2.99	4.51	6.09	7.19	7.47	7.87	8.91	8.93	7.13	5.91	5.32	5.77	4.81	4.05	3.09		
4.48	—	1.65	3.33	5.81	7.36	—	—	—	0.02	3.34	1.53	0.941	1.825	3.93	4.885	5.30	4.10	2.98	4.29	4.387	4.435	3.50	1.35	3.87	3.0	2.13	1.22	0.116		
—	—	344	1440	—	2230	—	—	—	75	428	400	91	2.30	360	420	380	630	410	470	445	450	343	327	320	374	282	90	—	72	
—	—	1.07	3.08	—	—	—	—	—	—	3.65	2.33	1.39	2.78	0.21	0.23	0.50	0.78	0.072	1.02	1.72	1.43	5.88	1.69	0.67	—	—	—	—	—	

Постоянная решетки $a \times 10^{-10}$, м
 Плотность, г/см³
 Энергия связи элементов, эВ/атом
 Температура Дебая Θ , К
 Электропроводность, $\times 10^5$, Ом⁻¹ · см⁻¹

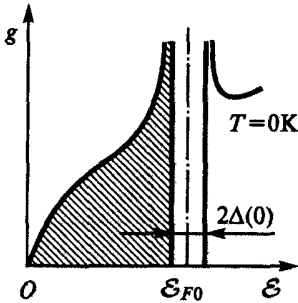


Рис. 4.1.9. Диаграмма распределения по энергиям плотности состояний электронов в сверхпроводнике

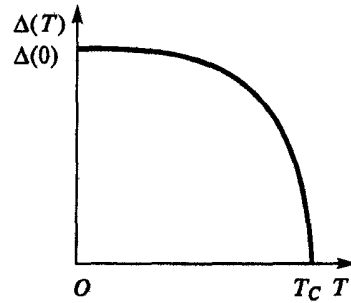


Рис. 4.1.10. Зависимость величины энергетической щели Δ от температуры

Иными словами, пары электронов не рассеиваются решеткой (пока порция энергии не достигает 2Δ); их полный импульс не меняется и равен нулю.

Наряду со связанными в куперовские пары электронами в кристалле при $0 < T < T_c$ имеется некоторое количество несвязанных, квазисвободных электронов на уровнях выше запрещенной зоны — обычных электронов проводимости. Распределение Ферми записывают для них в виде

$$f(\mathcal{E}) = [\exp(\mathcal{E}'/(k_B T)) + 1]^{-1},$$

где $\mathcal{E}' = (\mathcal{E}^2 + \Delta^2)^{1/2}$; \mathcal{E} — энергия, отсчитываемая от уровня Ферми. Поскольку $\Delta > k_B T$, величина $f(\mathcal{E})$ мала, и, следовательно, мала концентрация несвязанных электронов.

При $T = 0$ ширина энергетической щели $2\Delta(0) = 3,52 k_B T_c$. С ростом температуры кристалла усиливаются колебательные движения атомов, появляются фононы с энергиями, способными разрушить пары и уменьшить упорядоченность системы электронов. Одновременно затрудняется распространение фононов между электронами пары. Все это приводит к уменьшению ширины щели, и при $T = T_c$ величина $\Delta(T)$ обращается в нуль (рис. 4.1.10). Одновременно разрушаются упорядоченные куперовские пары, и электронный газ переходит в обычное состояние.

Вещества с высокой электропроводностью при высоких температурах характеризуются слабым электрон-фононным взаимодействием, поэтому у них не образуются куперовские пары и не возникает сверхпроводимость.

Некоторые свойства кристаллов представлены в табл. 4.1.4.

- Введение квазичастиц — прием, позволяющий описывать коллективные возбуждения многих взаимодействующих частиц тела как движение свободных квазичастиц, а изменение возбужденного состояния кристалла — как их столкновения.

Введение квазичастицы исключает из рассмотрения какой-либо тип коллективного взаимодействия, причем свойства этого взаимодействия учитываются в дисперсионном соотношении.

4.2. Закономерности взаимодействия квазичастиц

Кинетика процессов в твердом теле может быть представлена в виде движения и столкновения квазичастиц. Приведены количественные оценки и проанализированы тенденции изменения частот, длин пробегов и сечений рассеяния для основных типов соударений, влияющих на транспортные, оптические и другие свойства твердых тел. В начале рассмотрены процессы упругого и неупругого рассеяния потоков электронов, затем фононов и, наконец, поглощения и рассеяния фотонов.

Количественно рассеяние квазичастиц описывается в тех же терминах, что и рассеяние частиц в газе или плазме (сечение Σ , длина свободного пробега l , частота столкновений $\nu = 1/\tau$).

Понятие сечения для описания взаимодействия двух волн требует пояснения. Рассмотрим элемент объема среды, в котором содержится N рассеивающих центров (рис. 4.2.1). В этом объеме через поперечное сечение A проходит поток частиц, или волна, с интенсивностью I_0 . После прохождения N рассеивающих центров интенсивность потока становится равной I_1 . Таким образом, потери на рассеяние $I_s = I_0 - I_1$. Значение I_s определяют с помощью вероятности рассеяния: $I_s/I_0 = (I_0 - I_1)/I_0 = N\Sigma/A$. Соотношения между Σ , l , ν , τ такие же, как и в газовой плазме для рассеяния частиц α на частицах β .

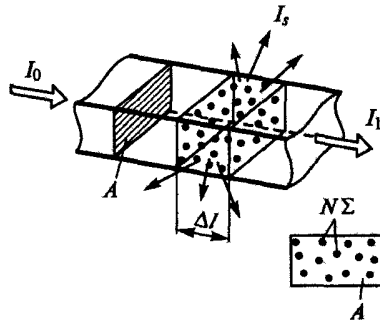


Рис. 4.2.1. Сечение и вероятность рассеяния

Если имеются рассеиватели различных типов (например, β и γ), то (при отсутствии взаимодействия между процессами рассеяния) суммарная частота столкновений определяется суммой частот ($\nu_{\alpha(\beta+\gamma)} = \nu_{\alpha\beta} + \nu_{\alpha\gamma}$), а полное сечение рассеяния Σ объема V является суммой отдельных сечений Σ_v : $\Sigma_{\text{полн}} = \sum \Sigma_v$. (Для рассеяния квазисвободных электронов при прохождении электрического тока подобное соотношение известно как *правило Матиссена*.)

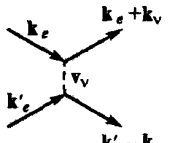
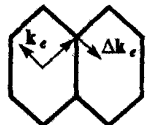
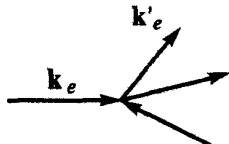
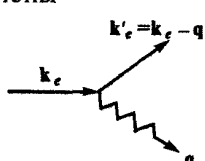
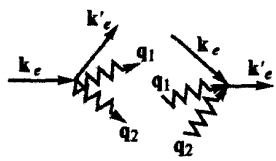
Описание процессов рассеяния как правило требует проведения сложных квантово-механических вычислений.

Рассеяние электронов

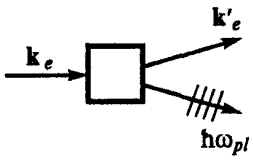
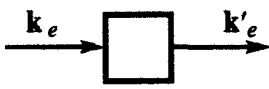
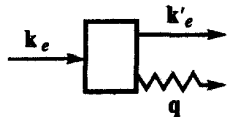
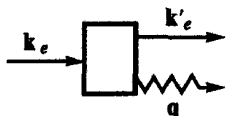
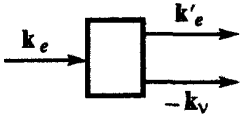
Основные процессы рассеяния электронов, обсуждаемые ниже, представлены в табл. 4.2.1.

Таблица 4.2.1

Основные процессы рассеяния электронов

Рассеиватели	Тип рассеяния	Влияние
<p>Квазисвободные электроны</p> 	Нормальное рассеяние	Воздействует на релаксацию функции распределения к стационарной (не влияет на перенос теплоты и заряда)
 <p>$k'_e + \Delta k_e + G$</p>	Рассеяние с перебросом	Влияет на перенос теплоты и заряда
<p>Электроны внутренних оболочек</p> 	Рождение электрон-дырочных пар, ионизация внутренних оболочек	Влияет на торможение быстрых электронов
<p>Фононы</p> 	Однофононное рассеяние	Определяет (почти) упругое рассеяние при температурах $T \geq \Theta_D$ электропроводность металлов и диэлектриков
	Двухфононное рассеяние	Значительно менее эффективно, чем однофононное

Окончание табл. 4.2.1

Рассеиватели	Тип рассеяния	Влияние
Плазмоны по валентным и внутренним оболочкам 	Рождение плазмонов	Влияет на торможение быстрых электронов
Магноны	—	Существенно влияет на электропроводность и теплопроводность переходных металлов при температурах $T \geq T_C$
Дислокации	—	Влияет на электропроводность, теплопроводность металлов при низких температурах
Точечные дефекты	Рассеяние на заряженных дефектах	Влияет на электропроводность легированных полупроводников (в меньшей мере на электро- и теплопроводность металлов при $T \ll \Theta_D$)
	Рассеяние на нейтральных дефектах	Сечение рассеяния медленных электронов значительно меньше, чем у заряженных дефектов
	Рассеяние на дефектах с магнитным моментом	Влияет на рассеяние медленных электронов в металлах и полупроводниках с примесями переходных металлов при низких температурах
Ионы решетки	Рассеяние на частично экранированном заряде ядра, с рождением фонона	Влияет на торможение быстрых электронов; сечение рассеяния не мало лишь для высокоэнергетических электронов; тепловые электроны не рассеиваются ионами правильной решетки
		
	Рассеяние на поле ядра с рождением фотона	Влияет на торможение быстрых (релятивистских) электронов

Электрон-электронные столкновения. Нормальные процессы

В невырожденном электронном газе твердого тела (в полупроводниках) электроны взаимодействуют друг с другом как кулоновские заряды в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ , т.е. сечение взаимодействия считают Резерфордским с точностью до ϵ .

Качественно иная ситуация складывается в вырожденной плазме, где запрещены переходы на занятые состояния с энергией, меньшей $\mathcal{E}_F - k_B T$.

Выражение для вероятности рассеяния имеет вид

$$W = \alpha (k_B T)^2 / (\mathcal{E}_F \hbar), \quad \alpha \approx 1,$$

сечение

$$\Sigma = W / (v_e n_e) = \alpha (k_B T)^2 \sqrt{m_e} / (\mathcal{E}_F \hbar \sqrt{2\mathcal{E}_F} n_e),$$

где n_e — концентрация валентных электронов. Усиление рассеяния при удалении энергии электрона от уровня \mathcal{E}_F объясняется ростом фазового объема слоя, где расположены состояния, которые могут участвовать в рассеянии. Нормальные электрон-электронные столкновения влияют в основном на скорость релаксации функции распределения электронов к равновесной, фермиевской. При них от электрона к электрону передаются и энергия, и импульс, а потому такие процессы никак не влияют на перенос энергии и заряда при условиях, близких к равновесным.

Электрон-электронные рассеяния с перебросом

При рассмотренных выше нормальных процессах и начальное, и конечное состояния лежат в одной зоне Бриллюэна; в другом случае — при переходах между точками, находящимися в соседних зонах Бриллюэна (в представлении повторяющихся зон), в представлении приведенных зон происходят внезапные скачки с одного края зоны Бриллюэна на другой — процессы переброса Пайерлса, такие же, как при фон-фонном рассеянии (см. разд. 1.3). Тогда вместо закона сохранения импульса имеем

$$\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}'_1 + \mathbf{p}'_2 + \hbar \mathbf{G},$$

где \mathbf{G} — вектор трансляции обратной решетки. Чтобы переходы имели значительную вероятность, и исходные, и конечные состояния электронов должны быть близки к поверхности Ферми (тогда малы изменения энергии при переходах). Отсюда с помощью простейших геометрических построений легко заключить, что для того, чтобы импульс хотя бы одного электрона мог после рассеяния «достичь» поверхности Ферми в соседней зоне Бриллюэна, в представлении повторяющихся зон необходимо, чтобы поверхности Ферми в соседних зонах находились близко друг

от друга, на расстоянии, не большем $|G|/4$. Это условие выполняется для всех известных кристаллов. В результате электрон-электронные переходы с перебросом возможны практически во всех случаях, и электрон-электронное рассеяние вносит вклад в электро- и теплосопротивление.

Электрон-электронное рассеяние быстрых электронов

Эти процессы при $\mathcal{E}_e \gg \mathcal{E}_F$ происходят главным образом упруго и в многочисленных малоугловых рассеяниях: время «диффузии» в \mathbf{k} -пространстве распределения быстрых электронов, имевших вначале импульс $\hbar\mathbf{k}_0$, в нормальном к \mathbf{k}_0 направлении (т.е. по изоэнергетической сфере, рис. 4.2.2.),

$$\tau_{\perp} = \tau_{ee}/2$$

намного меньше времени диффузии в продольном направлении (т.е. с изменением энергии):

$$\tau_{\parallel} \approx \mathcal{E}_e/(k_B T) \tau_{ee} \gg \tau_{ee}.$$

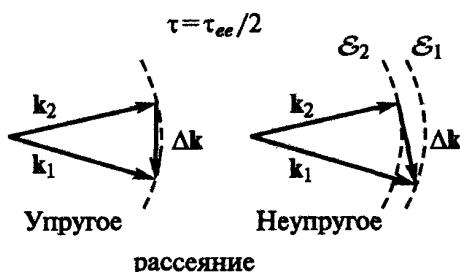


Рис. 4.2.2. Волновой вектор первичной (\mathbf{k}_1) и вторичной (\mathbf{k}_2) волн при упругом и неупругом рассеянии

Соответствующие сечения:

$$\begin{aligned} \Sigma_{\perp} &= 2/(\tau_{ee} v_e n_e) = 2/(\tau_{ee} n_e \sqrt{2\mathcal{E}_e/m_e}), \\ \Sigma_{\parallel} &= k_B T/(\tau_{ee} \mathcal{E}_e n_e \sqrt{2\mathcal{E}_e/m_e}). \end{aligned} \quad (4.2.1)$$

Здесь τ_{ee} — элементарное время рассеяния:

$$1/\tau_{ee} = \Lambda \sqrt{2} \pi n_e e^4 \mathcal{E}_e^{-3/2} / [\epsilon^2 (m^*)^{-1/2}] = 8\pi \Lambda \mathcal{E}_B n_e k^{-3} / \hbar,$$

где боровская энергия $\mathcal{E}_B = m^* e^4 / (\hbar^2 \epsilon^2)$; ϵ — диэлектрическая проницаемость; Λ — кулоновский логарифм, $\Lambda = \ln(k/k^*)$; в больцмановском газе (полупроводники)

$$k^* = \max(k_T, r_D^{-1}),$$

в вырожденном газе (металлы)

$$k^* = \max(k_F, r_{TF}^{-1});$$

здесь k_T — волновое число, соответствующее $k_B T$; r_D, r_{TF} — радиусы экранирования заряда в невырожденном и вырожденном газе соответственно. Слабо меняющаяся функция Λ , т.е. рассеяние быстрых электронов на электронах вещества, определяется концентрацией n_e и слабо зависит от степени вырождения.

Электрон-плазмонное взаимодействие

Для возбуждения плазмона необходимы энергии порядка десятка электронвольт и локальная флуктуация плотности заряда. Эти условия выполняются при прохождении через твердое тело высокоэнергетичного электрона, возбуждающего один или несколько плазмонов. Сохранение энергии при этом акте приводит к тому, что энергия быстрого электрона теряется дискретными порциями, равными энергиям плазмонов $\hbar\omega_{pl}$.

Рассеяние электронов на ионах решетки

Этот процесс имеет заметные сечения при энергиях 0,01...1 МэВ: медленные электроны, как отмечалось, не рассеиваются правильной решеткой. Сечения рассчитывают в приближении одного рассеивающего центра, т.е. задача аналогична рассеянию электрона на ионе в газовой плазме; поскольку для искривления траектории высокоэнергетичных электронов необходимы сильные поля, которые есть лишь вблизи ядер, поля рассеивающих центров можно считать кулоновскими с зарядами, равными зарядам ядер, а сечения взаимодействия вычислять по формуле Резерфорда, определяющей сечения рассеяния заряженных частиц в газовой плазме. Более точные теории учитывают частичное экранирование поля ядер внутренними электронами. В результате рассеяния на ионе электрон почти не теряет энергию, но может значительно изменить направление движения. В терминах квазичастиц при рассеянии рождается фонon с относительно небольшой энергией, но большим квазиимпульсом, этот процесс влияет на траекторию быстрых электронов в твердом теле (см. разд. 5.4).

Рассеяние электронов с рождением фотона

При рассеянии электрон испытывает ускорение, что вызывает излучение электромагнитных волн. Особенно велика вероятность передачи энергии фотону при торможении релятивистских электронов. Такой процесс потери энергии при энергиях $\mathcal{E}_e \geq 10$ МэВ определяет тормозную способность (см. разд. 5.4).

Рассеяние электронов на фононах

Достаточно сложный квантово-механический процесс рассеяния электронов на коротковолновых фононах можно грубо представить как взаимодействие с атомами, вышедшими из «строга» периодической решетки и поэтому представляющими собой центры рассеяния.

В качестве простейшей модели рассмотрим для сечения рассеяния величину, выражающую квадрат амплитуды колебаний идеальных узлов решетки $\Sigma = (\Delta a)^2 = \delta^2$.

Для оценки δ^2 используем модель Эйнштейна: заменим сложный фононный спектр набором осцилляторов, плотность которых равна плотности атомов n_a , причем все осцилляторы имеют одну и ту же собственную частоту.

Степень теплового возбуждения осцилляторов описывается *функцией Планка — Бозе — Эйнштейна*:

$$\mathcal{E}_{ph} \approx \hbar\omega_E / \{\exp[\hbar\omega_E / (k_B T)] - 1\}.$$

Если не ограничиваться оптическими фононами, то в этом приближении можно рассматривать только предел высоких температур, $T \gg \Theta_D$:

$$\mathcal{E}_{ph} \approx \hbar\omega_E / [1 + \hbar\omega_E / (k_B T)] = k_B T.$$

Гармонический осциллятор совершает колебания с амплитудой δ

$$\mathcal{E}_{ph} = M\omega_E^2 \delta^2.$$

Отсюда при $T \gg \Theta_E$

$$\delta^2 = k_B T / (M\omega_E^2) = k_B T \hbar^2 / (Mk_B^2 \Theta_E^2).$$

Сечение рассеяния и длина свободного пробега

$$\Sigma = \hbar^2 T / (Mk_B \Theta_E^2), \quad l = Mk_B \Theta_E^2 / (\hbar^2 n_a T).$$

Напомним, что при таких температурах число фононов с ростом T линейно увеличивается при постоянном спектре, т.е. сечение Σ пропорционально числу фононов. Это согласуется с представлениями о столкновениях свободных частиц. Для обратного времени столкновений получают:

в полупроводнике

$$1/\tau = \hbar^2 n_a T / (Mk_B \Theta_E^2) \sqrt{3k_B T/m} \sim T^{3/2},$$

в металле

$$1/\tau = v_F \hbar^2 T n_a / (Mk_B \Theta_E^2) \sim T.$$

При низких температурах требуется учет изменения спектра фононов: в этом случае поглощаются и испускаются лишь фононы с малым модулем q , так что при каждом акте рассеяния к импульсу электрона может добавляться лишь небольшой импульс фонона, и рассеяние проис-

ходит на малые углы (рис. 4.2.3). Чем ниже температура, тем меньше q и возможные углы отклонения электронов. Тогда обратная длина пробега электронов по отношению к рассеянию на фононах выражается формулой вида

$$1/l_i = N\Sigma_a [\hbar^2 k_D^2 k_B T / (Mk_B^2 \Theta_D^2)] (T/\Theta_D)^4 \int_0^{\Theta_D/T} 4y^4 dy / (e^y - 1),$$

где Σ_a — среднее по углам рассеяния сечение рассеяния электрона одним атомом; переменная интегрирования $y = k_B \Theta_D / (k_B T)$, $k_B \Theta_D / (k_B T) = \hbar q v_s / (k_B T)$; $\hbar q$ — импульс фонона; $\hbar k_D$ — дебаевский импульс, $\hbar k_D v_s = k_B \Theta$, N — концентрация атомов; Σ_a — полное сечение рассеяния электрона изолированным атомом. При $T \geq \Theta_D$ интеграл стремится к $(\Theta_D/T)^4$, и в результате

$$1/l_i = N\Sigma_a \hbar^2 k_D^2 k_B T / (Mk_B^2 \Theta_D^2).$$

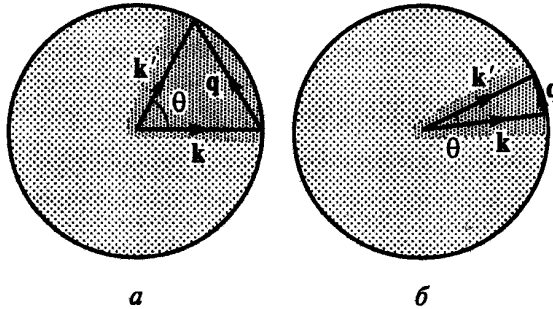


Рис. 4.2.3. Электрон-фононные нормальные процессы: *a* — при высоких температурах; *b* — при низких температурах

С учетом формулы Линдемана (см. разд. 1.3) длина свободного пробега

$$l_i \approx 50aT_m/T,$$

или сечение

$$\Sigma = T / (50T_m N_{ph}),$$

где длина a определена так, что a^3 — объем элементарной ячейки; T_m — температура плавления. При $T \ll \Theta_D$ интеграл стремится к постоянной (равной 124,4), а сопротивление оказывается пропорциональным T^5 . Эта сильная температурная зависимость представляет собой характерный квантовый эффект, подобный дебаевскому закону пропорциональности T^3 для теплоемкости. Здесь N_{ph} — число фононов в дебаевском спектре. Соответствующее сечение

$$\Sigma = (N/N_{ph}) \Sigma_a 124,4 \hbar^2 k_D^2 T^5 / (Mk_B \Theta_D^6).$$

Эти зависимости являются приближенными. Среди источников по-

грешности следует отметить влияние процессов переброса, анизотропию кристалла, неучтенную зависимость сечения рассеяния от угла рассеяния, недебаевский спектр фононов.

Двухфононное рассеяние электронов

Это процессы трех типов: испускание при рассеянии электрона двух фононов; поглощение двух фононов с передачей энергии электрону; рассеяние фонона на электроны, т.е. поглощение одного фонона и испускание другого.

Сечения двухфононных процессов Σ_2 меньше, чем сечения однофононных Σ_1 ; при оценках можно считать, что

$$(1/\tau_2)(1/\tau_1) \approx (m_e/M_a)^{1/2} \ll 1.$$

Двухфононные процессы могут играть роль, лишь если по каким-либо причинам (законы сохранения, квантово-механические правила отбора) запрещены однофононные процессы.

Рассеяние электронов на ионизованных дефектах

Примесные атомы, как правило, имеют заряд, отличающийся от заряда атомов решетки; причиной может быть другая электроотрицательность и (или) валентность атома примеси. Для количественного описания используют аналогию с резерфордским рассеянием.

Сечение определяется кулоновским рассеянием, как и при столкновении заряженных частиц в газовой плазме; в невырожденном электронном газе (полупроводники) неплохое приближение дает «плазменная» формула вида

$$\Sigma_i = \pi a_0^2 \frac{2Ry^2}{\epsilon^2 \mathcal{E}_k^2} \ln(1/\gamma + 1), \quad (4.2.2)$$

$$\gamma = C^2/r_a^2, \quad C = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon \mathcal{E}_k};$$

здесь r_a — среднее межионное расстояние; \mathcal{E}_k — начальная кинетическая энергия электрона. Некоторые отличия связаны с возможным вырождением электронного газа, дебаевским экранированием (см. разд. 4.1) и с поляризацией среды (описываемой в терминах диэлектрической проницаемости). В результате можно получить обратное время пробега в виде

$$1/\tau = n_i A [\ln(1 + B) - B/(1 + B)].$$

Соответствующие сечения для полупроводников

$$\Sigma = A \sqrt{m^*} / (2\mathcal{E}) [\ln(1 + B) - B/(1 + B)],$$

для металлов

$$\Sigma = A\sqrt{m^*}/(2\mathcal{E}_F)[\ln(1+B) - B/(1+B)].$$

Параметры A и B различны для случаев вырожденного и невырожденного газа, так как различны l . Для полупроводников

$$A = e^4 z_*^2 / (16\pi\sqrt{2m^*} \epsilon^2 \epsilon_0^2 \mathcal{E}^{3/2}),$$

$$B = 8m^* \epsilon \epsilon_0 k_B T \mathcal{E} / (z_* \hbar^2 e^2 n_i),$$

для металлов

$$A = z_*^2 \pi e^4 \hbar k_F / (2m^* \mathcal{E}_F^2),$$

$$B = 2\pi \hbar^2 k_F / (z_* m^* e^2);$$

здесь z_* — заряд иона примеси. Для металлов τ не зависит от T , количественно по отношению к электрон-фононному взаимодействию рассеяние ионизованными центрами в металлах играет значительную меньшую роль, чем в полупроводниках (за счет более сильного экранирования заряда), и заметно только при криогенных температурах. В невырожденном электронном газе сечение рассеяния не зависит от концентрации электронов n_e и слабо зависит от концентрации дефектов n_i (рис. 4.2.4, а). Поэтому приближенно считают сечение Σ_i не зависящим от концентрации и пропорциональным \mathcal{E}_k^{-2} (рис. 4.2.5). В рамках этого приближения получают для времени релаксации импульса в полупроводнике

$$\tau_m = 1/(v_{\text{тепл}} n_i \Sigma_i) \sim \mathcal{E}_k^{3/2} / n_i.$$

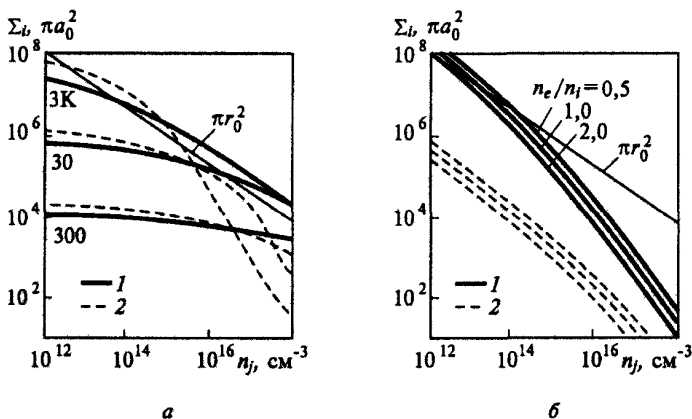


Рис. 4.2.4. Зависимости сечения рассеяния на ионизованных дефектах от их концентрации: а — невырожденный электронный газ (полупроводники, $\mathcal{E}_k = 3/2 k_B T$); б — вырожденный (металлы $\mathcal{E}_k = \mathcal{E}_F$); 1 — расчеты без учета экранирования и вырождения (по плазменной формуле), 2 — с учетом этих процессов

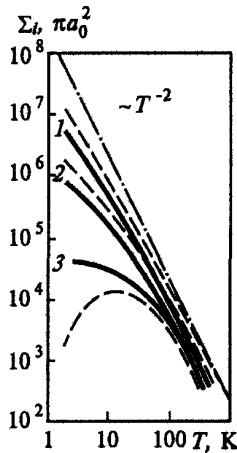


Рис. 4.2.5. Температурная зависимость сечения рассеяния ионизованных дефектов: 1 — $n_i = 10^{16} \text{ см}^{-3}$; 2 — $n_i = 10^{14} \text{ см}^{-3}$; 3 — $n_i = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (сплошные кривые — уравнение (4.2.2), штриховые кривые — с учетом экранирования Дебая — Хюккеля)

Сечения рассеяния на ионизованном дефекте на много порядков больше, чем на фонах ($\Sigma_{ph} \approx 10^{-1} \pi a_0^2$). Так как концентрация n_a дефектов на много порядков ниже концентрации колеблющихся основных атомов, в целом рассеяние на ионизованных дефектах имеет значение только при невысоких температурах.

Эффективные заряды z_* в металлах не равны в точности разнице валентностей примеси и основных атомов $z - z_0$, на них влияет наличие избыточного объема δV , занятого примесью, а точнее, изменение

Таблица 4.2.2

Заряды и относительное влияние примесей на сопротивление металлов

Примесь в металле	z_*	$\Delta\rho$, мкОм · см/(% (ат.) [*])
Ni в Cu	-0,94	1,11
Ge в Cu	2,09	3,79
Au в Cu	-0,52	0,55
Au в Ag	0,01	0,38
Sn в Ag	2,34	4,3
Ag в Au	-0,15	0,36
Cu в Au	0,34	0,45
Zn в Au	1,26	0,95

* Традиционная единица измерения «атомный процент» переводится в парциальное содержание с коэффициентом 100.

средней постоянной решетки при введении примесей:

$$z_* = z - z_0 \delta V / a^3.$$

Так, введение в медь серебра дает $\delta V / a_0^3 = 0,32$ и $z_* = -0,32$ вместо нуля (у Ag и Cu одинаковые валентности), а введение меди в серебро дает $\delta V / a^3 = -0,185$ и $z_* = 0,185$. В табл. 4.2.2 приведен ряд примеров значений z_* и соответствующих добавочных сопротивлений, связанных с сечениями рассеяния Σ_1 формулой

$$\rho = N' \hbar k_F \Sigma_1 / (n_e e^2),$$

где N' — концентрация примеси; n_e — концентрация электронов, определенная по валентности металла.

Рассеяние электронов на нейтральных примесях (в полупроводниках)

Его можно приближенно описывать в таких же соотношениях, что и для рассеяния электрона на нейтральном атоме газа, но с учетом ϵ и m^* :

$$\Sigma = C(a_B/k), \quad a_B = \hbar^2 \epsilon / (m^* e^2), \quad (4.2.3)$$

где коэффициент $C \approx 20$ для $k \geq a_0/2$ вплоть до значений энергий электрона порядка четверти энергии ионизации. При меньших k , соответствующих криогенным температурам, значение C уменьшается, при этом в (4.2.3) устраняется расходимость при $k \rightarrow 0$ (рис. 4.2.6).

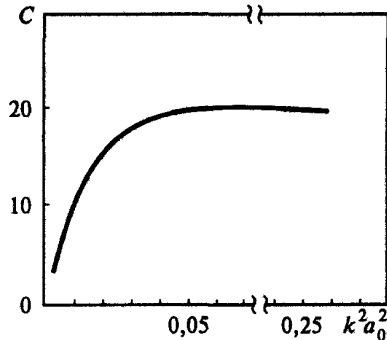


Рис. 4.2.6. Зависимость C от k

Упругое рассеяние на дислокациях

Для квазичастиц в твердом теле дислокации являются нарушениями периодичности поля решетки, как и точечные дефекты, но в отличие от первых представляют собой не нуль-мерные, а одномерные (линейные) рассеивающие возмущения потенциала. Благодаря трансляционной ин-

вариантности относительно сдвига в направлении оси дислокации \mathbf{e} при рассеянии электрона должно выполняться соотношение

$$(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathbf{e}^0 = 2\pi n/a_e, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots,$$

где a_e — период решетки в направлении \mathbf{e} ; \mathbf{e}^0 — единичный вектор, т.е. при рассеянии должен выполняться закон сохранения квазиимпульса. Вместе с законом сохранения энергии это определяет область возможных конечных состояний \mathbf{k}' .

В плоской задаче рассеяния, возникающей при учете закона сохранения (4.2.1) вместо сечения фигурирует поперечник рассеяния Σ' с размерностью длины, связанный с τ :

$$1/\tau = N_d v_{\perp} \Sigma',$$

где N_d — число дислокаций на единицу площади поверхности, перпендикулярной \mathbf{e} ; v_{\perp} — проекция скорости частицы на эту плоскость.

Рассеивающий потенциал представляют состоящим из двух частей: потенциала ядра дислокации (область вблизи оси дислокации, где смещения атомов — порядка межатомных состояний) и потенциала, обусловленного деформацией решетки вокруг нее. Рассеяние на ядре оценивают как рассеяние на одномерной цепочке вакансий с поперечником Σ' порядка поперечника самого ядра (т.е. в несколько межатомных расстояний). Поле деформаций вокруг ядра дислокации изменяется как $1/r$, что обуславливает дальнедействующий характер взаимодействия электронов с дислокациями.

Для полупроводников, когда деформационный потенциал не экранирован (т.е. $k \gg r_D^{-1}$, где r_D — дебаевский радиус), поперечник рассеяния оценивают как

$$\Sigma_1 = k_{\Theta}^4 d^2 / k^3, \quad k_{\Theta} = 2\pi/a_e, \quad d = \text{const.}$$

При сильном экранировании $k \ll r_D^{-1}$ на расстояниях порядка дебаевского радиуса

$$\Sigma_1 = k_{\Theta}^4 d^2 r_D^4 k.$$

В металлах (т.е. в случае вырожденного электронного газа) в изотропной модели при слабом экранировании

$$\Sigma_1 = k_{\beta}^4 r_D^4 / k,$$

здесь k_{β} примерно на порядок меньше k_{Θ} . При сильном экранировании ($k \ll r_D^{-1}$)

$$\Sigma_1 = k_{\beta}^4 r_D^4 / k.$$

Из-за того что рассеяние происходит в плоскости, перпендикулярной \mathbf{e} , дислокация является анизотропным рассеивателем. Если же имеются

дислокации различных направлений, то рассеяние считают изотропным и τ оценивают как

$$\tau^{-1} = N'_D v \langle \Sigma' \rangle,$$

где N'_D — суммарная длина всех дислокаций в единице объема. (В металлах при $N'_D > 10^9$ см⁻² преобладает рассеяние на ядре дислокации, $\Sigma'_1 \approx a_0$; при $N'_D = 10^7 \dots 10^8$ см⁻² и преобладании краевых дислокаций $\Sigma'_1 \approx 10a_0$, что связывают с рассеянием на поле деформации.)

Рассеяние электронов на магнонах. Рассеяние Мотта

В переходных металлах может реализоваться специфический механизм межзонного рассеяния Мотта. Рассмотрим рассеяние s -электронов в d -полосу в d -переходных металлах. Легкие s -электроны после столкновения с фононами могут переходить в свободные состояния d -полосы. На дисперсионной зависимости $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\mathbf{k})$ ветви, соответствующие d -состояниям, значительно более пологие, чем s -ветви, т.е. меньше $d^2\mathcal{E}/dk^2$ и больше $m^* = \hbar^2/(d^2\mathcal{E}/dk^2)$, и при переходе s -электрона в d -состояние резко увеличиваются его эффективная масса, а следовательно, и общее электросопротивление. Для парамагнитных переходных металлов вблизи температуры Дебая выражение для частоты рассеяния, связанного с этим механизмом, имеет вид

$$v_{s-d} = Ag(\mathcal{E})\Theta_D^{-2}T\{1 - [\pi^2(k_B T)^2(3N_1^2 - N_2)/6]\},$$

$$N_1 = [1/g(\mathcal{E})] \partial g(\mathcal{E}) / \partial \mathcal{E} \Big|_{\mathcal{E}=\mathcal{E}_F},$$

$$N_2 = (1/g(\mathcal{E})) \partial^2 g(\mathcal{E}) / \partial \mathcal{E}^2 \Big|_{\mathcal{E}=\mathcal{E}_F}.$$

В металлах подгруппы скандия, ванадия, марганца, палладия и платины магнитная восприимчивость увеличивается с ростом температуры, в металлах подгруппы титана, хрома, иридия, родия — падает; для первых, как правило, $\partial^2 v / \partial T^2 > 0$, а для вторых $\partial^2 v / \partial T^2 < 0$.

В металлах, магнитоупорядоченных при низких температурах, для описания этого рассеяния обычно используют два простых подхода. Один из них, *зонный механизм Мотта*, основан на представлении о расщеплении во внутреннем магнитном поле узкой зоны d -дырок и смещении подзон спинов «вверх» и «вниз» друг относительно друга при магнитном упорядочении. Такая поляризация приводит к изменению плотности состояний (d -дырок), в которые могут рассеиваться s -электроны. Связанная с этим механизмом частота рассеяния v_m определяется намагниченностью:

$$v_m = v_{s-d} [(1 - M/M_0)^{1/3} + (1 + M/M_0)^{1/3}] / 2, \quad (4.2.4)$$

где M — средняя намагниченность, достигающая насыщения $M = M_0$ при $T \ll T_C$ (рис. 4.2.7). Выше точки намагниченного разупорядочения T_C $M = 0$, и добавочный вклад в сопротивление аналогичен моттовскому члену v_{s-d} в выражении (4.2.4). При температурах ниже T_C магнитное упорядочение приводит к уменьшению сопротивления по сравнению с обычным $s-d$ -вкладом, и температурная зависимость сопротивления металлов при магнитоупорядоченном состоянии имеет характерный вид — ниже T_C $\partial^2 v / \partial T^2 > 0$, а выше $\partial^2 v / \partial T^2 \leq 0$ с точкой перегиба в районе T_C .

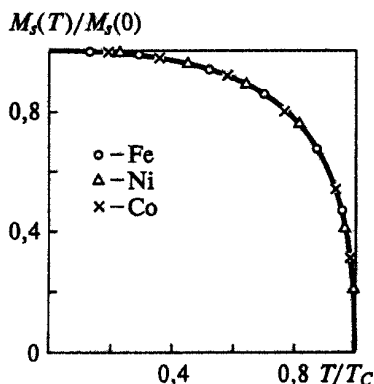


Рис. 4.2.7. Температурная зависимость средней намагниченности

Другой подход основан на использовании однозонной модели, согласно которой s -электроны, образующие широкую зону, рассеиваются на магнитных моментах локализованных d -электронов (*механизм Касуя*).

Величина магнитного вклада быстро растет по мере приближения к T_C и при $T \geq T_C$ стремится к постоянной, пропорциональной $S(S + 1)$, где S — максимальное значение проекции спина для одного узла кристаллической решетки. Рассеяние на магнитных неоднородностях имеет место и в немагнитных переходных металлах с сильным обменным взаимодействием.

Эти механизмы рассеяния удобно представить в терминах квазичастиц в виде рассеяния квазисвободных электронов на магнонах. При $T < T_C$ при магнитном упорядочении число магнонов мало, рассеяние на них малоэффективно. С ростом температуры увеличивается число магнонов, заполняется их энергетический спектр, так что роль электрон-магнонного рассеяния растет. При $T \geq T_C$ происходит полная хаотизация направлений магнитных моментов атомов, что соответствует заполнению всего спектра магнонов, достижению предельно возможной концентрации этих рассеивающих центров и независимости частоты электрон-магнонных рассеяний от температуры.

Резонансное рассеяние электронов на виртуальных d -уровнях

Такой механизм рассеяния электронов преобладает в случае примеси с незаполненной d -оболочкой переходных металлов и рассеяние представляют как двухстадийное: захват на d -уровень и уход электрона через время \hbar/Γ , где $\Gamma = (\mathcal{E}_d - \mathcal{E}_F) \text{tg}(\pi/10)$, (здесь z — число d -электронов в атоме примеси; \mathcal{E}_d — энергия верха зоны d -электронов). Приращение электросопротивления вследствие такой примеси

$$\Delta\rho = 5\rho_0 \sin^2(\pi/10), \quad \rho_0 = 4\pi\hbar N / (e^2 n_e k_F).$$

Сечение рассеяния на таких центрах

$$\Sigma = 4\pi\hbar / (k_F m_e v_e) 5 \sin^2(\pi/10),$$

где n_e — концентрация электронов проводимости, а N — атомов примеси.

Рассеяние фононов

Основные процессы рассеяния фононов перечислены в табл. 4.2.3.

Таблица 4.2.3

Основные процессы рассеяния фононов

Рассеиватели	Тип рассеяния	Примечание
Фононы	С перебросом	Определяет решеточную теплопроводность в диэлектриках при $T \geq \Theta_D$
	Без переброса	Не влияет на теплопроводность, влияет на релаксацию функции распределения к стационарной
Дефекты структуры решетки	Вакансии, атомы замещения и внедрения, изотопы, дислокации, границы зерен	Определяют теплопроводность при $T \ll \Theta_D$
Границы кристаллов и зерен поликристаллов	—	Определяют теплопроводность правильных кристаллов при $T \ll \Theta_D$
Квазисвободные электроны	—	Дают вклад, уменьшающий решеточную теплопроводность металлов

Фонон-фононное рассеяние

Как отмечалось выше, взаимодействие фононов связано с отличием колебаний атомов от гармонических. При этом преобладают процессы: 1) поглощения одного фонона с испусканием двух; 2) поглощения двух фононов с образованием одного.

Если ни один из волновых векторов фононов не выходит за пределы первой зоны Бриллюэна, то законы сохранения энергии и квазиимпульса для этих квазичастиц аналогичны обычным законам сохранения, и фонон-фононные столкновения никак не влияют на суммарный импульс и энергию потока фононов. Однако ситуация меняется при больших значениях q из-за вышеупомянутых процессов переброса, меняющих суммарный квазиимпульс сразу на вектор обратной решетки G . Это создает сопротивление потокам фононов.

При $T \ll \Theta_D$ процессы переброса маловероятны, для переброса необходимо, чтобы волновое число одного из фононов q_1 было больше величины $q^* \approx G/2$, или $\hbar\omega_1 \geq k_B\Theta_D/2$. Число таких фононов, согласно распределению Бозе — Эйнштейна, пропорционально $\exp[-\hbar\omega_D/(k_B T)] = \exp[\Theta_D/(2T)]$.

При $T \geq \Theta_D$ вероятность процессов переброса резко увеличивается, так как в спектре преобладают фононы с большими волновыми векторами. При сечении фонон-фононного взаимодействия, не зависящем от числа фононов, частота рассеяния данного фонона пропорциональна числу фононов, т.е. пропорциональна температуре T .

Рассеяние фононов на дефектах

Рассеяние на дефектах структуры преобладает при низких температурах, когда процессы переброса «вымораживаются». Центрами рассеяния, в частности, могут служить точечные неоднородности массы ΔM примесей замещения (в чистых правильных кристаллах — атомы изотопов). Сечение рассеяния на неоднородности массы по формуле Рэлея, полученной с помощью теории упругости, определяется как

$$\Sigma = q^4 / (4\pi n_a^2) (\Delta M / M)^2,$$

где n_a — концентрация атомов среды. Видно, что длинноволновые фононы почти «не замечают» таких точечных дефектов. Однако для коротковолновых фононов при отсутствии других механизмов рассеяния этот механизм (*изотопическое рассеяние*) может стать основным.

Фононы рассеиваются также на границах зерен в поликристаллических образцах и на геометрических границах образца кристалла, $l_{ph} \leq L$, где L — характерная длина кристалла.

Рассеяние фотонов

Основные фотопроецессы перечислены в табл. 4.2.4 ($\Delta\mathcal{E}_g^* \geq \Delta\mathcal{E}_g$ — граница прямых переходов, не упоминаются отражение и преломление, связанные с поглощением).

Таблица 4.2.4

Основные процессы поглощения и рассеяния фотонов

Рассеиватели	Тип рассеяния	Примечание
Электроны	Прямые межзонные переходы из состояний валентной зоны — однофотонное поглощение, двухфотонное поглощение	Фундаментальное поглощение фотонов с $\hbar\omega > \Delta\mathcal{E}_g^*$ в полупроводниках и диэлектриках, вклад в поглощение у металлов
	Прямые межзонные переходы из внутренних оболочек	Поглощение рентгеновского излучения
	Внутризонные переходы	Поглощение в полупроводниках в ИК-спектре; видимого, ИК- и ближнего УФ-излучения в металле
Электроны и фононы	Непрямые межзонные переходы	Поглощение в непрямозонных полупроводниках при $\Delta\mathcal{E}_g < \hbar\omega < \Delta\mathcal{E}_g^*$
	Акустические фононы — бриллюэновское рассеяние	Рассеяние с изменением энергии фотона на сотые доли электронвольта
Фононы при участии квазичастиц в промежуточных стадиях	Оптические фононы — рамановское рассеяние	Рассеяние с изменением энергии фотона на десятые доли электронвольта
Фононы	Одно- и многофононное поглощение	Поглощение в полупроводниках и диэлектриках в ИК-спектре
Точечные дефекты	Возбуждение и ионизация	Вклад в поглощение в полупроводниках и диэлектриках при $\hbar\omega < \Delta\mathcal{E}_g$
Экситоны	Возбуждение и ионизация	То же

Электрон-фотонное взаимодействие. Прямые межзонные переходы

В простейшем случае взаимодействуют один фотон и один электрон. Закон сохранения квазиимпульса при очень малом импульсе фотона требует практически нулевого изменения волнового вектора электрона, т.е. на дисперсионной зависимости $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\mathbf{k})$ для электрона переход изображается вертикальной прямой. Поскольку при данном \mathbf{k} электрон может иметь только строго определенные значения энергии (задаваемые дисперсионными зависимостями), переход возможен лишь при определенных значениях энергии кванта

$$\hbar\omega = \mathcal{E}_1(\mathbf{k}) - \mathcal{E}_0(\mathbf{k}),$$

где $\mathcal{E}_0(\mathbf{k})$, $\mathcal{E}_1(\mathbf{k})$ — значения энергии при данном \mathbf{k} на различных

энергетических зонах. Кроме того, необходимо, чтобы начальные состояния были заполнены электронами, а конечные — свободны, т.е. переходы происходили из всех ветвей валентной зоны и более глубоко лежащих зон во все возможные ветви в зоне проводимости. Сечение такого перехода пропорционально числу удовлетворяющих этим условиям состояний, т.е. размеру соответствующей области \mathbf{k} -пространства, для описания чего вводят *объединенную плотность состояний*. Для определения ее удобно перейти к гипотетическому двумерному кристаллу. Переходы с энергиями квантов $\hbar\omega \dots \hbar\omega + d\hbar\omega$ и между ветвями i и j соответствуют полосам на поверхностях $\mathcal{E}_i = \mathcal{E}_i(\mathbf{k})$ и $\mathcal{E}_j = \mathcal{E}_j(\mathbf{k})$, отстоящим друг от друга на $\mathcal{E}_i(\mathbf{k}) - \mathcal{E}_j(\mathbf{k}) = \hbar\omega \dots \hbar\omega + d\hbar\omega$, т.е. полосе на поверхности $\mathcal{E}_{ij} = \mathcal{E}_j(\mathbf{k}) = \mathcal{E}_i(\mathbf{k}) - \mathcal{E}_j(\mathbf{k})$, вырезаемой изоэнергетическими линиями $\mathcal{E}_{ij} = \hbar\omega$ и $\mathcal{E}_{ij} = \hbar\omega + d\hbar\omega$. Число состояний $d\zeta$ пропорционально площади проекции этой полосы на \mathbf{k} -плоскость. Величину $d\zeta/d\mathcal{E}_{ij}$ называют объединенной плотностью состояний. В реальном трехмерном случае

$$d\zeta/d\mathcal{E}_{ij} = [1/(8\pi^3)] \int dF(\mathcal{E}_{ij}) / |\nabla_{\mathbf{k}} \mathcal{E}_{ij}|_{(\mathcal{E}_{ij} = \hbar\omega)}; \quad (4.2.5)$$

здесь интегрирование проводят по изоэнергетической ($\mathcal{E}_{ij} = \hbar\omega$) поверхности F . При малом $\nabla_{\mathbf{k}} \mathcal{E}_{ij}$ (в двумерном случае — при параллельных $\mathcal{E}_i(\mathbf{k})$ и $\mathcal{E}_j(\mathbf{k})$ при данном \mathbf{k}) $d\zeta/d\mathcal{E}_{ij}$ и сечение перехода велики. Для примера рассмотрим прямые переходы из ветви валентной зоны в ветвь зоны проводимости полупроводника, у которого максимум первой и минимум второй ветви находятся в точке $\mathbf{k} = 0$ и могут быть описаны в терминах изотропных эффективных масс дырок m_h^* и электронов m_e^* (т.е. зависимости $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\mathbf{k})$ близки к квадратичным):

$$\mathcal{E}_{ij} = \Delta\mathcal{E}_g + \hbar^2 k^2 / (2m_h^*) + \hbar^2 k^2 / (2m_e^*) = \Delta\mathcal{E}_g + \hbar^2 k^2 / (2m_\Sigma^*). \quad (4.2.6)$$

С учетом (4.2.5) и (4.2.6) можно получить

$$d\zeta/d\mathcal{E}_{ij} = 1/(2\pi^2) (2m_\Sigma/\hbar^2)^{3/2} (\hbar\omega - \Delta\mathcal{E}_g)^{1/2}.$$

Сечение поглощения, пропорциональное $d\zeta/d\hbar\omega$, имеет параболическую спектральную зависимость при $\hbar\omega \geq \Delta\mathcal{E}_g$. При $\hbar\omega < \Delta\mathcal{E}_g$ суммарная плотность состояний равна нулю (энергии фотона не хватает для электронного перехода через запрещенную зону), т.е. такие прямые межзонные переходы происходить не могут.

Следует отметить, что комбинация квантовых чисел, описывающих полосы, бывает такой, что переходы между ними могут быть запрещены. Например, запрещены прямые переходы между полосами с изменением орбитального квантового числа $\Delta l = 1$. Это приводит к значительному ослаблению соответствующих сечений поглощения, а также к изменению их спектральной зависимости: они пропорциональны не $(\hbar\omega - \Delta\mathcal{E}_g)^{1/2}$, а $(\hbar\omega - \Delta\mathcal{E}_g)^{3/2}$, т.е. нарастание за порогом более медленное.

Электрон-фотон-фононное взаимодействие. Непрямые межзонные переходы

Возможны трехчастичные процессы, в которых квазиимпульс электрона меняется вследствие поглощения (+) или испускания (-) фонона:

$$\mathbf{k}'_e = \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_v \pm \mathbf{q}_{ph}, \quad \mathcal{E}'_e = \mathcal{E}_e + \hbar\omega \pm \hbar\omega_{ph}.$$

Такое взаимодействие рассматривают как процесс, идущий в два этапа: прямой переход с поглощением электроном фотона и возбуждением на виртуальное состояние, а затем — электрон-фононное взаимодействие с испусканием или поглощением фонона и переходом электрона в состояние с волновым вектором \mathbf{k}' . При этом закон сохранения энергии должен выполняться лишь относительно начального и конечного состояний и может «нарушаться» в промежуточном, виртуальном состоянии. Суммарный квазиимпульс, напротив, должен сохраняться для каждого этапа. Вероятность непрямых переходов значительно меньше, чем прямых (это произведение вероятности прямого перехода на вероятность электрон-фононного взаимодействия). Соответствующее сечение поглощения в описанных выше предположениях о виде зависимости $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\mathbf{k})$ можно представить как

$$\Sigma = C_a (\hbar\omega + \hbar\omega_{ph} - \Delta\mathcal{E}_g)^2 + C_e (\hbar\omega - \hbar\omega_{ph} - \Delta\mathcal{E}_g)^2, \quad (4.2.7)$$

где C_a , C_e — факторы, не зависящие явно от $\hbar\omega$. Для запрещенных переходов вместо вторых степеней в (4.2.7) появляются третьи степени, и уменьшается значение факторов C_a и C_e . Следует отметить, что вклады в (4.2.7) исчезают при отрицательных значениях выражений в скобках.

Электрон-фотонное взаимодействие с переходами внутри электронной ветви

Кроме оптических переходов между различными электронными ветвями возможны также переходы с поглощением фотона электроном, при которых и начальное, и конечное электронные состояния принадлежат одной ветви и связаны непрерывной последовательностью стационарных электронных состояний. Такие переходы вероятны, если на одной ветви присутствуют и занятые, и свободные состояния, т.е. в металлах и в зоне проводимости полупроводников и диэлектриков. Электроны описывают в терминах эффективной массы и считают квазисвободными (с точностью до отличия поверхности Ферми от сферической и анизотропии эффективной массы). Такой процесс поглощения фотона представляют как высокочастотную электропроводность (см. разд. 4.4). Двухфотонное поглощение с прямым электронным переходом имеет гораздо меньшую вероятность, чем однофотонное, и заметно лишь при больших мощностях потока излучения и отсутствии конкурирующих процессов. Этот процесс также можно разбить на два этапа с возбуждением электрона на промежуточное виртуальное состояние.

Экситон-фотонное взаимодействие

Экситоны образуют дополнительные системы уровней, между которыми возможны переходы с поглощением или испусканием фотона, энергия которого равна разности энергии начального и конечного состояний электрона. Возможны переходы между двумя экситонными состояниями и переходы между экситонным состоянием и электронной полосой. При этом на вероятности переходов могут существенно влиять квантово-механические правила отбора, например $\Delta l = \pm 1$. Кроме прямых переходов с участием экситонных уровней возможны и непрямые (экситон-фотон-фононное взаимодействие). Они могут рассматриваться как последовательности двух этапов и имеют вероятность, увеличивающуюся с увеличением T (т.е. с ростом числа фононов). Экситоны могут быть локализованы у заряженного или нейтрального точечного дефекта, энергия связи экситона с дефектом, однако, обычно мала ($10^{-2} \dots 10^{-4}$ эВ).

Электрон-дырочные комплексы

Кроме экситонов (пар электрон — дырка, $N = 2$) в полупроводниках существуют устойчивые комплексные квазичастицы — трионы ($N = 3$): два электрона и дырка — отрицательный трион, две дырки и электрон — положительный трион; биэкситоны ($N = 4$) — квазимолекулы из двух электрон-дырочных пар; в пределе $N \rightarrow \infty$ получаем капли так называемой электрон-дырочной жидкости. Энергии связи, например, биэкситонов также составляют десятые — сотые доли электронвольта. Существование этих квазичастиц сказывается, в частности, в оптических свойствах твердых тел.

Фотон-фононное взаимодействие

Однофононное поглощение фотона происходит в ионных кристаллах с образованием TO -фононов (остальные случаи такого поглощения запрещены правилами отбора). Из законов сохранения следует, что образующийся фонон должен иметь те же частоту и волновой вектор, что и фотон, т.е. поглощаются фотоны с частотами, близкими к частотам, при которых оптические ветви поперечных колебаний пересекают ось $k = 0$ (волновые числа фотонов гораздо меньше размеров зоны Бриллюэна). Чтобы не образовался поляритон, фонон должен распадаться быстрее, чем превращаться обратно в фотон.

Многофононное поглощение фотона предполагает образование нескольких фононов, возможны также процессы с поглощением фонона. Здесь могут образовываться и LO -, LA -, TA -фононы.

Бриллюэновское рассеяние фотона

Бриллюэновское рассеяние фотона происходит при рождении (поглощении) акустического фонона, при этом сохраняется энергия предпологает уменьшение (увеличение) энергии (частоты) фотона на энергию фонона, а сохранение импульса — изменение направления движения фотона (рис. 4.2.8). Это объясняется в терминах брэгговского отражения электромагнитных волн от последовательности поверхностей равной фазы плоской волны колебаний решетки (рис. 4.2.9). Это отражение происходит при выполнении брэгговского условия: $\lambda/2 = \lambda_s \sin(\theta/2)n$, где λ — длина волны фотона, λ_s — фонона; θ — угол рассеяния фотона; n — целое число. Для акустических фононов $\lambda' = v_s v_s$ (где v_s — скорость звука). Поскольку волны колебаний атомов перемещаются со скоростью v_s , вследствие эффекта Доплера (движение рассеивающего объекта) частота электромагнитного излучения изменяется на $\Delta\nu = \pm v_s$, тогда энергия рассеянных фотонов

$$h\nu = h\nu_0 \pm 2h\nu_0(v_s/c)n \sin(\theta/2)$$

(формула Бриллюэна). В результате в спектре появляются две сдвинутые (на v_s) в длинноволновую и коротковолновую стороны линии (стоксовский и антистоксовский сдвиг, рис. 4.2.10).

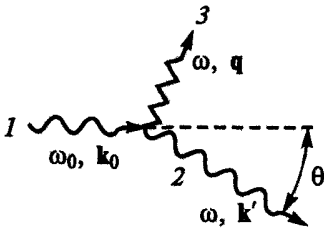


Рис. 4.2.8. Схематическое изображение рассеяния фотонов на акустических фононах: 1 — падающий фотон; 2 — рассеянный фотон; 3 — фонон

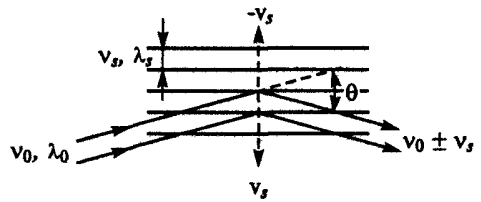


Рис. 4.2.9. Диаграмма, показывающая рассеяние света под углом θ движущейся тепловой волной

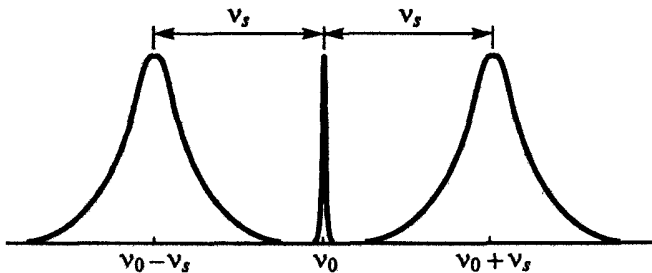


Рис. 4.2.10. Спектр бриллюэновского рассеяния

Рамановское рассеяние

Рамановское рассеяние с уменьшением энергии фотона рассматривается как процесс образования электрон-дырочной пары с последующим испусканием оптического фонона и излучательной рекомбинацией. Рассеяние с увеличением энергии фотона может происходить с поглощением оптического фонона. Так как взаимодействие происходит с оптическими фононами, энергетический сдвиг $\pm v_s$ значительно больше бриллюэновского. Из-за малости импульса фотона образуется фонон с $\mathbf{k} \approx 0$. Отношение интенсивности стоксовой ($v_0 - v_s$) и антистоксовой ($v_0 + v_s$) составляющих больше единицы и растет при уменьшении значения T . Многофононные процессы при рамановском рассеянии предполагают испускание двух и более фононов или поглощение одного и испускание другого фонона и т.п. Они расширяют частотные интервалы рассеянных фотонов.

- Взаимодействия между различными типами возбуждений, как правило, отсутствуют в нулевом приближении теории и проявляются при учете эффектов первого, второго и т.д. порядков малости. Введение понятия квазичастиц позволяет процессы взаимодействия возбуждений кристалла представить в наглядной форме парных, тройных и т.д. соударений, причем все особенности сложных коллективных процессов взаимодействия описываются сечениями столкновений.

4.3. Плазменные аналогии кинетики твердого тела

Проведен сравнительный анализ процессов взаимодействия с внешними источниками возмущения твердого тела и газовой плазмы. Подчеркнуты аналогии поведения сред, позволяющие говорить о плазме твердого тела, использовать для описания свойств твердых тел соотношения физики плазмы.

При анализе взаимодействия с внешней средой твердое тело можно представить как структуру с движущимися свободными заряженными и нейтральными частицами, которые при своем движении переносят импульс, энергию и заряд и испытывают рассеяния друг на друге, имеют различные возбужденные энергетические состояния, активно взаимодействуют с электромагнитными полями. Все эти свойства присущи и плазме, состоящей из электронов, атомов и ионов. Рассеяния квазичастиц твердого тела подчиняются тем же законам сохранения энергии и импульса, что и столкновения в газовой плазме. Отличием здесь служит возможность проявления процессов переброса Пайерлса, при которых для рассеиваемых и рассеивающих квазичастиц нарушается аналог закона сохранения импульса: «слишком большой» суммарный импульс сталкивающихся частиц ($\mathbf{k} > \mathbf{k}_F$) после столкновения сменяется на направленный в противоположную сторону вследствие брэгговского отра-

жения (при этом $\hbar G$ передается решетке в целом). Поэтому в твердом теле, например, поток квазичастиц одного сорта испытывает дополнительное торможение, не имеющее аналогов в газовой плазме.

Существует аналогия между электронами плазмы и квазисвободными электронами металлов и полупроводников. Наиболее серьезные отличия связаны с тем, что в металлах и в сильнолегированных полупроводниках электронный газ вырожден. Это накладывает свой отпечаток на многие стороны поведения электронов. В невырожденных полупроводниках таких отличий нет, однако эффективная масса электронов может значительно отличаться от таковой для свободного электрона, носит тензорный характер и различна для электронов разных ветвей, т.е. в плазме полупроводника могут присутствовать электроны различной массы (это возможно и в плазме металлов). Взаимодействие электрона с поляризующейся решеткой в твердом теле приводит к ослаблению кулоновского поля электрона, что описывается в терминах диэлектрической проницаемости. Плотность состояний может существенно отличаться от характерной для свободных электронов. При движении электрона эффективная масса меняется (см. разд. 2.5).

Однако все указанные различия (кроме вырождения) во многих случаях носят только количественный характер, и для анализа электронной составляющей плазмы твердого тела оказываются пригодными подходы, традиционные для газовой плазмы (табл. 4.3.1). Аналогичные подходы годны при анализе движения других подвижных носителей заряда — дырок; последние проявляют те же свойства, что и квазисвободные электроны, с точностью до противоположного заряда. Отличием плазмы твердого тела от газовой, впрочем, служит сам факт наличия в ней таких «положительных квазиэлектронов». Как и в газовой плазме, электроны твердого тела вступают в коллективные взаимодействия, приводящие, с одной стороны, к экранированию зарядов, с другой — к появлению плазменных колебаний электронов. Отличием является то, что в металлах концентрация квазисвободных электронов значительно выше, а температура — ниже, чем в газовой плазме, поэтому энергия кванта плазменных колебаний — плазмона — оказывается гораздо больше $k_B T$, и плазмоны возбуждаются лишь сильно неравновесными частицами, тогда как в газовой плазме происходит тепловое возбуждение плазменных колебаний.

Практически аналогичны связанные с подвижными носителями заряда закономерности отражения и поглощения электромагнитного излучения. Это соответствует и терминологии, общепринятой при описании спектров твердого тела («плазменный край поглощения» и др.).

Плазменные подходы пригодны и при анализе взаимодействия твердых тел с внешними электрическими, магнитными, тепловыми полями, т.е. при описании процессов переноса; как будет показано ниже, применяемые формулы во многом аналогичны плазменным, причем квазисвободные электроны и дырки играют роль электронов плазмы.

Роль медленных ионов газовой плазмы, рассеивающих электроны вследствие дальнедействующих кулоновских сил в плазме твердого тела, играют ионы примеси, имеющие заряд, отличающийся от заряда атомов решетки и потому нескомпенсированный. Кулоновский потенциал иона ослаблен поляризацией решетки, а также экранированием квазисвободными носителями заряда (подобным дебаевскому экранированию в плазме). Для полупроводников как подход к вычислению сечения взаимодействия с электронами, так и конечное выражение близки с резерфордским (с точностью до нецелого заряда иона, $\epsilon \neq 1$ и $m^* \neq m_e$; см. разд. 4.2). В металлах отличия выражений для сечения связаны с вырождением электронного газа (см. разд. 4.2).

Таблица 4.3.1

Примеры аналогии свойств газовой плазмы и плазмы твердого тела

Газовая плазма	Плазма твердого тела		Примечание
	Невырожденный электронный газ (полупроводники, диэлектрики)	Вырожденный газ (металлы, сильнолегированные полупроводники)	
Подвижные носители заряда — электроны: заряд $(-e)$, масса m	Квазисвободные электроны, поляроны: заряд $(-e)$, масса m_e Дырки: заряд $(+e)$, масса m_h^*	Квазисвободные электроны: заряд $(-e)$, масса m_e^* Дырки: заряд $(+e)$, масса m_h^*	m_h^*, m_e^* зависят от импульса Может быть несколько сортов дырок или квазисвободных электронов с разными массами
Нейтральные рассеиватели носителей заряда — атомы и молекулы	Фононы	Фононы	—
—	Магнитные неоднородности (магноны)		—
Заряженные рассеиватели — ионы $+z$ или $-z$	Ионы примесей: заряд $+z$ или $-z$	Экранированные ионы примесей	Ионы правильной решетки не учитываются
—	Дефекты кристаллической решетки: атомы внедрения, вакансии, дислокации		—
Возбужденные атомы и фотоны	Экситоны Фотоны Поляритоны	Фотоны	—
Наиболее вероятная скорость электронов $v_B = \sqrt{2k_B T/m}$	Для квазисвободных электронов и дырок $v_B = \sqrt{2k_B T/m_e^*}$	$v_B = v_F$ $v_F = \sqrt{2\mathcal{E}_F/m_e^*}$	v_F — скорость на поверхности Ферми

Окончание табл. 4.3.1

Газовая плазма	Плазма твердого тела		Примечание
	Невырожденный электронный газ (полупроводники, диэлектрики)	Вырожденный газ (металлы, сильнолегированные полупроводники)	
Средняя арифметическая скорость частиц $v_A = \sqrt{8k_B T / (\pi m)}$	$v_A = \sqrt{8k_B T / (\pi m^*)}$	$v_A = v_F$	—
Средняя квадратичная скорость $v_c = \sqrt{3k_B T / m}$	$v_c = \sqrt{3k_B T / m^*}$	$v_c = v_F$	—
Скорость звука	Скорость распространения фононов		—
Равновесная функция распределения для электронов Максвелла — Больцмана	Для квазисвободных электронов и дырок: Максвелла — Больцмана	Для квазисвободных электронов и дырок: Ферми — Дирака	—
Средняя энергия $\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{3}{2} (k_B T)$ Средняя энергия носителей, осуществляющих процессы переноса, $\mathcal{E}' = \frac{3}{2} (k_B T)$	$\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{3}{2} (k_B T)$ $\mathcal{E}' = \frac{3}{2} (k_B T)$	$\langle \mathcal{E} \rangle \approx \frac{3}{5} \mathcal{E}_F$ $\mathcal{E}' = \mathcal{E}_F$	Приближенное равенство из-за влияния особенностей функции плотности состояний
Частота плазменных колебаний $\omega_{pl} = \sqrt{n_e e^2 / (\epsilon_0 m_e)}$, $n_e = 0,5 (\sum_s n_s z_s^2 + n_e)$	Плазменные колебания квазисвободных электронов $\omega_{pl} = \sqrt{n_e e^2 / (m_e^* \epsilon_0)}$ Плазменные колебания внутренних электронов $\omega_{pl} = \sqrt{n_e^* e^2 / (m_e^* \epsilon_0)}$ Плазменные колебания валентных электронов $\omega_{pv} = \sqrt{n_v e^2 / (m_e^* \epsilon_0)}$ Плазменные колебания ионов решетки $\Omega_p = \sqrt{n_i (z e^2) / (M \epsilon_0)} = (z m_e^* / M) \omega_{pl}$	n_e^* — концентрация внутренних электронов	
Циклотронная частота вращения электрона $\omega_{ce} = e B / m_e^*$			—
Радиус экранирования — радиус Дебая $r_D = (2 \epsilon_0 k_B T / (n_e e^2))^{1/2}$	Радиус Дебая $r_D = (2 \epsilon_0 k_B T / (n_e e^2))^{1/2}$	Длина экранирования Томаса — Ферми $r_{TF} = \sqrt{\epsilon_0 \mathcal{E}_F / (n e^2)}$	—

В газовой плазме нейтральными рассеивателями являются атомы и молекулы. В плазме твердого тела эту роль выполняют различные нарушения периодичности решетки: дефекты структуры типа дислокаций, вакансий, атомов внедрения; кванты тепловых колебаний решетки — фононы; нарушения ориентации собственных магнитных моментов атомов решетки и др. Отличием здесь является то, что, например, фононы являются бозе-частицами, что предполагает возможность рождения и уничтожения этих квазичастиц в процессе рассеяния.

Электроны и ионы в газовой плазме могут образовывать слабосвязанные нейтральные пары — возбужденные атомы. В плазме твердого тела прямыми аналогами их служат экситоны — электрон-дырочные связанные пары. Для их описания оказываются пригодными те же допущения (например, водородоподобное приближение) и те же формулы, что и для возбужденных атомов (с точностью до $\epsilon \neq 1$ и $m^* \neq m_e$). Подобны плазменным также формулы для сечений фотопроцессов с участием экситонов.

■ Многие свойства квазичастиц (возбуждений твердого тела) имеют аналогии в физике плазмы, что позволяет говорить о «плазме твердого тела».

При практическом использовании аналогий следует помнить об отличиях, связанных с особенностями свойств квазичастиц (процессы переброса, сложные функции плотности состояний, переменная масса и т.д.) и с другими порядками величины по плотности и температуре (что приводит, например, к вырождению электронного газа в металлах).

4.4. Кинетическое уравнение и введение в формальную теорию процессов переноса

Для описания плазмы твердого тела применяют аппарат, широко использующийся в физике газовой плазмы, — кинетическое уравнение Больцмана. Проанализированы функции распределения электронов для различных процессов переноса.

Рассмотрим стационарное состояние, не очень далекое от равновесного. Тогда функцию распределения частиц f можно представить в виде

$$f = f^0 + g, \quad (4.4.1)$$

где неравновесная добавка g меньше равновесной функции распределения f^0 . При этом f определяется линеаризованным кинетическим уравнением Больцмана относительно g вида

$$\begin{aligned} -\partial f / \partial t - v \nabla_r f^0 - (e/\hbar)(\mathbf{E} + [\mathbf{v}, \mathbf{B}]) \nabla_k f^0 = \\ = v \nabla_r g + (e/\hbar)[\mathbf{v}, \mathbf{B}] \nabla_k g - (\partial f / \partial t)_s, \end{aligned} \quad (4.4.2)$$

где ∇_r и ∇_k — градиенты в r - и k -пространствах; $\mathbf{v} = \nabla_k(\mathcal{E}/\hbar)$ — групповая скорость при данном \mathbf{k} (см. разд. 2.4). Это уравнение получают из теоремы Лиувилля, согласно которой $\partial f/\partial t$ меняется только вследствие столкновений, т.е.

$$\partial f/\partial t + (\partial f/\partial \mathbf{r})(\partial \mathbf{r}/\partial t) + (\partial f/\partial \mathbf{k})(\partial \mathbf{k}/\partial t) = (\partial f/\partial t)_s,$$

с учетом второго закона Ньютона для силы Лоренца

$$\partial \mathbf{p}/\partial t = \partial \hbar \mathbf{k}/\partial t = e(\mathbf{E} + [\mathbf{v}, \mathbf{B}]).$$

Часто применяют упрощение члена $(\partial f/\partial t)_s$, описывающего влияние столкновений, до вида

$$(\partial f/\partial t)_s = -(f - f^0)/\tau \quad (4.4.3)$$

(тау-приближение), где τ — характерное время релаксации функции f к равновесной функции распределения f^0 .

Отметим, что это уравнение одинаково пригодно как для обычной газовой плазмы, так и для плазмы твердого тела, причем как для электронов, так и для дырок, фононов и др. В случае, например, фононного газа в (4.4.2) следует положить $e = 0$, за равновесную функцию распределения f^0 взять функцию Бозе — Эйнштейна; для электронного газа в металлах f^0 — функцию распределения Ферми — Дирака: $f^0 \equiv f_F$.

Преобразовав левую часть (4.4.2) с учетом свойств этой функции, приведя производные f^0 к $\partial f_F/\partial \mathcal{E}$, с учетом (4.4.1), (4.4.3) можно получить

$$\begin{aligned} & (-\partial f_F/\partial \mathcal{E})\{-\nabla_r \mathcal{E}_F + [(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)/T] \nabla_r T + e\mathbf{E}\} \mathbf{v} = \\ & = \mathbf{v} \nabla_r g + (e/\hbar)[\mathbf{v}, \mathbf{B}] \nabla_k g + g/\tau. \end{aligned} \quad (4.4.4)$$

Отметим, что g и ее производные, согласно (4.4.4), пропорциональны $\partial f_F/\partial \mathcal{E}$. В случае невырожденного газа, когда f_F близка к максвелловской, вклад в производную дают все энергетические состояния, т.е. все электроны участвуют в переносе. Если же газ вырожден, то $\partial f_F/\partial \mathcal{E}$ отличается от нуля только в окрестности $\mathcal{E} \approx \mathcal{E}_F$, т.е. в переносе участвуют только электроны вблизи поверхности Ферми.

Рассмотрим характерные примеры, соответствующие различным процессам переноса.

Электропроводность

Однородная ($\nabla_r = 0$) среда находится в постоянном электрическом поле, и $\mathbf{B} = 0$. Тогда (4.4.4) принимает вид

$$g = -(\partial f^0/\partial \mathcal{E}) \tau e \mathbf{v} \mathbf{E}. \quad (4.4.5)$$

Для нахождения электропроводности вычисляют плотность тока в среде:

$$\mathbf{j} = \int e \mathbf{v} d n_e = \int e \mathbf{v} f d \zeta = \int e \mathbf{v} g d \zeta = \int e^2 \mathbf{v}(\mathbf{v}, \mathbf{E}) (-\partial f^0 / \partial \mathcal{E}) \tau / (4\pi^3) d \mathbf{k} \quad (4.4.6)$$

(здесь принято во внимание, что в равновесии тока нет, т.е.

$$\int e \mathbf{v} f^0 d \zeta = 0,$$

и учтено равномерное распределение состояний по \mathbf{k} -пространству).

В невырожденном электронном газе (полупроводник) равновесная функция распределения имеет вид

$$f_0 = \exp[-(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)/(k_B T)], \quad (4.4.7)$$

полная концентрация электронов в зоне проводимости (см. разд. 2.5)

$$n_e = N_c \exp[\mathcal{E}_F/(k_B T)] \quad (4.4.8)$$

(при отсчете энергии от дна зоны проводимости; $\mathcal{E}_F < 0$). Подставляя (4.4.7), (4.4.8) в (4.4.6), в приближении эффективной массы (см. разд. 2.4) получают

$$\mathbf{j} = e^2 n_e \langle \tau \rangle \mathbf{E} / m^*, \quad \sigma = e^2 n_e \langle \tau \rangle / m^*; \quad (4.4.9)$$

здесь $\langle \tau \rangle$ — усредненное время свободного пробега,

$$\langle \tau \rangle = \int \tau(\mathcal{E}) \mathcal{E}^{3/2} \exp[-\mathcal{E}/(k_B T)] d \mathcal{E} / \int \mathcal{E}^{3/2} \exp[-\mathcal{E}/(k_B T)] d \mathcal{E}$$

(в этом случае усреднение τ зависит от температуры).

В вырожденном газе функция распределения близка к ступенчатой, ее производная отлична от нуля только вблизи поверхности Ферми, что вносит значительные изменения в переносные свойства. Записывают интеграл по объему в \mathbf{k} -пространстве в виде интегралов по изоэнергетической поверхности в \mathbf{k} -пространстве $dS(\mathcal{E})$ и по нормали к этой поверхности:

$$\begin{aligned} \int \varphi d \mathbf{k} &= \int \varphi d k_x d k_y d k_z = \int \varphi d S(\mathcal{E}) |d \mathbf{k} / d \mathcal{E}| d \mathcal{E} = \int (\varphi / |\nabla_{\mathbf{k}} \mathcal{E}|) d S(\mathcal{E}) d \mathcal{E} = \\ &= \int \varphi / (\hbar |\mathbf{v}|) d S(\mathcal{E}) d \mathcal{E}, \end{aligned}$$

где φ — подынтегральное выражение; тогда

$$\mathbf{j} = \int [e^2 \mathbf{v}(\mathbf{v}, \mathbf{E})] \tau (-\partial f^0 / \partial \mathcal{E}) / (4\pi^3 \hbar |\mathbf{v}|) d S(\mathcal{E}) d \mathcal{E}.$$

В случае вырожденного электронного газа производная $\partial f^0 / \partial \mathcal{E}$ отлична от нуля только при $\mathcal{E} = \mathcal{E}_F$, т.е. можно считать $\mathbf{v} \equiv \mathbf{v}_F$, $\tau \equiv \tau_F$. Вынося \mathbf{v}_F и τ_F из-под интеграла по $d \mathcal{E}$, с учетом

$$-\int (d f_F / d \mathcal{E}) d \mathcal{E} = f_F(0) - f_F(\infty) = 1$$

получают

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= \int [e^2 \mathbf{v}(\mathbf{v}, \mathbf{E}) \tau / (4\pi^3 \hbar |\mathbf{v}|)] dS(\mathcal{E}) = \\ &= \{ [e^2 \tau / (4\pi^3 \hbar)] \int (\mathbf{v}, \mathbf{v}_j / |\mathbf{v}|) dS(\mathcal{E}_F) \} \mathbf{E}. \end{aligned} \quad (4.4.10)$$

Здесь в фигурных скобках записан тензор электропроводности $\tilde{\sigma}$, учитывающий анизотропию, — (4.4.10) фактически является его определением. В кристаллах с кубической симметрией $|\mathbf{j}||\mathbf{E}$, тогда $\tilde{\sigma}$ превращается в скаляр:

$$\sigma = [1/(12\pi^3)] (e^2 \tau / \hbar) \int v_F dS(\mathcal{E}_F) = [1/(12\pi^3)] (e^2 \tau / \hbar) \int l_F dS(\mathcal{E}_F) \quad (4.4.11)$$

(фактор $1/3$ возникает при усреднении по скоростям).

Отметим, что значение σ пропорционально площади поверхности Ферми и не зависит явно от температуры (если не считать возможной температурной зависимости l или τ).

Рассмотрим вид функции распределения f при наличии электрического поля. Согласно (4.4.1), (4.4.11), (4.4.5),

$$f = f_F + [-(\partial f_F / \partial \mathcal{E}) \nabla_k \mathcal{E} \tau \mathbf{E} / \hbar] = f_F + \nabla_k f_F (-e\tau \mathbf{E} / \hbar). \quad (4.4.12)$$

Разложив f в ряд Тейлора с учетом только первых двух членов

$$f \cong f^0 + \nabla_k f^0 (\mathbf{k} - \mathbf{k}') + \dots \quad (4.4.13)$$

и сравнив (4.4.12) и (4.4.13), получим, что f соответствует равновесной функции распределения f'_F , сдвинутой в \mathbf{k} -пространстве на расстояние

$$\mathbf{k}' = e\tau \mathbf{E} / \hbar$$

в направлении действия поля (рис. 4.4.1). Это можно интерпретировать так, что

$$f = f[\mathcal{E}(\mathbf{k}) + e\tau \mathbf{v} \mathbf{E}],$$

т.е. электрон со скоростью \mathbf{v} движется в электрическом поле в течение времени τ , и перемещение (в \mathbf{k} -пространстве) приповерхностных электронов эквивалентно тому, что каждый из электронов (и приповерхностных, и внутренних) сдвинулся на $\delta \mathbf{k} = m^* \delta \mathbf{v}$, т.е. приобрел дрейфовую скорость

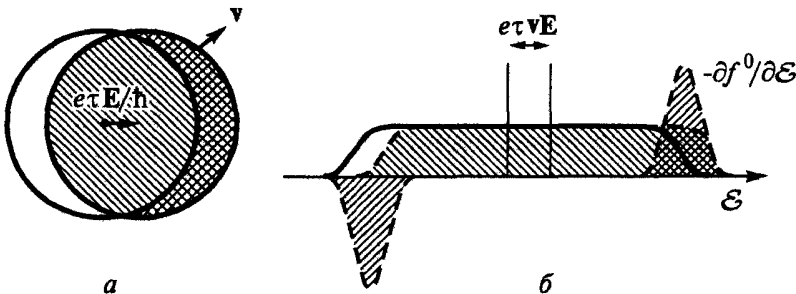


Рис. 4.4.1. Функция распределения электронов в электростатическом поле: *a* — смещение поверхности Ферми; *b* — смещение распределения Ферми

$$\delta v = e\tau v E / (m^* v) = e\tau E / m^* .$$

Плотность тока при общей концентрации квазисвободных электронов n_e

$$j = en\delta v = n_e e^2 \tau E / m^* ,$$

т.е. электропроводность вырожденного электронного газа в твердых телах

$$\sigma = ne^2\tau/m^* , \tag{4.4.14}$$

что формально с точностью до отличия m_e от m_e^* и τ от $\langle \tau \rangle$ совпадает с формулой для электропроводности в газовой плазме и невырожденной плазме твердого тела.

Можно показать, что зависимость (4.4.11) выполняется и в невырожденной плазме, причем (4.4.11) и (4.4.14) эквивалентны; в вырожденном газе (4.4.11) правильнее отражает суть явления: в переносе участвуют лишь электроны, расположенные возле уровня Ферми.

Теплопроводность электронного газа

Рассмотрим однородный образец с градиентом температуры $\nabla_r T \neq 0$ при отсутствии полей. Тогда линеаризованное уравнение Больцмана в тау-приближении (4.4.4) дает

$$g = (-\partial f^0 / \partial \mathcal{E}) [(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F) / T] \tau v \nabla_r T . \tag{4.4.15}$$

Вид соответствующей функции распределения показан на рис. 4.4.2. Величина g отлична от нуля только в окрестности \mathcal{E}_F , но фактор $(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)$ в (4.4.15) приводит к разным знакам добавки g для $\mathcal{E} > \mathcal{E}_F$ и $\mathcal{E} < \mathcal{E}_F$, в результате суммарная функция распределения похожа на равновесную, но с одной стороны край распределения круче, чем с другой, и поток теплоты отличен от нуля из-за того, что в одну сторону (в сторону $-\nabla_r T$) идут электроны, которые «горячее» средней температуры на $\delta T = -\tau v \nabla_r T$ (их функция распределения более пологая, что соответствует более нагретому ферми-газу), а в другую — электроны «холоднее» на δT .

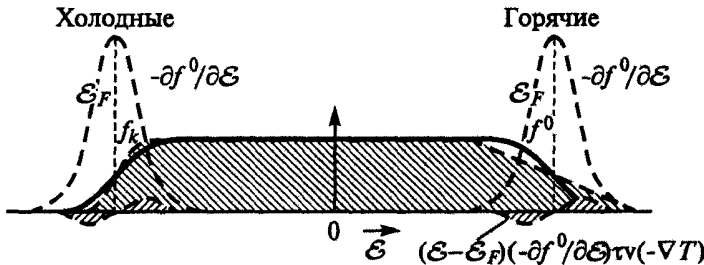


Рис. 4.4.2. Функция распределения электронов при градиенте температуры

Среднее время свободного пробега τ зависит от рассматриваемого процесса, т.е. при анализе теплопроводности τ_λ может быть иным, чем для электропроводности τ_σ . Неупругие столкновения с малым (относительно k_F) изменением импульса, но заметным (по сравнению с $(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F) \approx k_B T$) изменением энергии практически не влияют на перенос заряда, однако существенны для потока теплоты: например, после такого рассеяния вместо горячего электрона (с $\mathcal{E} - \mathcal{E}_F > 0$) в данном направлении движется холодный (с $\mathcal{E} - \mathcal{E}_F < 0$). Упругие же соударения, меняя направление движения и оставляя неизменным как заряд, так и $(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)$, одинаковым образом влияют на σ и λ , т.е. $\tau_\sigma \cong \tau_\lambda$. Так, электрон-фононные рассеяния при $T > \Theta_D$ почти одинаково влияют на τ_σ и τ_λ . При $T \ll \Theta_D$, напротив, электрон-фононные соударения приводят к передаче энергии порядка $k_B T$ и $\tau_\sigma \neq \tau_\lambda$.

Связь потоков теплоты и переноса заряда

В случае одновременного действия \mathbf{E} и $\nabla_r T$ кинетическое уравнение (4.4.4) имеет вид (в тау-приближении для однородной среды)

$$g = (-\partial f^0 / \partial \mathcal{E}) \tau v \{ e\mathbf{E} + [(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)/T](-\nabla_r T) \}.$$

Аналогично (4.4.6) для плотности тока получают

$$\mathbf{j} = \int e v dN_e = \int e v f d\zeta = \int e v g \nabla_k \zeta dk = e^2 K_0 \mathbf{E} + e K_1 (-\nabla_r T)/T, \quad (4.4.16)$$

где кинетические коэффициенты K_0 и K_1 (в общем случае тензоры)

$$K_n = [1/(4\pi^3)] (\tau/\hbar) \int [(v_i v_j) (\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)^n (-\partial f^0 / \partial \mathcal{E}) / |v|] dS d\mathcal{E}$$

(в случае вырожденного газа интегрирование проводят только по поверхности Ферми). Для потока теплоты (переносимая энергия равна $\mathcal{E} - \mathcal{E}_F$):

$$\begin{aligned} w &= \int (\mathcal{E} - \mathcal{E}_F) v dN_e = \int (\mathcal{E} - \mathcal{E}_F) v f d\zeta = \int (\mathcal{E} - \mathcal{E}_F) v g \nabla_k \zeta dk = \\ &= e K_1 \mathbf{E} + (1/T) K_2 (-\nabla_r T). \end{aligned} \quad (4.4.17)$$

Из (4.4.16) и (4.4.17) следует, что потоки теплоты и перенос заряда оказываются взаимосвязанными. Этим объясняются так называемые *термоэлектрические эффекты* (эффекты Зеебека, Пельтье, Томсона, см. разд. 1.5). Очевидна связь коэффициентов в (4.4.16), (4.4.17) с σ и λ_e . Действительно, при $\nabla_r T = 0$ $\mathbf{j} = e^2 K_0 \mathbf{E} = \sigma \mathbf{E}$, т.е.

$$\sigma = e^2 K_0; \quad (4.4.18)$$

при $\mathbf{E} = 0$ $w = -(K_2/T) \nabla_r T = -\lambda_e \nabla_r T$, т.е.

$$\lambda_e = K_2 T. \quad (4.4.19)$$

При $\tau_\sigma = \tau_\lambda$ из свойств функции распределения Ферми следует:

$$K_2 = (1/3) \pi^2 (k_B T)^2 K_0. \quad (4.4.20)$$

С учетом (4.4.18), (4.4.19) и (4.4.20) получают соотношение между электронной теплопроводностью и электропроводностью — закон Видемана — Франца:

$$\lambda = (\pi^2/3)(k_B^2/e^2)T\sigma.$$

Эффект Холла

Рассмотрим кинетическое уравнение в тау-приближении (4.4.4) для однородного изотермического образца, помещенного в электромагнитное поле

$$eE\nu(-\partial f^0/\partial \mathcal{E}) = g/\tau + (e/\hbar)[\mathbf{v}, \mathbf{B}] \nabla_k g. \quad (4.4.21)$$

Решение ищут в виде

$$g = (-\partial f^0/\partial \mathcal{E})\tau v e \mathbf{A},$$

где \mathbf{A} — вектор, подлежащий определению; тогда (4.4.21) в модели почти свободных электронов принимает вид

$$\mathbf{vE} = \mathbf{vA} + (e\tau/m^*)(\mathbf{v}, \mathbf{B}, \mathbf{A}).$$

Последнее уравнение удовлетворяется тождественно при

$$\mathbf{E} = \mathbf{A} + (e\tau/m^*)(\mathbf{B}, \mathbf{A}).$$

Из геометрических соображений (рис. 4.4.3) следует, что

$$\mathbf{A} = \{\mathbf{E} - (e\tau/m^*)(\mathbf{B}, \mathbf{E})\} / [1 + (e\tau\mathbf{H}/m^*)^2].$$

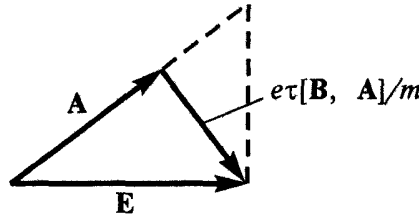


Рис. 4.4.3. К выводу формулы для эффекта Холла

Электрический ток при этом $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{A}$, где σ — электропроводность при отсутствии магнитного поля, векторы \mathbf{j} и \mathbf{E} не параллельны, т.е., как и в плазме возникает поперечная (холловская) составляющая ЭДС (см. также разд. 1.5). При $\mathbf{B} \perp \mathbf{j}$ поперечный ток Холла $\mathbf{j}_H = (e\tau/m^*)\mathbf{jB}$, что с точностью до замены m_e на m^* совпадает с выражением ЭДС Холла для газовой плазмы.

Термоэлектрические, гальваномагнитные и термомагнитные явления

Кинетическое уравнение (4.4.4) описывает целый ряд эффектов, которые по типу действующих факторов разделяют на три основные группы: термоэлектрические (∇T , E), гальваномагнитные (B , E) и термомагнитные (∇T , B); внутри каждой группы различия между отдельными эффектами связаны, например, с взаимной ориентацией действующих сил (поперечные, продольные эффекты) (см. разд. 5.3).

Взаимодействие электронов проводимости с переменным электромагнитным полем

Рассмотрим взаимодействие электронов в однородном твердом теле с переменным электромагнитным полем с E -составляющей вида $E = E_0 \exp(i \mathbf{k}_v \mathbf{r} - i \omega t)$, где \mathbf{k}_v — волновой вектор излучения; ω — частота излучения*. Кинетическое уравнение (4.4.4) принимает вид

$$e E v (-\partial f_F / \partial \mathcal{E}) = g / \tau + v \nabla_r g + \partial g / \partial t. \quad (4.4.22)$$

Решение ищут в виде $g = g^0 \exp(i \mathbf{k}_v \mathbf{r} - i \omega t)$. Подставив выражения для E и g в (4.4.22), получают

$$e E_0 v (-\partial f_F / \partial \mathcal{E}) = g^0 / \tau + i \mathbf{k}_v v g^0 - i \omega g^0,$$

откуда

$$g^0 = (-\partial f_F / \partial \mathcal{E}) e \tau v E_0 / (1 - i \omega \tau + i \mathbf{k}_v v g^0).$$

Плотность тока (аналогично (4.4.6))

$$\mathbf{j} = \int e v dN_e = [e^2 / (4\pi^3)] \int \{ \tau v(\mathbf{v}, E) / [1 - i \tau(\omega - \mathbf{k}_v \mathbf{v})] v \} dS_F. \quad (4.4.23)$$

Предполагая наличие кубической симметрии у металла в случае нерелятивистских скоростей электрона, $\omega \gg \mathbf{k}_v \mathbf{v}_k$, из (4.4.23) получают

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) &= e^2 / (12\pi^3) \int \tau v (1 + i \omega \tau) / (1 + \omega^2 \tau^2) dS_F = \\ &= \sigma(0) (1 + i \omega \tau) / (1 + \omega^2 \tau^2), \end{aligned} \quad (4.4.24)$$

где $\sigma(0)$ — статическая электропроводность. Соотношение (4.4.24) между $\sigma(\omega)$ и $\sigma(0)$ полностью аналогично соответствующему соотношению в газовой плазме.

Рассмотрим диссипацию энергии электромагнитной волны вследствие взаимодействия с квазисвободными электронами металла. Электромагнитное поле при отсутствии столкновений электронов вызывает

* Напомним, что к комплексным числам переходят для удобства проведения вычислений; при получении измеряемых величин в комплексных выражениях принимают во внимание лишь действительные части выражений.

лишь их осцилляцию, т.е. энергия не поглощается, столкновения же приводят к передаче энергии от электронов с необходимостью отбора энергии от волны для восстановления прерываемых колебаний. Этот механизм напоминает диссипацию энергии электромагнитной волны в плазме из-за возбуждаемых в ней токов. Энерговыведение вследствие джоулева нагрева наведенными токами определяется средней действительной частью произведения $\mathbf{j}(t, \mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(t, \mathbf{r})$:

$$\mathbf{jE} = \text{Re}\{\mathbf{E}_0 \exp[2i \mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r} - 2i\omega t] \sigma(\omega)\}.$$

После усреднения по колебаниям экспоненциальный фактор пропадает. Тогда коэффициент поглощения — величина, обратная длине, на которой энергия волны $\epsilon_0 \mathcal{E}_0^2 / 2$ уменьшается в e раз:

$$\alpha'_v = \text{Re}(\mathbf{jE}) / (\epsilon_0 \mathbf{E}_0^2 c) = \text{Re}[\sigma(\omega)] / (c\epsilon_0) = \sigma(\omega) / [c\epsilon_0(1 + \omega^2 \tau^2)], \quad (4.4.25)$$

где c — скорость света. При $\omega^2 \tau^2 \gg 1$ коэффициент поглощения электромагнитного излучения обратно пропорционален квадрату частоты; такая же зависимость, как и (4.4.25), наблюдается в спектре поглощения газовой плазмы, обусловленном передачей энергии излучения свободным электронам (обратное тормозное поглощение).

- Процессы электронного переноса заряда и энергии, термоэлектрические, гальваномангнитные, термомагнитные эффекты, взаимодействие квазисвободных электронов с электромагнитным полем осуществляются в металлах группой электронов с энергиями, близкими к энергии Ферми. Все эти процессы описываются кинетическим уравнением Больцмана, записанным с учетом вырождения электронного газа.

5. Процессы переноса. Транспортные свойства реальных твердых тел

5.1. Электропроводность

На основе представлений о квазичастицах и их статистических свойствах, а также решений кинетического уравнения проанализированы зависимости для электропроводности реальных твердых тел: металлов (простых и переходных), полупроводников и диэлектриков, как чистых веществ, так и легированных, кристаллических, аморфных.

Концентрация квазисвободных электронов в полупроводниках настолько меньше их числа в металлах, что электропроводность последних оказывается существенно выше. В соответствии с материалами, изложенными в разд. 4.4, для данного металла при известной поверхности Ферми зависимость $\sigma(T)$ выражается только во влиянии T на длину (или время) свободного пробега при $\mathcal{E} = \mathcal{E}_F$.

В полупроводниках σ невырожденного электронного газа описывается формулой $\sigma = n_e e^2 \langle \tau \rangle / m^*$, где n_e сильно зависит от T и наличия дефектов. При близких по порядку величины сечениях взаимодействия Σ_{ej} и концентрациях n_j рассеивателей значения $\tau = (n_j \Sigma_{ej} v_e)^{-1}$ для металлов гораздо меньше, чем для полупроводников, из-за того, что скорость электронов, соответствующая \mathcal{E}_F , гораздо выше тепловой скорости электронов полупроводников.

Электропроводность металлов

Для металла электросопротивление складывается из вкладов рассеяния электронов на дефектах, фононах, электронах, магнонах и др.:

$$\rho = \rho_d + \rho_{ph} + \rho_e + \rho_m + \dots$$

(правило Матиссена). В металлах при высоких температурах важную роль играет рассеяние на фононах ρ_{ph} . При $T \geq \Theta_D$ спектр фононов не меняется, а энергетический спектр электронов, переносящих ток (как и

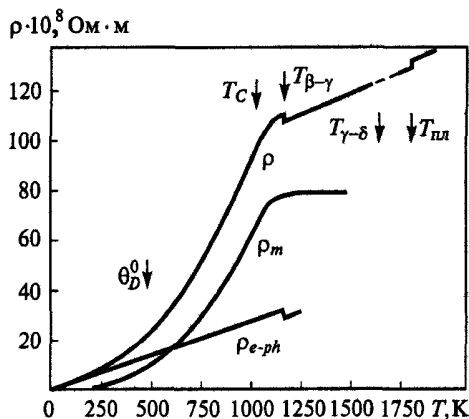


Рис. 5.1.1. Зависимость $\rho(T)$ для Fe; $\rho = \rho_{e-ph} + \rho_{e-m}$,

где ρ_{e-ph} — электрон-фононная, ρ_{e-m} — электрон-магنونная составляющие

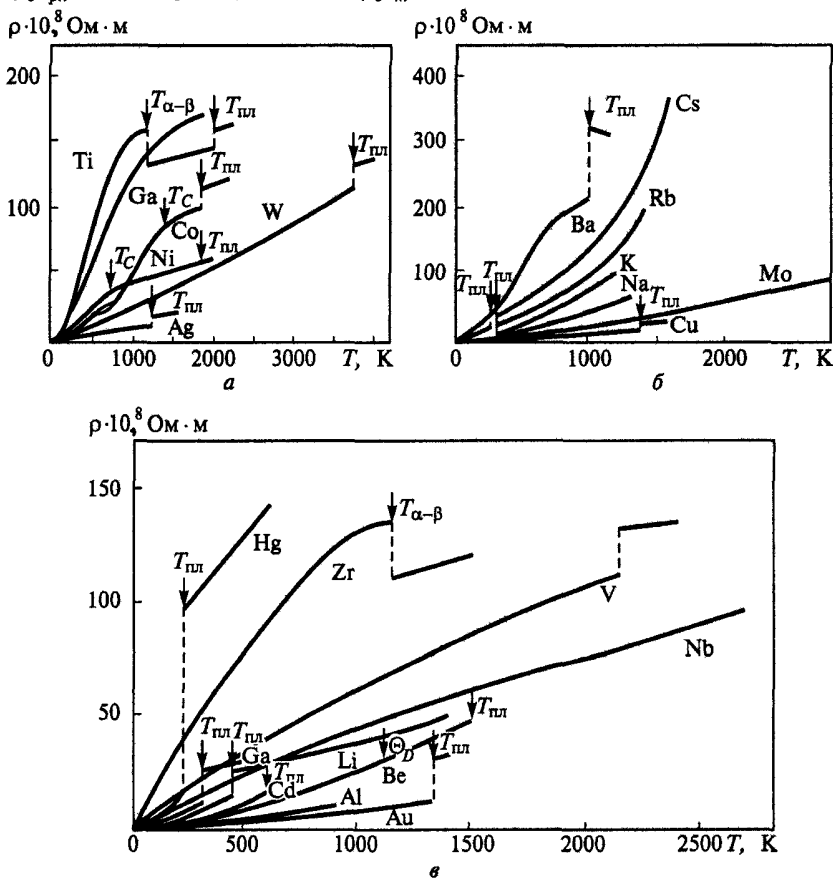


Рис. 5.1.2. Температурные зависимости (а - в) удельного электросопротивления металлов

средние сечения электрон-фононного рассеяния), практически не зависит от температуры (энергии $\mathcal{E}_e \sim \mathcal{E}_F$), число же рассеивающих фононов пропорционально T , т.е. связанная с электрон-фононным рассеянием составляющая электросопротивления $\rho_{ph} \sim T$. Поэтому электросопротивление часто считают пропорциональным T . Однако реальные зависимости $\sigma = \sigma(T)$ значительно сложнее (рис. 5.1.1—5.1.3). Отклонения от зависимости $\rho_{ph} \sim T$ связаны с вымораживанием фононов при $T < \Theta_D$ зависимостью $\Theta_D = \Theta_D(T)$; другие нелинейности $\rho = \rho(T)$ объясняются электрон-магнонным рассеянием, фазовыми переходами и др. При $T \ll \Theta_D$ расчеты с учетом уменьшения числа фононов и изменения их спектра дают зависимость $\sigma \sim T^{-5}$. Точнее, определяемое электрон-фононными рассеяниями удельное электросопротивление

$$\rho = \text{const} \cdot T^5 \int_0^{\Theta_D/T} x^5 / [(e^x - 1)(1 - e^{-x})] dx, \quad x = \Theta_D/T \quad (5.1.1)$$

(соотношение Блоха — Грюнайзена), интеграл в (5.1.1) равен $x^4/4$ при малых x и константе при больших значениях x ; вид зависимости $\rho(T)/\rho(\Theta_D)$ представлен на рис. 5.1.4.

На $\rho(T)$ оказывают влияние температурное расширение решетки и связанное с ним изменение Θ_D . Поэтому при преобладании электрон-фононного рассеяния при $T > \Theta_D$ часто имеется более быстрое, чем линейное, нарастание электросопротивления.

Рассеяние электронов в переходных металлах может быть связано с рассеянием электронов на магнонах, т.е. с разупорядочением ориентации спинов атомов, дополнительный источник беспорядка приводит

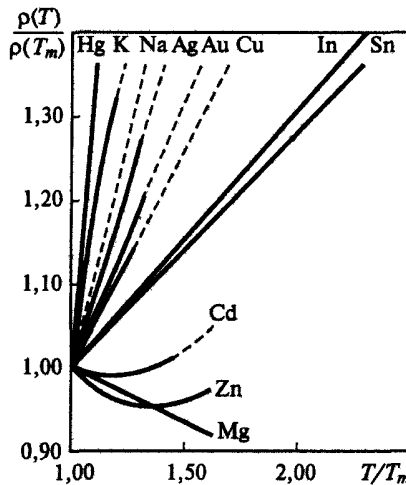


Рис. 5.1.3. Температурные изменения электросопротивления жидких металлов

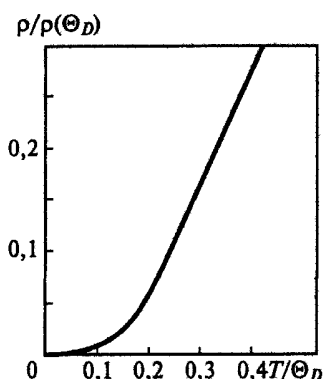


Рис. 5.1.4. Электросопротивление металлов вследствие рассеяния на фононах при малых температурах

к значительному увеличению ρ . Поскольку при низких температурах имеет место упорядочение, а при $T \geq T_C$ (где T_C — температура Кюри) происходит полная хаотизация ориентации спинов, это сопротивление падает с уменьшением T при $T < T_C$, а при $T > T_C$ наступает насыщение (см. рис. 5.1.1).

В чистых металлах и их сплавах при различных условиях (T , p) могут существовать фазы, отличающиеся строением кристаллической решетки. При переходе из одной фазы в другую в значениях электропроводности наблюдаются скачки значения ρ как в одну, так и в другую сторону, причина этому — различное взаимодействие разных кристаллических структур с электронным газом, а также переходы типа порядок — хаос при плавлении металла (при этом с ростом температуры и степени беспорядка ρ растет). На значения ρ влияет также «история» обработки образца (наклеп, деформация, закалка, намагничивание).

Сверхпроводимость

При низких температурах $T < T_s$ (где T_s — температура сверхпроводящего перехода) некоторые металлы, полупроводники и сплавы скачком теряют свое электросопротивление. Причина этого, согласно теории БКШ (Бардина — Купера — Шриффера), состоит в образовании куперовских пар — пар электронов, обменивающихся виртуальными фононами. Естественно, для устойчивости таких пар необходимо сильное электрон-фононное взаимодействие, т.е. в обычном, несверхпроводящем состоянии указанные вещества являются достаточно плохими проводниками (в них эффективно электрон-фононное рассеяние). T_s зависит от магнитного поля: последнее затрудняет переход в сверхпроводящее состояние. При $T = 0$ сверхпроводимость существует только при $H < H_s$,

при $0 < T < T_s$ — при $H < H_s(T)$, последняя зависимость описывается формулой вида

$$H_s(T) = H_0[1 - 1,06(T/T_s)^2],$$

а для $T = T_C$

$$H_s(T) = 1,73H_0(1 - T/T_s).$$

При переходе в сверхпроводящее состояние магнитное поле вытесняется из сверхпроводника (идеальный диамагнетик, *эффект Мейснера*), толщина переходного слоя на границе

$$\lambda = \lambda_0[1 - (T/T_s)^4]^{-1/2},$$

где $\lambda_0 \approx 5 \cdot 10^{-8}$ м; магнитное поле спадает по закону $B = B_0 e^{-x/\lambda}$ (здесь x — расстояние от границы).

Электропроводность сплавов металлов

В сплавах металлов электросопротивление зависит от того, является ли данный образец твердым раствором (легирующий элемент равномерно распределен по объему), либо он состоит из отдельных фаз с разным химическим составом. Например, отожженная сталь состоит из смеси фаз α -Fe и Fe_3C , а закаленная — твердый раствор углерода в α -Fe. В случае смеси фаз электросопротивление обычно близко к значению ρ для наиболее проводящей фазы (для стали α -Fe), хотя при выпадении плохо проводящей фазы по краям зерен такие «перегородки» могут существенно увеличить сопротивление образца.

Твердые растворы с небольшим содержанием примеси обычно представляют собой поликристаллы с определенным количеством точечных дефектов, образующих рассеивающие центры, электросопротивление при легировании растет. Это является общим правилом даже в том случае, когда в металле A с низкой электропроводностью растворяется металл B с высокой электропроводностью. Повышение ρ при образовании твердого раствора (легировании) может быть весьма значительным. Например, введение 0,2% (ат.) As или Fe в золото приводит к росту значения ρ при температуре $0^\circ C$ в 2 раза.

Электрическое сопротивление слабо концентрированного твердого раствора $\rho = \rho_0 + \rho'$, где ρ_0 — сопротивление основного компонента (растворителя); ρ' — остаточное сопротивление, равное $s\Delta\rho$ (здесь s — атомарное содержание примеси; $\Delta\rho$ — добавочное сопротивление на 1% (ат.) примеси); второе слагаемое в формуле не зависит от температуры.

Из приведенных в разд. 4.2 закономерностей рассеяния электронов на ионизованных и нейтральных дефектах следует, что возрастание сопротивления, вызванное содержанием 1% (ат.) различных металлов (кроме переходных), растворенных в одном и том же растворителе, зависит от валентности растворителя и растворенных металлов: чем больше раз-

личие между их валентностями, тем больше добавочное сопротивление, т.е. $\Delta\rho = a + b(z - z_p)^2$, где a и b — константы; z и z_p — валентности легирующего компонента и металла-растворителя (*правило Линде*). Правая часть диаграммы на рис. 5.1.5 (примеси непереходных металлов) является наглядным подтверждением этого правила: через соответствующие точки для ρ можно провести параболу. Левая часть иллюстрирует аномалию при растворении переходных металлов, связанную с описанными выше рассеяниями на магнонах. Максимум сопротивления в двойных сплавах, как правило, лежит при 50% (ат.): $1/\sigma \sim c(1 - c)$, где c — атомная доля одного из компонентов (рис. 5.1.6).

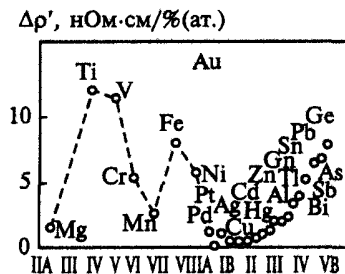


Рис. 5.1.5. Добавочное сопротивление на 1% (ат.) примеси в Au

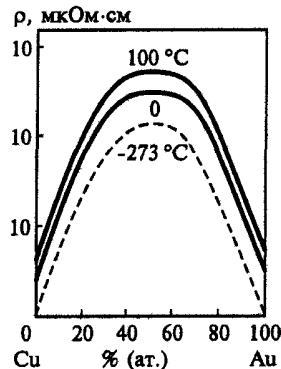


Рис. 5.1.6. Зависимость удельного электросопротивления сплавов Cu и Au от состава

В твердых растворах ферромагнетиков и сильно парамагнитных металлов максимальное сопротивление может соответствовать концентрации, отличной от 50% (ат.). Например, сопротивление растворов благородных металлов и металлов переходных (при больших концентрациях) аномально высоко вследствие того, что валентные электроны могут переходить на лежащие глубже недостроенные d - или f -уровни переходных металлов, и число электронов, создающих электрический ток, уменьшается, т.е. проявляется s — d - и s — f -рассеяние электронов.

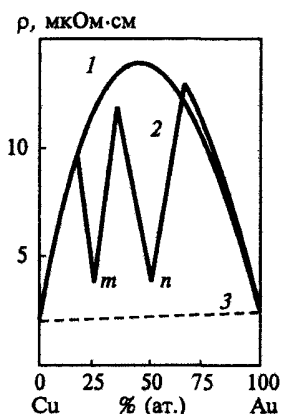


Рис. 5.1.7. Удельное сопротивление сплавов Cu и Au: 1 — закаленные сплавы; 2 — сплавы после отжига; 3 — зависящая от температуры часть сопротивления

При стехиометрических соотношениях компонентов, соответствующих составу интерметаллического соединения, возможно образование упорядоченной кристаллической решетки: электрическое поле ионного состава решетки становится при упорядочении более симметричным, что уменьшает значение ρ (рис. 5.1.7).

Влияние наклепа

Влияние образующихся при деформации (наклепе) дислокаций и вакансий на электросопротивление чистых металлов относительно мало и при нормальных температурах не превышает 2...6% (табл. 5.1.1). Роль таких дефектов заметна лишь при малых температурах, где они дают вклад в остаточное сопротивление, обусловленное факторами, не зависящими от температуры (рис. 5.1.8).

Таблица 5.1.1

Сравнение влияния различных дефектов на изменение сопротивления металлов

Тип дефекта	$\Delta\rho$	Al	Cu	Ag	Au
Вакансии	мкОм · см/(% (ат.))	2,2	1,6	1,3±0,7	1,5±0,3
Междоузельные атомы	мкОм см/(% (ат.))	4,0	2,5	—	—
Границы зерен	10^{-7} мкОм · см/(см ² /см ³)	13,5	31,2	—	35,0
Дислокации	10^{-13} мкОм · см/(см/см ³)	10,0	1,0	—	—

При наклепе и отжиге твердых растворов, даже слабоконцентрированных, их электрическое сопротивление изменяется в большей степени, чем сопротивление чистых металлов в тех же условиях; еще более зна-

чительно изменение электрического сопротивления при наклепе упорядоченных твердых растворов (рис. 5.1.9): при наклепе порядок в расположении атомов вследствие относительного перемещения пачек скольжения и отдельных атомных плоскостей нарушается.

Пластическая деформация гетерогенных (неоднофазных) структур может и несколько увеличивать электропроводность — вследствие образования ориентированной структуры с частичным разрушением перегородок из плохо проводящей фазы (рис. 5.1.10).

При большом количестве статистически расположенных дефектов (аморфный металл) рассеяние приобретает коллективный характер. При этом правило Матиссена может нарушаться. По электропроводности аморфные металлы ближе к жидким металлам, чем к кристаллическим.

У аморфных металлических сплавов при комнатной температуре $\rho = (1...2) \cdot 10^{-4}$ Ом·см, что в 2—3 раза превышает ρ соответствующих кристаллических сплавов и слабо зависит от T . Это связано с особенностями структуры аморфных металлов. В кристаллических металлах длина свободного пробега электрона составляет примерно 50 периодов решетки даже при T , близкой к $T_{пл}$. Отсутствие дальнего порядка в металлических стеклах обуславливает малую длину свободного пробега, соизмеримую с межатомным расстоянием.

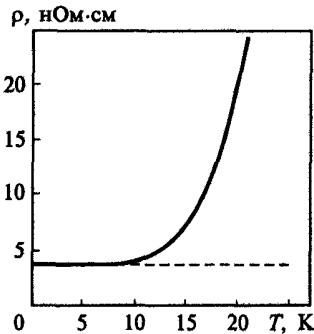


Рис. 5.1.8. Удельное сопротивление металла при малых температурах

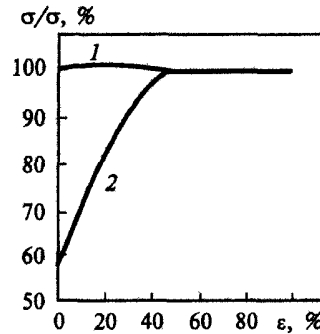


Рис. 5.1.9. Зависимость электрического сопротивления сплава CuAu от степени деформации ϵ : 1 — закаленный, 2 — отожженный образец

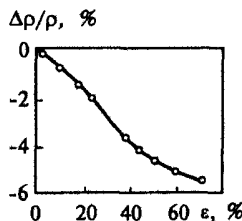


Рис. 5.1.10. Зависимость изменения электрического сопротивления холодной вытянутой стали (с 0,58% C) от степени обжатия

Электропроводность полупроводников

Электропроводность полупроводников в слабых электрических полях может быть обусловлена движением электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне; также возможна проводимость по примесям σ' :

$$\sigma = en_e\mu_e + en_h\mu_h + \sigma',$$

где $\mu_e = e \langle \tau_e \rangle / m_e^*$, $\mu_h = e \langle \tau_h \rangle / m_h^*$ — подвижности электронов и дырок.

В случае большой концентрации носителей заряда газ оказывается вырожденным; при этом подвижность почти не зависит от температуры.

В более важном случае невырожденного бoльцмановского распределения носителей заряда наиболее вероятно тепловая скорость носителей заряда (для определенности электронов) $\langle v \rangle = [8k_B T / (\pi m^*)]^{1/2}$. Зависимость длины свободного пробега l от энергии электрона \mathcal{E} может быть аппроксимирована в виде

$$l = AT^p (\mathcal{E} - \mathcal{E}_C)^q, \quad A = \text{const}, \quad (5.1.2)$$

где \mathcal{E}_C — граница зоны (для электронов — зоны проводимости), а числа p и q зависят от того, на чем (фононах, дефектах и т.д.) происходит рассеяние. Тогда после усреднения по энергиям можно получить

$$\mu = BT^{p+q-1/2}.$$

Такая температурная зависимость содержит фактор T^p из зависимости (5.1.2), фактор T^q , полученный из $(\mathcal{E} - \mathcal{E}_C)^q$ при усреднении (так как среднее отклонение энергии частиц от дна зоны — порядка T), а фактор $T^{-1/2}$ появился в результате деления на среднюю скорость. В частности, для рассеяния на продольных акустических (LA -) фононах при $T > \Theta_D$ l пропорционально T^{-1} (числу фононов), т.е. $p = -1$, $q = 0$ и соответствующая подвижность $\mu = BT^{-3/2}$. При рассеянии на ионизованных дефектах длина пробега не зависит от температуры и обратно пропорциональна резерфордскому сечению, т.е. $(\mathcal{E} - \mathcal{E}_C)^2$, $q = 2$, $p = 0$, и μ пропорциональна $T^{3/2}$. Точнее,

$$\mu = 64n_i (\epsilon_0 \epsilon / z)^2 \times \\ \times (\pi / m^*)^{1/2} (2k_B T / e^2)^{3/2} / \ln\{1 + (12\pi\epsilon_0 \epsilon k_B T / [ze^2 n_i^{1/3}])^2\},$$

где z — заряд примеси. Если температура не слишком мала, а концентрация примеси не очень велика, т.е. если аргумент логарифма гораздо больше единицы, то знаменатель слабо зависит от n_i и T и $\mu \approx CT^{3/2} n_i^{-1}$, $C = \text{const}$. В случае, когда под логарифмом находится величина порядка единицы, получается иная зависимость вида $\mu \approx CT^{-1/2} n_i^{-5/3}$. Заметим, что подвижность не зависит от знака заряда примеси. С двумя указанными

ми (обычно основными) механизмами рассеяния на LA -фононах и ионизованных дефектах конкурируют и некоторые другие. Так, в ионных кристаллах при высоких температурах может оказаться основным рассеяние электронов на TO -фононах, тогда значение μ пропорционально $\exp[\hbar\omega_E/(k_B T)]$, где ω_E — характерная частота оптических фононов.

Значительно уменьшить подвижность электрона в полярном кристалле может образование полярона, который обладает большой m^* .

Рассеяние в полупроводниках может быть обусловлено не только ионизованной, но и нейтральной примесью; сечение рассеяния (см. разд. 4.2) обратно пропорционально скорости электрона, так что подвижность оказывается не зависящей от \mathcal{E} и T и примерно равной $\mu \approx e/(20\hbar a_0 n_0)$, где n_0 — концентрация примесей. Такое рассеяние наиболее эффективно для быстрых электронов (которые меньше взаимодействуют с ионизованными примесями) при низких температурах (когда мало фононов).

Рассеяние происходит также на дислокациях (особенно если они оказываются заряженными), на границах зерен и др.

Электропроводность аморфных полупроводников

Предположим, что плотность состояний имеет вид, изображенный на рис. 2.5.17, б. В рамках этой модели в аморфном полупроводнике различают три механизма проводимости.

1. Проводимость, связанная с носителями, которые возбуждены в нелокализованном состоянии. В этом случае перенос осуществляется аналогично тому, как это имеет место в кристаллических полупроводниках. Опыт показывает, что во многих аморфных полупроводниках ток переносится дырками. Тогда

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-(\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_V)/(k_B T)],$$

где $\sigma_0 \approx 100 \dots 500 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ не зависит от T ; при этом значение μ пропорционально T^{-1} .

2. Проводимость, связанная с носителями, возбужденными в локализованные состояния, расположенные в «хвостах» зон, т.е. вблизи \mathcal{E}_A или \mathcal{E}_B (см. рис. 2.5.17, б). Если ток переносится также дырками, то проводимость, осуществляемая в этом случае путем перескоков, определяется выражением $\sigma = \sigma_1 \exp[-(\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_B + \Delta\mathcal{E}_1)/(k_B T)]$, где \mathcal{E}_B — энергия края «хвоста» флуктуационных состояний; $\Delta\mathcal{E}_1$ — энергия активации перескоков (прыжков); обычно $\sigma_0/\sigma_1 \approx 10^2 \dots 10^4$.

3. Прыжковая проводимость, связанная с носителями, которые совершают перескок между локализованными состояниями вблизи уровня Ферми с различными энергиями (рис. 5.1.11). Для прыжка в более высокоэнергетическое состояние электрон должен получить энергию $\Delta\mathcal{E}$ от фонона: при $T = 0 \text{ К}$ прыжковая проводимость равна нулю.

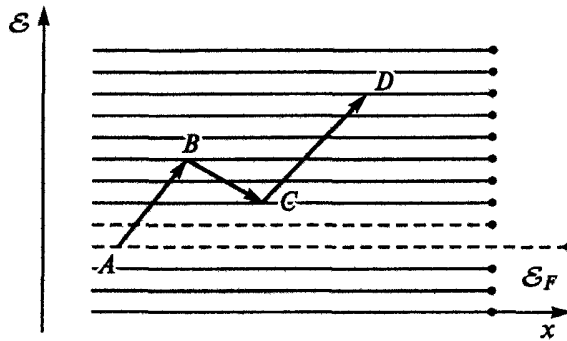


Рис. 5.1.11. О механизмах прыжковой (перескоковой) проводимости

В прыжковой проводимости принимают участие только электроны с энергиями в интервале порядка $k_B T$ около уровня Ферми. Число таких электронов $n = g(\mathcal{E}_F) k_B T$, где $g(\mathcal{E}_F)$ — плотность состояний вблизи уровня Ферми. Вероятность перескока электрона пропорциональна фактору Больцмана $\exp[-\Delta\mathcal{E}/(k_B T)]$, где $\Delta\mathcal{E}$ — разность энергий, и зависит от перекрытия волновых функций. Отсюда прыжковая проводимость по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми определяется формулой Мотта:

$$\sigma = e^2 p R^2 g(\mathcal{E}_F);$$

Здесь вероятность перескока $p = v_{ph} \exp[-2\alpha R - \Delta\mathcal{E}/(k_B T)]$; $v_{ph} \approx 10^{12} \dots 10^{13} \text{ с}^{-1}$ — множитель, зависящий от спектра фононов; α — коэффициент, зависящий от степени перекрытия волновых функций; R — расстояние, на которое осуществляется перескок.

Средняя энергия активации перескоков $\Delta\mathcal{E}$ тем меньше, чем выше плотность состояний. При сильной локализации электрон перескакивает лишь на ближайшее локализованное состояние, и тогда

$$\Delta\mathcal{E} = 1/[R^3 g(\mathcal{E}_F)].$$

В области низких температур электроны с большей вероятностью перескакивают на более удаленные состояния, разность энергий между которыми меньше, чем для ближайших состояний. При этом прыжковая проводимость определяется законом Мотта:

$$\sigma = \sigma_2 \exp[-(T_0/T)^{1/4}].$$

Параметры σ_2 и T_0 зависят от $g(\mathcal{E}_F)$ и радиуса локализации волновых функций.

Общий вид зависимости электропроводности в координатах $\ln \sigma$ от T^{-1} с учетом всех перечисленных механизмов переноса представлен на рис. 5.1.12. Область 1 соответствует переносу по нелокализованным состояниям, 2 — по состояниям в «хвостах» зон, 3 и 3' — по локализованным

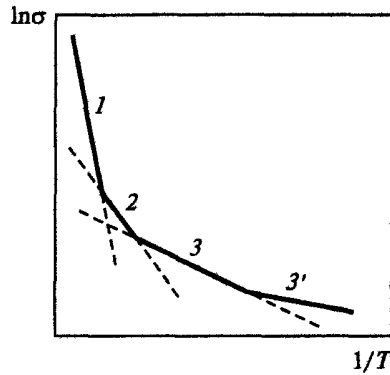


Рис. 5.1.12. Зависимость (области 1 — 3') электропроводности аморфного полупроводника от температуры

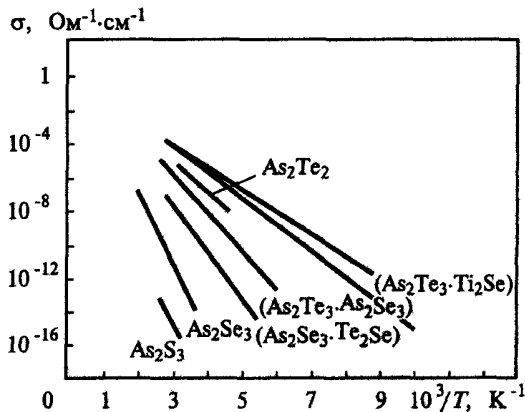


Рис. 5.1.13. Температурная зависимость электропроводности некоторых халькогенидных полупроводников

состояниям вблизи уровня Ферми. При этом на участке 3' выполняется закон Мотта. Если плотность состояний, связанных с дефектами, велика, то следует ожидать, что не будет такого интервала температур, где процесс 2 был бы доминирующим. В этом случае участок 3 переходит в участок 1. Примеры реальных зависимостей $\sigma = \sigma(T)$ представлены на рис. 5.1.13.

Электропроводность пористых полупроводников

У сильнолегированных полупроводников (оксидов с избытком металла) суммарный ток электропроводности складывается из тока, протекающего через объем кристаллов и контакты между ними, тока, проходящего по поверхности кристаллов, и, наконец, эмиссионного тока свободных электронов в порах оксидного слоя (рис. 5.1.14).

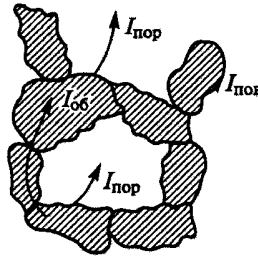


Рис. 5.1.14. Структура оксидного слоя: $I_{об}$ — ток по объему кристаллов; $I_{пов}$ — ток по поверхности; $I_{пор}$ — ток свободных электронов в порах слоя

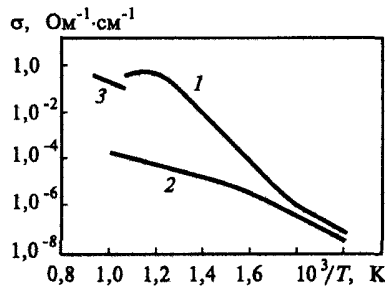


Рис. 5.1.15. Зависимость электропроводности ВаО от температуры: 1 — монокристалл ВаО, активированный в парах Ва; 2 — то же, обесцвеченный длительным прокаливанием в вакууме; 3 — плотная поликристаллическая пленка ВаО

При низкой температуре электропроводность осуществляется в основном вследствие переноса электронов по приповерхностному слою кристаллов, который представляет собой, по существу, поверхностную зону вырожденного полупроводника, резко отличающуюся по своим свойствам от свойств объема. В высокотемпературной области электронный ток идет в основном по объему кристаллов (включая контакты между ними) и по порам слоя.

Электропроводность пористых слоев окислов чрезвычайно чувствительна к условиям приготовления образца, его пористости, плотности проходящего через слой тока, наличия и состава примесей и поверхностных пленок (рис. 5.1.15).

- Электросопротивление металлов, связанное с электрон-фононным рассеянием, при $T \geq \Theta_D$ примерно пропорционально числу фононов, т.е. пропорционально T^1 .
В переходных металлах при $T \approx T_C$ значительна роль электрон-магнного рассеяния.
Электросопротивление сплавов выше, чем у чистых металлов (особенно при малых значениях T).
Электропроводность полупроводников пропорциональна концентрации носителей заряда, которая в беспримесных полупроводниках экспоненциально зависит от T , а в примесных — в широком диапазоне значений T равна концентрации примесей.

5.2. Теплопроводность твердых тел

Из анализа динамики электронной, фононной и фотонной составляющих плазмы твердого тела получены зависимости для теплопроводности металлов, полупроводников и диэлектриков.

Тепловая энергия в твердом теле передается в основном при переносе фононов, свободных электронов, фотонов.

В кинетической теории газов и газовой плазмы мощность потока тепловой энергии w при движении частиц

$$w = -\operatorname{div} \lambda \cdot \operatorname{grad} T, \quad (5.2.1)$$

где λ — коэффициент теплопроводности,

$$\lambda = \sum_j (1/3) C_{vj} v_j l_j; \quad (5.2.2)$$

здесь сумма берется по сортам частиц, переносящих энергию; C_V — теплоемкость, v — скорость, l — средняя длина свободного пробега частиц. Фактор $1/3$ связан с усреднением по направлениям движения частиц.

Длину пробега для данного сорта рассеяний ji выражают через эффективное сечение соударения Σ_{ji} и концентрацию рассеивающих центров n_i :

$$l_{ji} = 1 / (\Sigma_{ji} n_i).$$

Длину пробега частиц j определяют по длинам пробега l_{ji} относительно соударений с различными сортами рассеивателей i :

$$l_j = 1 / \sum_i (1/l_{ji}).$$

Эти же выражения можно использовать при описании переноса энергии в плазме твердого тела.

Фононная теплопроводность

Фононная теплопроводность играет примерно ту же роль, что и теплопроводность вследствие наличия тяжелых частиц в газовой плазме; она существенна в диэлектриках и полупроводниках. Соответствующий коэффициент, согласно (5.2.2),

$$\lambda_{ph} = C_{Vg} v_{ph} l_{ph},$$

где l_{ph} — средняя длина пробега фонона в решетке; v_{ph} — средняя скорость фононов (при $T \ll \Theta_D$ совпадающая со скоростью звука, а при $T \geq \Theta_D$ имеющая близкие к ней значения). В общем случае при вычислении l_{ph} следует сложить частоты соударений с фононами, дефектами структуры, поверхностью кристалла и др.

Фонон-фононное рассеяние играет основную роль в правильных кристаллах при $T \geq \Theta_D$. Если $T \geq \Theta_D$, то число фононов $N_{ph} \sim T$, $C \approx \text{const}$,

поэтому $\lambda_{ph} \sim T^{-1}$. Коэффициент пропорциональности может быть оценен несколькими способами; удобным приближением является формула Дугдела и Макдональда для трехфоновых процессов

$$\lambda_{ph-ph}^{-1} = 9 \alpha \gamma / T (v_s C_V a),$$

где α — коэффициент линейного термического расширения; γ — параметр Грюнайзена; $\bar{v}_s = (v_L + 2v_T)/3$ — средняя скорость звука (здесь v_L — скорость продольных волн; v_T — скорость поперечных волн); C_V — удельная теплоемкость при постоянном объеме.

Рассеяние фононов на электронах также дает вклад в решеточное теплосоппротивление. Оценка величины и температурной зависимости этого вклада показывает, что при высоких температурах

$$\lambda_{ph-e}^{-1} \approx (e/k_B)^2 z_e^2 (\rho_{e-ph}/T),$$

где z_e — эффективное число электронов проводимости на атом; ρ_{e-ph} — электрон-фононный вклад в ρ .

Так как ρ_{e-ph} примерно пропорционально T , при высоких температурах λ_{ph-e} не зависит от температуры. В переходных металлах λ_{ph-e}^{-1} может быть соизмеримым или даже большим, чем λ_{ph-ph}^{-1} . При низких температурах λ_{ph-e}^{-1} пропорционально T^2 .

Столкновения между фононами без переброса не препятствуют тепловому потоку, так как при рассеянии фононы «передают» друг другу часть переносимой энергии, а также импульса как указателя направления перемещения этой энергии. Поэтому нормальные фонон-фононные рассеяния не дают вклада в l_{ph} , а при отсутствии других механизмов рассеяния (правильный кристалл больших размеров) теплопроводность могла бы неограниченно нарастать. Такой рост λ_{ph} наблюдается при $T \ll \Theta_D$, когда процессы переброса «вымораживаются», т.е. их вероятность стремится к нулю пропорционально $\exp(-\beta\Theta/(k_B T))$, $\beta \approx 0,5 \dots 0,7$; итак, при $T \ll \Theta_D$ фонон-фононное рассеяние оказывается неэффективным. В этом случае фононы в диэлектриках и полупроводниках рассеиваются границами тела — имеет место «кнудсеновское течение фононного газа» (под l понимают характерный размер L' тела). Поскольку при $T \ll \Theta_D$ $C_{Vg} \sim T^3$, то $\lambda_{ph} \sim L'T^3$. В поликристаллических образцах длина l равна размеру монокристаллов L' . Рассеяние может происходить также на точечных дефектах (примесях, вакансиях), дислокациях, других нарушениях упорядоченности в решетке, даже на случайных распределениях различных изотопов химических элементов. В частности, в сплавах замещения периодичность решетки для фононов нарушается из-за случайного распределения атомов разной массы по эквивалентным узлам, поэтому теплопроводность решетки сплава меньше теплопроводности любого из исходных материалов.

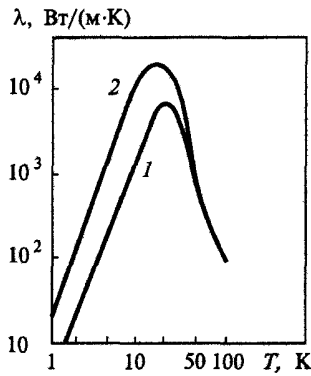


Рис. 5.2.1. Зависимость решеточной теплопроводности от температуры для монокристаллических стержней из LiF: 1 — с размерами $1,33 \times 0,91$ мм; 2 — $7,55 \times 6,97$ мм

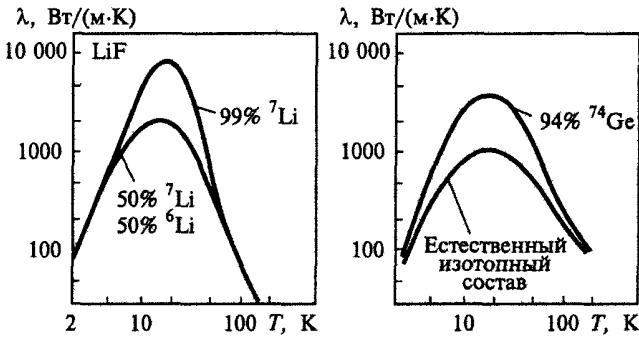


Рис. 5.2.2. Влияние изотопического рассеяния на величину решеточной теплопроводности LiF и Ge

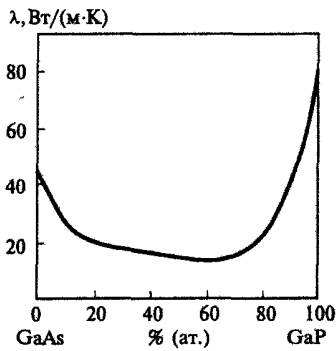


Рис. 5.2.3. Влияние на решеточную теплопроводность рассеяния фононов, обусловленного случайным распределением компонентов в системах

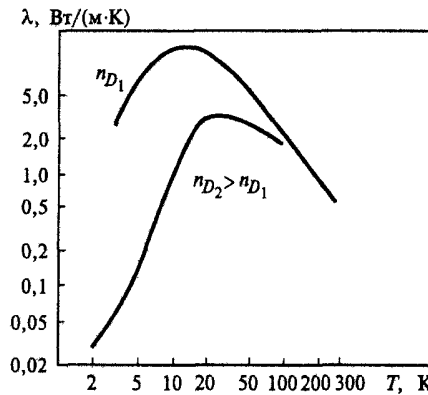


Рис. 5.2.4. Зависимость теплопроводности от температуры для Ge при различных концентрациях дефектов

Соответствующие длины пробега часто слабо зависят от температуры, тогда при $T \ll \Theta_D$ $\lambda_{ph} \sim T^3$ (из-за C_{Vg}), а при $T \geq \Theta_D$ — не зависит от T .

Конкретные температурные зависимости для различных случаев представлены на рис. 5.2.1 — 5.2.4.

Электронная теплопроводность

В металлах основную роль играет перенос энергии свободными электронами, он примерно на один-два порядка интенсивнее фоновой теплопроводности (точно так же электронная теплопроводность преобладает над атомарной и ионной в сильноионизованной плазме). Хотя теплоемкость электронного газа значительно меньше, чем у решетки, скорости движения электронов существенно выше скорости звука, и результирующая теплопроводность получается большой. Поскольку и тепло, и заряд в металлах переносятся электронами, для металлов часто выполняется закон Видемана — Франца (см. разд. 4.4) и анализируются отклонения от него, т.е. отличия числа Лоренца

$$L = \lambda / (\sigma T)$$

от

$$L_0 = (\pi k_B)^2 / (3e^2).$$

Так, при высоких температурах с хорошей точностью $L \approx L_0$, т.е. выполняется закон Видемана — Франца. Если электросопротивление связано с электрон-фононными соударениями, т.е. пропорционально T , то λ_e не зависит от T .

Существует несколько причин, по которым может быть $L \neq L_0$. Прежде всего это неупругий характер рассеяния (при этом процессы рассеяния, обуславливающие электро- и теплосоппротивление, имеют

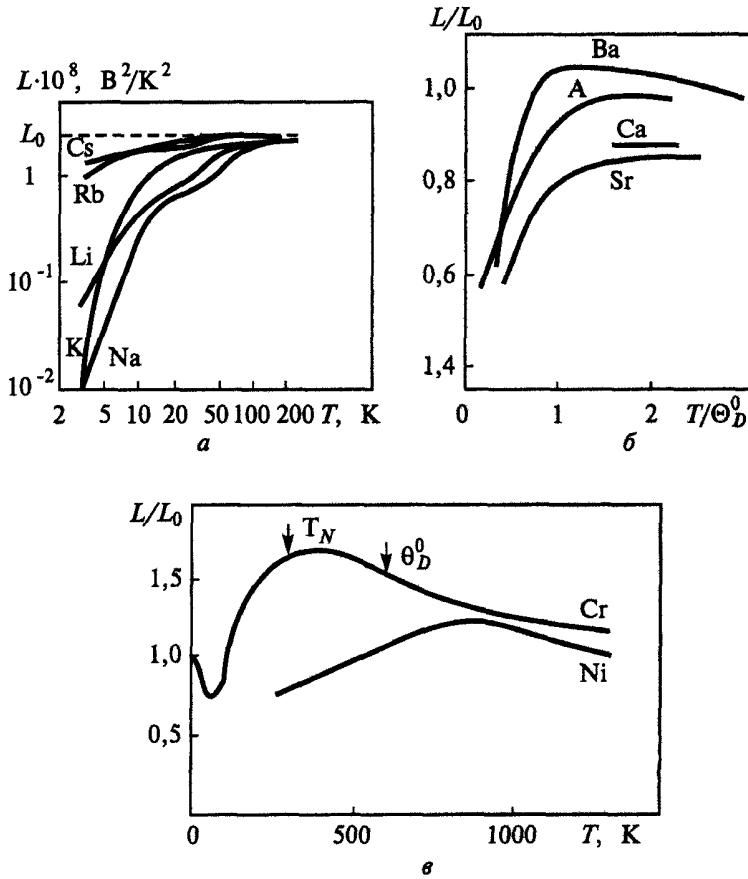


Рис. 5.2.5. Температурная зависимость функции Лоренца различных металлов (а — в)

различную интенсивность, и нельзя ввести единое время релаксации для электро- и теплосопротивления), а также сложная структура электронных зон и электронного спектра, и негладкий характер $g(\mathcal{E})$ в пределах теплового слоя (ширина которого порядка $k_B T$). Примером проявления последнего могут служить межзонные $s-d$ -переходы, существенно определяющие внешнее число Лоренца в переходных металлах.

Для электронной теплопроводности d -переходных металлов в рамках $s-d$ -модели Мотта (см. разд. 4.2)

$$\lambda_e \approx A \Theta_D^2 g(\mathcal{E}) \{1 + \pi^2 (k_B T)^2 / 6 [37 K_1^2 / 5 - 21 K_2 / 5]\},$$

где K_1, K_2 — кинетические коэффициенты (см. разд. 4.4). Для приведенной функции Лоренца

$$(L/L_0)_{sd} = [1 + \pi^2 (k_B T)^2 (37 K_1^2 / 5 - 21 K_2 / 5)] / \{1 + \pi^2 (k_B T)^2 [3 K_1^2 - K_2]\}.$$

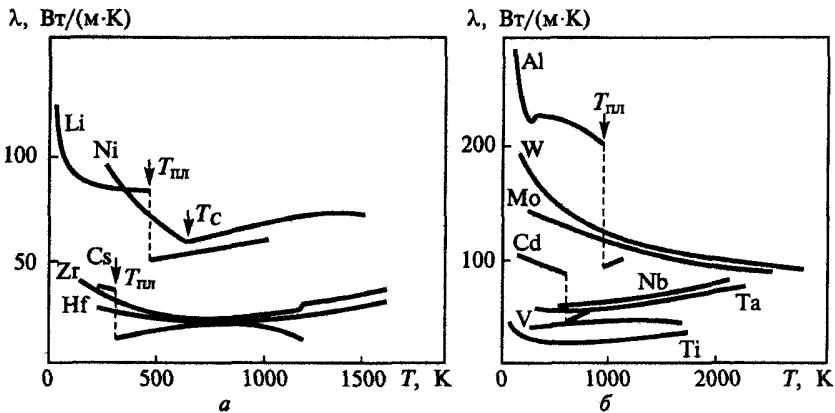


Рис. 5.2.6. Температурные зависимости теплопроводности различных металлов (а, б)

Из этих выражений следует, что и величина, и вид температурных зависимостей L являются однозначными функциями плотности электронных состояний и ее производных (изменение фононного спектра учитывается зависимостью $\Theta_D = \Theta_D(T)$).

Проявление неупругого характера рассеяния при $T \geq \Theta_D$ также связано с рассеянием на магнонах. В модели Касуя $L = L_0$ при $T \geq T_C$ (и так как $\rho = AT + D$, то $\lambda_e = L_0/(A + DT^{-1})$, что обеспечивает рост теплопроводности с температурой).

Однако ниже точки Кюри L зависит от температуры вследствие проявления вкладов неупругого рассеяния.

В парамагнитных переходных металлах рассеяние на парамагнонах также имеет неупругий характер. L зависит от температуры и параметров широкой s - и узкой d -зон. При низких температурах теплосопrotivление, обусловленное парамагнитным рассеянием, изменяется как λ_{e-ph}^{-1} , пропорциональное T .

При высоких температурах L , связанное с рассеянием электронов на парамагнонах, меньше L_0 и стремится к нему в пределе $T \rightarrow \infty$:

$$(L/L_0)_{\rho_m} \approx 1/(1 + \Delta/T)$$

(Δ определяется параметрами s - и d -зон). Отметим, что для металлов, у которых уровень Ферми лежит вблизи максимума плотности состояний, моттовская составляющая, связанная с s - d -рассеянием, приводит к увеличению L по сравнению с L_0 .

При низких температурах l меняется из-за возникновения больших различий во времени релаксации для электропроводности τ_σ и теплопроводности τ_λ : при учете только нормальных электрон-фононных соударений τ_λ пропорционально $M\Theta_D^4/T^3$, а $\lambda_e = M\Theta_D^4/T^2$, так что $L \neq L_0$, а пропорционально $(T/\Theta_D)^2$.

Примесный вклад в электронное теплосоппротивление λ_{e-i}^{-1} для чистых металлов при высоких температурах подчиняется закону Видемана — Франца — Лоренца: $\lambda_{e-i}^{-1} = \rho_i / (L_0 T)$, где ρ_i — остаточное сопротивление. С ростом T этот вклад быстро убывает и для достаточно чистых металлов при $T \geq 0,5$ не заметен на фоне других составляющих. Экспериментальные температурные зависимости функции Лоренца и теплопроводности металлов представлены на рис. 5.2.5, 5.2.6.

Фотонная теплопроводность в диэлектриках при высоких температурах

Перенос излучения, так же как и в газовой плазме, в общем случае не носит характера теплопроводности и может быть представлен в виде (5.2.1) только при малой (по сравнению с размером тела L') средней по спектру фотонов длине пробега фотона $\langle l_v \rangle$; в этом случае

$$\lambda_v = (16/3)n_1^2 \sigma_{SB} T^3 \langle l_v \rangle, \quad (5.2.3)$$

$$\langle l_v \rangle = \int_0^\infty l_v G[\hbar\nu/(k_B T)] d[\hbar\nu/(k_B T)],$$

$$G(y) = 15y^4 \exp(-y) / \{\pi^4 [1 - \exp(-y)]^2\}.$$

Из-за резкой спектральной зависимости l_v закон усреднения существенно влияет на результат, при $l_v \ll L'$ поток S_v растет при увеличении длины пробега l_v . При оптической прозрачности $l_v \gg L'$, когда каждый фотон выходит за пределы тела, более применимо приближение радиационного охлаждения

$$w = 4\alpha_1 \sigma_{SB} T^4; \quad (5.2.4)$$

здесь усредненный по Планку обратный пробег излучения

$$\alpha_1 = \int (1/l_v) G_1[\hbar\nu/(k_B T)] d[\hbar\nu/(k_B T)],$$

где $G_1(y) = 15y^3 / (\pi^4 (e^y - 1))$. При $l_v \gg L'$ перенос энергии растет при уменьшении l_v . Из (5.2.1), (5.2.3), (5.2.4) следует, что (при постоянных l_v) поток энергии пропорционален T^4 . Максимальные значения S_v достигаются при $l_v \approx L'$. Закономерности формирования оптического спектра l_v обсуждаются ниже.

■ Для металлов при $T \geq \Theta_D$ перенос теплоты и заряда осуществляется в основном квазисвободными электронами, а электропроводность σ и теплопроводность λ связаны законом Видемана — Франца, т.е. если σ примерно пропорциональна T^{-1} , то $\lambda \approx \text{const}$.

В диэлектриках и полупроводниках теплопроводность определяется фононным газом. При $T \geq \Theta_D$ и преобладании рассеяний на фононах λ примерно обратно пропорциональна T .

5.3. Термоэлектрические, гальваномагнитные и термомагнитные явления

Анализ кинетического уравнения указывает, что на любой из процессов переноса влияет не только «свой» возмущающий фактор (для тока — электрическое поле, для потока теплоты — градиент температуры и т.д.), но и на все остальные; это принято описывать в терминах термоэлектрических, гальваномагнитных, термомагнитных эффектов. Рассмотрены феноменология и закономерности изменения количественных характеристик основных из этих эффектов.

Кинетические явления в кристаллах, обусловленные изменением функции распределения электронов при одновременном воздействии нескольких возмущающих факторов — электрического и магнитного полей и градиента температуры, — по типу действующих сил подразделяют на три основные группы: термоэлектрические, гальваномагнитные и термомагнитные.

Термоэлектрические явления

Термоэлектрические явления объединяют группы физических процессов, обусловленных взаимными превращениями энергии теплового движения и энергии электрического тока. К ним относят обычно три обратимых эффекта — Зеебека, Пельтье и Томсона.

Эффект Зеебека

Эффект Зеебека заключается в том, что в электрической цепи, состоящей из последовательно соединенных элементов, изготовленных из различных материалов, возникает термоЭДС, если места контактов поддерживаются при неодинаковых температурах. Как показано в разд. 4.4, если при $\mathbf{j} = 0$ в однородном образце $\nabla T \neq 0$, то возникает поле напряженностью

$$\mathbf{E} = (1/(eT))(K_0^{-1}K_1)\nabla T = Q\nabla T. \quad (5.3.1)$$

Если соединить два различных металла (полупроводника) A и B в замкнутую цепь и поддерживать контакты 1 и 2 под разными температурами, то в цепи возникает ЭДС φ (см. разд. 4.4):

$$\varphi = \int_0^1 E_B dx + \int_1^2 E_A dx + \int_2^0 E_B dx = \int_1^2 (Q_A - Q_B) dT.$$

На количественные характеристики эффекта Зеебека влияет изменение распределения температуры, сечений соударений, градиентов температуры и др.

Эффект Пельтье

Эффект Пельтье, обратный эффекту Зеебека, состоит в том, что при прохождении тока в цепи с проводниками из разнородных материалов в местах контактов помимо выделения джоулевой теплоты поглощается или выделяется (в зависимости от направления тока и типа вещества) некоторое количество теплоты $Q_n = \Pi It$, где Π — коэффициент Пельтье; I — сила тока; t — время. Если вдоль подобной цепи поддерживается постоянная температура, $\nabla T = 0$, и под действием внешней ЭДС протекает ток j , то

$$w = eK_1 E, \quad j = e^2 K_0 E \quad (5.3.2)$$

(см. разд. 4.4), т.е.

$$w = (1/e)K_0^{-1}K_1 j = \Pi j. \quad (5.3.3)$$

С учетом определения K_n , легко заключить, что Π зависит от материала и состояния (температуры) проводника, т.е. в ветви A течет поток теплоты $\Pi_A j$, в ветви B — $\Pi_B j \neq \Pi_A j$. На контактах поток теплоты должен быть непрерывен; следовательно, количество теплоты, равное $(\Pi_A - \Pi_B)$, выделяется в единицу времени на одном контакте и поглощается на другом. В нагреве одного контакта и охлаждении другого и состоит эффект Пельтье. Из (5.3.3) и (5.3.1) видно, что

$$\Pi = QT. \quad (5.3.4)$$

Эффект Томсона

При наличии в цепи одновременно и электрического тока, и потока теплоты в объеме однородного проводника на фоне выделения джоулевой теплоты при $j\nabla_r T < 0$ поглощается, а при $j\nabla_r T > 0$ выделяется количество теплоты

$$q = j \int_{T_1}^{T_2} \tau(T) dT, \quad (5.3.5)$$

где $\tau = \tau(T)$ — коэффициент Томсона. Из (5.3.5), (5.3.1) следует связь τ и Q :

$$\partial Q / \partial T = -\tau / T. \quad (5.3.6)$$

Коэффициент Томсона имеет физический смысл удельной теплоемкости носителей электрического тока: количество теплоты поглощается, если потоки теплоты (из-за теплопроводности и носителей заряда) противоположны, и выделяется, если они сонаправлены, т.е. поток носителей заряда как бы сносит тепловое распределение с собой.

ТермоЭДС электронного газа

Значение термоЭДС (и связанных с Q коэффициентов Пельтье (5.3.4) и Томсона (5.3.6)) зависит от особенностей рассеяния носителей заряда и дисперсионных зависимостей вблизи $\mathcal{E} = \mathcal{E}_F$. Учитывая выражения для σ и термоЭДС Q через интегралы K_n (5.3.1), (5.3.2) и определение K_n , получают связь между Q и σ в виде

$$Q = \pm \pi^2/3 (k_B^2 T/e) \left. \frac{\partial [\ln \sigma(\mathcal{E})]}{\partial \mathcal{E}} \right|_{\mathcal{E}=\mathcal{E}_F}. \quad (5.3.7)$$

В зависимости от знака носителей заряда может быть взят плюс или минус; $\sigma = \sigma(\mathcal{E})$ рассматривается как функциональная зависимость σ от энергии \mathcal{E} , соответствующей поверхности S :

$$\sigma = \sigma(\mathcal{E}) = [1/(4\pi^3)] (e^2 \tau/\hbar) \int l(\mathcal{E}) dS(\mathcal{E}).$$

Непосредственно выражение (5.3.7) применимо при $T \geq \Theta_D$. Аппроксимируя зависимость $\sigma = \sigma(\mathcal{E})$ вблизи $\mathcal{E} = \mathcal{E}_F$ степенной зависимостью

$$\sigma = \text{const} \cdot \mathcal{E}^x,$$

из (5.3.7) получают

$$Q = (\pi^3/3) k_B^2 T x / (e \mathcal{E}_F). \quad (5.3.8)$$

В зависимости от особенностей рассеяния и строения электронного спектра вблизи $\mathcal{E} = \mathcal{E}_F$ величина x может быть положительной или отрицательной.

В переходных металлах энергия Ферми лежит в области d -полос, дающих основной вклад в плотность состояний $d\zeta/d\mathcal{E} \sim (\mathcal{E}_d - \mathcal{E}_F)$. В терминах квазичастиц $m^* < 0$ (рассматривается верх разрешенной зоны, см. разд. 2.4), т.е. носители заряда ведут себя как дырки. Если считать, что особенности поведения $\sigma(\mathcal{E})$ определяются особенностями энергетической зависимости в $d\zeta/d\mathcal{E}$, то с помощью (5.3.7) можно получить

$$Q = -(\pi^2/6) k_B^2 T / [e (\mathcal{E}_d - \mathcal{E}_F)]. \quad (5.3.9)$$

Поскольку $\mathcal{E}_d - \mathcal{E}_F \ll \mathcal{E}_F$, для переходных металлов значение Q больше, чем для простых.

Выражение (5.3.9), как и (5.3.8), получено в достаточно грубых приближениях и может лишь с осторожностью применяться в количественных расчетах; в частности, оно не точно при температурах меньше температуры магнитного упорядочения. Однако (5.3.9) качественно верно описывает влияние уровня Ферми на Q , в частности, для сплавов переходных и непереходных металлов, например Cu—Ni-сплавов. Размеры и электроотрицательность атомов Cu (атомный номер 29) и Ni (28) очень близки, и они образуют гомогенные твердые растворы замещения при любых концентрациях. Однако в среднем 0,6 электронов на атом Ni в

чистом металле уходят из d -оболочек и находятся в s -состоянии, оставляя 0,6 дырок в d -оболочке на атом, т.е. энергия Ферми лежит ниже \mathcal{E}_d , у чистой меди же каждому атому соответствует один свободный s -электрон, а d -оболочка полностью занята (рис. 5.3.1). В сплаве часть электронов меди заполняют дырки в d -оболочках никеля, приближая \mathcal{E}_F к \mathcal{E}_d . Согласно (5.3.9), это должно вызвать рост термоЭДС, что и наблюдается в эксперименте (рис. 5.3.2). Максимум на зависимости Q от концентрации связан с конкуренцией роста Q согласно (5.3.9) и влиянием разбавления переходного элемента с увеличением концентрации Cu.

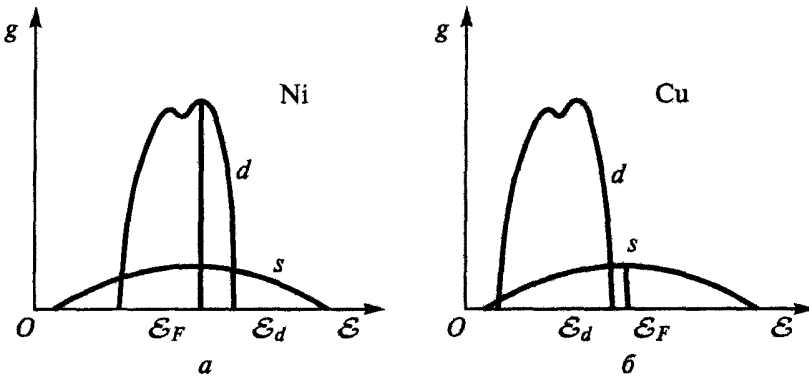


Рис. 5.3.1. Плотность состояний никеля (а) и меди (б)

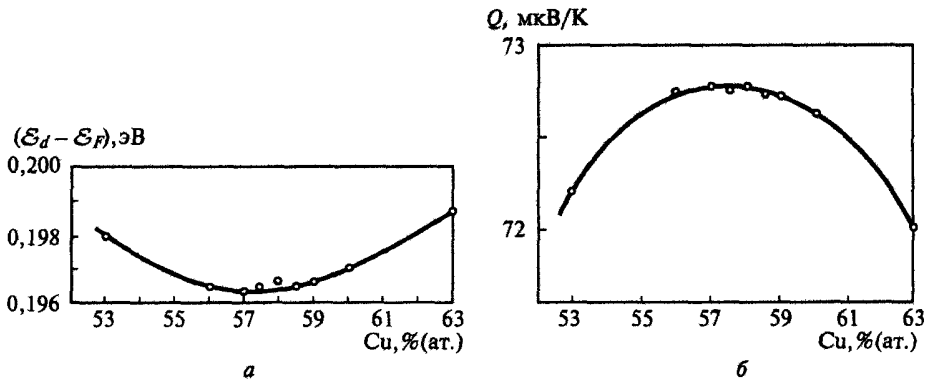


Рис. 5.3.2. Зависимость $\mathcal{E}_d - \mathcal{E}_F$ (а) и термоЭДС (б) от состава медно-никелевых сплавов

На рис. 5.3.3 показаны экспериментальные термоЭДС для ряда металлов.

Электронная термоЭДС в полупроводниках имеет гораздо большие значения, чем в металлах, так как электронный газ не вырожден, и температурные изменения функции распределения значительнее.

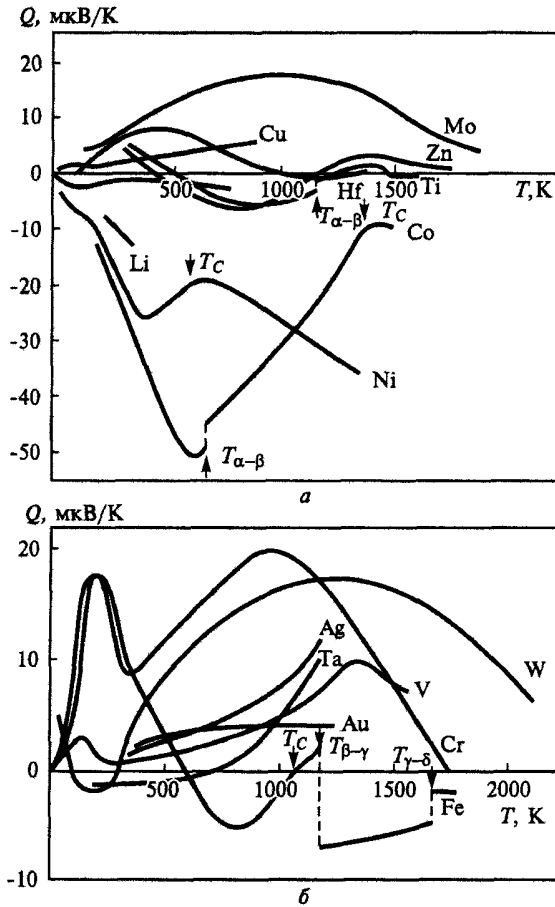


Рис. 5.3.3. Температурная зависимость абсолютной термоЭДС некоторых металлов (а, б)

В случае одного типа носителей заряда значение Q можно найти по формуле Писаренко:

$$Q = \pm(k_B/e)\{r + 2 + \ln[2(2\pi m^* k_B T)^{3/2}/(nh^3)]\}, \quad (5.3.10)$$

где знак соответствует знаку носителя заряда; r — показатель в степени зависимости длины пробега носителей заряда от их энергии:

$$l = l_0 \mathcal{E}^r. \quad (5.3.11)$$

При наличии двух типов носителей заряда — электронов и дырок — Q равно разности (алгебраической сумме) термоЭДС составляющих, взятых с весами, пропорциональными вкладам в электропроводность σ .

$$Q = (k_B/\sigma) \mu_h n_h \{r + 2 + \ln[2(2\pi m^* k_B T)^{3/2} / (n_h h^3)]\} - \\ - \mu_e n_e \{r + 2 + \ln[2(2\pi m^* k_B T)^{3/2} / (n_e h^3)]\},$$

где μ_h , μ_e , n_h , n_e — подвижность и концентрация дырок и электронов соответственно.

Решеточная термоЭДС

Наряду с потоком заряда и электронной термоЭДС может проявляться поток теплоты, переносимый «увлеченными» фононами — решеточная термоЭДС. Причина «увлечения» фононов — передача им импульса при электрон-фононных рассеяниях, преимущественно в направлении дрейфа носителей заряда, в ходе нормальных процессов (см. разд. 4.2), для которых суммарный импульс сохраняется. Эту картину существенно нарушают процессы переброса, при которых фононы испускаются более всего в направлении, противоположном направлению тока носителей заряда.

Особенно значительна роль переброса в металлах, так как в вырожденном электронном газе переходы с малым изменением энергии происходят при начальном и конечном состояниях электрона вблизи поверхности Ферми, которая может быть близка к границам зоны Бриллюэна, так что относительно малого импульса фонона достаточно для выхода за пределы этой зоны, т.е. для осуществления процесса переброса.

В невырожденных полупроводниках при $T \ll \Theta_D$ возбуждаются акустические фононы также с малыми волновыми числами, и процессы переброса происходят редко. В полупроводниках термоЭДС значительно выше, чем в металлах. Знак решеточной термоЭДС совпадает со знаком носителя заряда.

Гальваномагнитные явления

Гальваномагнитные явления — это совокупность эффектов, связанных с воздействием магнитного поля на электрические свойства твердых тел.

Электропроводность анизотропного кристалла является в общем случае тензором, и гальваномагнитные явления можно трактовать как изменение этого тензора под действием магнитного поля, приводящего к искривлению траекторий электронов между столкновениями с радиусом кривизны $r = m^* v_{др} / (eB_0)$. Особенно сильно сказывается влияние магнитного поля при критических значениях индукции B_0 , когда радиус r становится величиной одного порядка с длиной свободного пробега l_e . В этом случае искажение траектории настолько велико, что изменяется механизм рассеяния электронов. Критическая напряженность поля для

большинства веществ очень высока ($H_{кр} \approx 10^7 \dots 10^{11}$ А/м), и в реальных полях ($H = 10^6$ А/м) искривление траекторий электронов незначительно. Однако у ряда веществ (например, в Bi) значение $H_{кр}$ значительно ниже и магнитное поле резко изменяет тензор электропроводности.

Гальваномагнитные явления подразделяют на продольные и поперечные в зависимости от того, в каком направлении они проявляются относительно вектора электрического поля. К поперечным гальваномагнитным явлениям относят эффекты Холла и Эттинггаузена, к продольным — изменение продольного сопротивления в магнитном поле и эффект Нернста.

Эффект Холла

Эффект Холла заключается в возникновении поперечного электрического поля \mathbf{E}_H в кристалле, по которому протекает ток \mathbf{I} , при помещении его во внешнее магнитное поле \mathbf{V}_0 , перпендикулярное \mathbf{I} . Поле \mathbf{E}_H перпендикулярно \mathbf{I} и \mathbf{V}_0 , а его напряженность пропорциональна силе тока и индукции магнитного поля.

Физическую природу эффекта Холла легко понять с помощью кинетического подхода, анализируя движение свободных электронов в скрещенных электрических и магнитных полях (как в газовой плазме). Известно, что в поле на движущуюся частицу действует сила Лоренца, $\mathbf{F}_л = e[\mathbf{v}, \mathbf{V}]$, перпендикулярная скорости. Чтобы скомпенсировать вызванное этой силой отклонение носителей заряда, требуется наложение поперечного электрического поля

$$\mathbf{E}_H = [\mathbf{V}, \mathbf{v}] = [1/(ne)][\mathbf{V}, \mathbf{j}], \quad (5.3.12)$$

возникающего в результате появления нескомпенсированных зарядов на поверхности тела. Две указанные поперечные силы компенсируют одна другую, и носители тока движутся под действием лишь продольного электрического поля.

ЭДС Холла обратно пропорциональна концентрации n носителей тока, поскольку при той же плотности тока с падением n растет средняя скорость, т.е. увеличивается относительное влияние магнитных сил.

Имеется и качественное, и количественное соответствие между проявлениями эффекта Холла в плазме твердого тела и в газовой плазме: формула (5.3.12) применима в обоих случаях.

Если $\mathbf{V} \perp \mathbf{j}$, то поперечное поле (поле Холла) $\mathbf{E}_H = e\tau \mathbf{j}\mathbf{V}/(m^* \sigma) = R \mathbf{j}\mathbf{V}$, коэффициент Холла в данном приближении $R = e\tau/(m^* \sigma) \approx 1/(ne)$. При выходе за рамки модели свободных электронов появляется зависимость R от особенностей поверхности Ферми и индукции магнитного поля, наиболее заметная при низких температурах. В ферромагнетиках ЭДС Холла определяется суммой $R_0 V + R_s I$, где R_0 — обычный, или нормаль-

ный, коэффициент Холла; B — индукция магнитного поля; R_s — аномальный коэффициент Холла; I — намагниченность образца. При комнатных температурах в ферромагнетиках R_s на один—два порядка больше R_0 и существенно зависит от температуры (часто наблюдается корреляция между поведением R_s и квадратом электросопротивления). Ниже приведены данные для коэффициента Холла в парамагнитной области.

У металлов значение R имеет порядок 10^{-10} м³/Кл, эффект Холла проявляется слабо, аномально большие значения постоянной Холла имеют металлы V группы (Bi, Sb, As) — до 10^{-6} м³/Кл. У полупроводников R достигает 10^2 м³/Кл. При наличии носителей заряда обоих знаков $R = (A/e)(n_h\mu_h^2 - n_e\mu_e^2)/(\mu_h n_h + \mu_e n_e)^2$.

При рассмотрении эффекта Холла в полупроводниках следует учитывать зависимость длины пробега l электронов от энергии (так как перенос осуществляется электронами с широким спектром \mathcal{E}):

$$R = \pm A/(en),$$

где A — постоянная, учитывающая энергетическую зависимость l в приближении (5.3.11), $A = 1$ для вырожденного газа, а для невырожденного

$$A = \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \Gamma(2r + 3/2) / [\Gamma(r + 2)]^2;$$

здесь Γ — гамма-функция, r имеет то же значение, что и в (5.3.12); так, для рассеяния на ионах ($r = 2$) $A = 1,93$.

Плотность тока связана с параллельной составляющей электрического поля:

$$E_{\parallel} = j/\sigma.$$

Для дырок справедливы аналогичные закономерности, но из-за другого знака заряда (или m_h^*) направление ЭДС Холла противоположно.

Эффект Эттинсгаузена

Эффект Эттинсгаузена заключается в появлении поперечного градиента температуры при протекании тока I в магнитном поле $\mathbf{B} \perp \mathbf{I}$. Причина в том, что реальный электронный газ в кристалле имеет некоторое распределение по скоростям, на более быстрые электроны действует большая отклоняющая сила магнитного поля, и они могут преодолеть силы поперечного электрического поля Холла. Медленные электроны, на которые действует меньшая отклоняющая сила Лоренца, не могут преодолеть силу eE_H и смещаются к противоположной стенке образца. В результате происходит разделение электронов в поперечном направлении в зависимости от их скорости, и вследствие обмена энергией электронов с решеткой (быстрые электроны отдают энергию, а медленные увеличива-

ют ее за счет решетки) в поперечном направлении появляется градиент температуры $\nabla T = P[\mathbf{I}, \mathbf{V}_0]$, где P — коэффициент Эттинсгаузена. Поперечный перепад температур невелик (обычно он не превышает долей градуса).

При помещении вещества в магнитное поле изменяется продольная составляющая электропроводности. Это явление называют магнитосопротивлением (*магниторезистивным эффектом, эффектом Гаусса*). Магнитное поле вызывает искривление траекторий электронов проводимости, и если вдоль искривленной траектории длина свободного пробега останется прежней, то в направлении электрического поля она уменьшится, а следовательно, уменьшится и электропроводность; ее изменение связано с индукцией магнитного поля и подвижностью носителей заряда соотношением $\Delta\sigma/\sigma = -C(\mu_n B_0)^2$. Магнитосопротивление в отличие от эффекта Холла является четной функцией относительно магнитного поля (изменение направления вектора \mathbf{V}_0 на противоположное не влияет на $\Delta\sigma$). Коэффициент C определяется механизмом рассеяния носителей заряда и равен $(9/16)\pi$ для ионных кристаллов. Для примесных полупроводников $C = \pi/10$ в атомных решетках и $C = 0,96$ в ионных. Измеряя зависимость $\Delta\sigma$ от B_0 , определяют подвижность носителей заряда.

Значение $\Delta\sigma/\sigma$ для металлов невелико, однако у Vt это отношение может достигать 200%, и по его изменению измеряют магнитные поля. Для полупроводников отношение $\Delta\sigma/\sigma$ изменяется в широких пределах в зависимости от их типа (от средних значений $10^{-2} \dots 10^{-10}$ до нескольких единиц). В полях напряженностью выше 10^6 А/м зависимость $\Delta\sigma/\sigma$ от B_0 отклоняется от квадратичной, и $\Delta\sigma/\sigma$ пропорционально B_0^m , где $1 < m < 2$.

Распределение электронов по скоростям сказывается на степени их смещения магнитным полем. Медленные электроны сильно «закручиваются» и не могут пройти вдоль всего образца в отличие от более быстрых электронов, создается продольный градиент температуры $\partial T/\partial x$, пропорциональный $V_{0y}^2 I_x$ (*эффект Нернста*).

Терромагнитные явления

К терромагнитным явлениям относят эффекты, возникающие при воздействии магнитного поля на вещество, в котором существует градиент температуры. Здесь также выделяют продольные и поперечные эффекты (по отношению к направлению градиента температуры).

В кристалле с разными температурами граней встречные диффузионные потоки носителей заряда отклоняются магнитным полем в разные стороны, а поскольку они имеют разные тепловые скорости, появляется поперечный градиент температуры (*эффект Риги — Ледюка*). Кроме того, более быстрые электроны, движущиеся от горячей грани, слабее отклоняются полем, тогда как движущиеся им навстречу от холодной

границы медленные электроны получают большее смещение, создавая поперечный градиент концентрации и поперечное электрическое поле (*поперечный эффект Нернста — Эттинсгаузена*). Так как искривление траекторий в магнитном поле приводит к уменьшению длины свободного пробега вдоль образца, уменьшается и продольная составляющая электронной теплопроводности (*эффект Маджи — Риги — Ледюка*). Искривление траекторий сказывается также на средней энергии электронов, в результате изменяется термоЭДС (*продольный эффект Нернста — Эттинсгаузена*).

- Значения термоЭДС, постоянной Холла, влияние магниторезистивного эффекта и т.д. для металлов значительно меньше, чем для полуметаллов (Bi, Sb, As) и полупроводников.

5.4. Движение быстрых электронов в твердом теле

Рассмотрен комплекс процессов (рассеяние упругое и неупругое, возбуждение фононов, плазмонов, рождение электрон-дырочных пар и др.), сопровождающих движение в твердом теле электронов с надтепловыми энергиями. Проанализированы траектории и пробеги электронов.

В твердом теле надтепловые ($\mathcal{E}_e = mv^2/2 \gg k_B T$) электроны движутся как квазичастицы, испытывая: упругие рассеяния, изменяющие лишь направление скорости; ионизирующие неупругие столкновения, порождающие электрон-дырочные пары, т.е. увеличивающие число квазисвободных электронов (вторичных); неупругие столкновения, не приводящие к образованию свободных носителей заряда; электроны также могут рекомбинировать с дырками или заряженными дефектами и выходить за пределы твердого тела.

Торможение электрона при взаимодействии с твердым телом описывают длиной потери энергии l (длиной пути, на котором \mathcal{E} уменьшается в 2,718 раза) и тормозной способностью:

$$(-d\mathcal{E}/dx) = \mathcal{E}/l.$$

Электрон-электронные и электрон-плазменные неупругие соударения. Валентные оболочки металлов

При движении по плотному электронному газу электрон рассеивается на электронах в парных соударениях, а также порождает коллективные элементарные возбуждения — плазмоны (рис. 5.4.1). Для относительно невысоких энергий $\mathcal{E}_1/\mathcal{E}_F \leq 25$ (т.е. $\mathcal{E}_1 \leq 100$ эВ)

$$l_e^{-1} = 1,47(\mathcal{E}_F \beta)^{3/2} \mathcal{E}_1 (\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_F)^2 / \{ (m_e^*)^{1/2} [\text{tg}(1/\beta^{1/2})]^{-1} + \beta^{1/2} / (1 + \beta) \}, \quad \beta = [4/(9\pi)]^{1/3} r_s / \pi$$

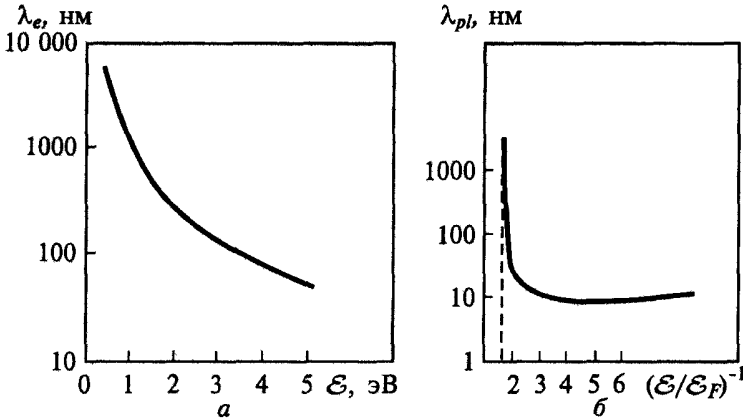


Рис. 5.4.1. Длина взаимодействия электрон-электрон (а), электрон-плазмон (б) в Al в зависимости от энергии электрона

(l_e^{-1} — в нанометрах; ε_F , ε_1 — в электронвольтах); здесь r_s — выраженное в единицах радиуса Бора среднее расстояние между электронами, $(4\pi/3)(r_s a_0)^3 n_e = 1$. При энергиях $\varepsilon_1 > \varepsilon_F + \varepsilon_{pl}$ (где $\varepsilon_{pl} = \hbar\omega_{pl}$ — энергия плазмона) длина пробега электронов при генерации плазмонов

$$l_{pl} = 0,2a_0\varepsilon_1/\varepsilon_{pl} \{ \ln[(\varepsilon_F + \varepsilon_{pl})^{1/2} - \varepsilon_F^{1/2}] - \ln[\varepsilon_1^{1/2} - (\varepsilon_1 - \varepsilon_{pl})^{1/2}] \}.$$

Возбуждение внутренних электронных оболочек. Формула Бора. Закон торможения Бете

Если электрон имеет энергию, достаточную для возбуждения внутренних оболочек, то торможение его связано с парными и коллективными возбуждениями внутренних электронов, т.е. с рождением электрон-дырочных пар (новых свободных электронов) и с возбуждением плазмонов по электронам этих оболочек (рис. 5.4.2). Анализ приводит к формуле Бора:

$$-d\varepsilon/dx = (4\pi n_2/v_1^2) \sum_{n,l} N_{nl} \ln(2v_1^2/I_{nl}), \quad (5.4.1)^*$$

где n_2 — концентрация атомов; N_{nl} — число электронов на оболочке с главным и орбитальным квантовыми числами n и l ; I_{nl} — энергия ионизации для этой оболочки, суммирование проводят по оболочкам с $I_{nl} < 4(mv_1^2/2)$ (т.е. при увеличении v_1 во взаимодействие последователь-

* Здесь и далее в гл. 5 звездочкой помечены номера формул, записанных в атомной системе единиц Хартри (см. приложение).

но включаются все новые оболочки). Формула Бора пригодна также для описания торможения вследствие ионизации валентных оболочек и возбуждения плазмонов в полупроводниках и диэлектриках при $\mathcal{E}_p \geq \Delta\mathcal{E}_g$. При $\mathcal{E} \geq I_{nl}$ формула Бора неточна, так как не учитывает индивидуальных особенностей строения оболочки nl ; уточнение связано либо с подробными квантово-механическими расчетами, либо с использованием полуэмпирических зависимостей.

В соответствии с моделью атома Томаса — Ферми, число электронов с $v < v_1$ равно $n(v_1) = Z_2^{1/3} v_1^*$, где Z_2 — заряд ядра атома. Из (5.4.1) следует выражение для $d\mathcal{E}/dx$:

$$-d\mathcal{E}/dx = 2\pi n_2 4Z_2^{1/3} / v_1. \quad (5.4.2)^*$$

При высоких энергиях электронов суммирование в (5.4.1) проводят по всем оболочкам; в этом случае (если среднюю энергию ионизации атома I_i определить из формулы $Z_2 \ln I_i = \sum_{nl} Z_{nl} \ln I_{nl}$) из (5.4.3) следует

формула Бете:

$$-d\mathcal{E}/dx = [4\pi n_2 Z_2 / (v_1^2)] \ln(2v_1^2 / I_i). \quad (5.4.3)^*$$

Для оценки I_i (эВ) используют полуэмпирическую зависимость Блоха $I_i \approx 13,6 Z_2$ или экспериментальные данные (рис. 5.4.3). Если ввести безразмерные параметры

$$\mathcal{E}' = 2mv_1^2 / I_i, \quad K = 4\pi n_2 Z_2 / [v_1^2 (I_i / 4)], \quad \xi = Kx, \quad (5.4.4)^*$$

то формулу Бете — Блоха можно записать в универсальном для всех веществ виде:

$$d\mathcal{E}'/d\xi = -\ln \mathcal{E}' / \mathcal{E}'.$$

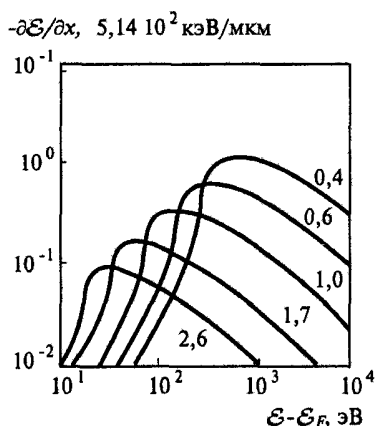


Рис. 5.4.2. Зависимости тормозной способности электрона от энергии для различной плотности электронного газа n

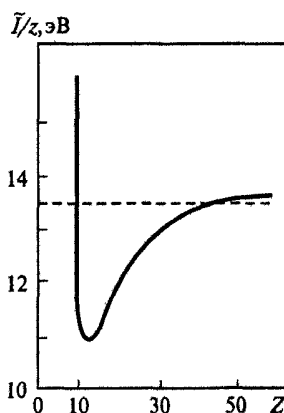


Рис. 5.4.3. Полуэмпирическая зависимость I_i от заряда Z

Релятивистские электроны

Для релятивистских электронов ($\mathcal{E} \gg 1$ МэВ) выражение (5.4.3) преобразуется к виду

$$\begin{aligned}
 -d\mathcal{E}/dx &= (4\pi/(v_1^2))n_2 Z_2 \{ \ln[(v_1^2/\mathcal{E})/(2I_1^2)] + \ln[1/(1-\beta^2)] - \\
 &- [2(1-\beta^2)^{1/2} - 1 + \beta^2] \ln 2 + (1-\beta^2) + [1 - (1-\beta^2)^{1/2}]^2/8 \}, \\
 \beta &= v_1/c \approx v_1/137
 \end{aligned}
 \tag{5.4.5}^*$$

(формула Фано).

Электрон-ионное взаимодействие. Дифракция электронов на ионах в кристаллах

Дебройлевская длина волны при $\mathcal{E}_e < 10$ МэВ $\lambda_D \geq a$, поэтому при движении электронов возникают квантово-механические дифракционные эффекты: вследствие брэгговского отражения и интерференции с падающей волной в кристалле образуются стоячие волны (рис. 5.4.4) с пространственно неравномерной плотностью вероятности нахождения высокоэнергетичных электронов $|\psi_1|^2$. Суммарная плотность $|\psi_2|^2$ электронов тела, валентных и внутренних, также пространственно неоднородна (она существенно выше вблизи ядер). Поэтому в тех случаях, когда минимумы $|\psi_1|^2$ соответствуют узлам решетки, эти электроны при движении по кристаллу встречают гораздо меньшее сопротивление из-за электрон-электронного рассеяния. В этом и состоит причина *каналирования электронов*, т.е. аномально больших длин пробега электронов в определенных направлениях распространения. Интерференционные эффекты приводят к появлению немонотонной зависимости интенсивности прохождения пучка при изменении длины образца (рис. 5.4.5).

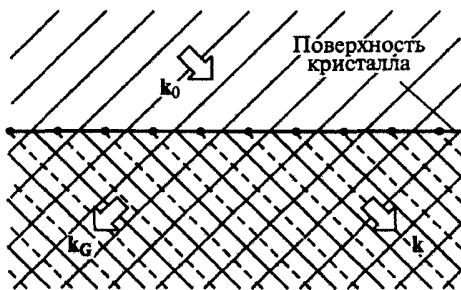


Рис. 5.4.4. Фазовое соотношение для двух возбуждаемых в кристалле волн (сплошные и штриховые линии в направлении k_G находятся в противофазе)

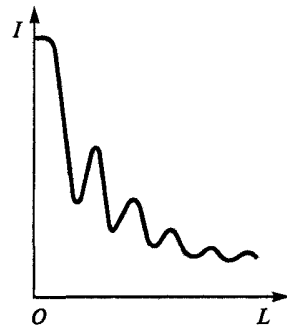


Рис. 5.4.5. Зависимость интенсивности I электронного пучка от толщины L в кристалле клинообразной формы

Каналирование релятивистских электронов

При $\mathcal{E}_e > 10$ МэВ $\lambda_D < a$, при этом быстрые электроны можно рассматривать как классические частицы и может происходить такое же каналирование, как и при движении положительных ионов, но вместо отталкивания от цепочек ионов происходит притяжение. В результате проекции на поперечную плоскость траекторий электронов, движущихся под малыми углами к направлениям цепочек атомов в кристаллах, совершают движение по траекториям, напоминающим спирали или синусоиды (рис. 5.4.6); при этом столкновения происходят значительно реже, чем при хаотическом расположении атомов или при движении под произвольными углами к кристаллографическим направлениям.

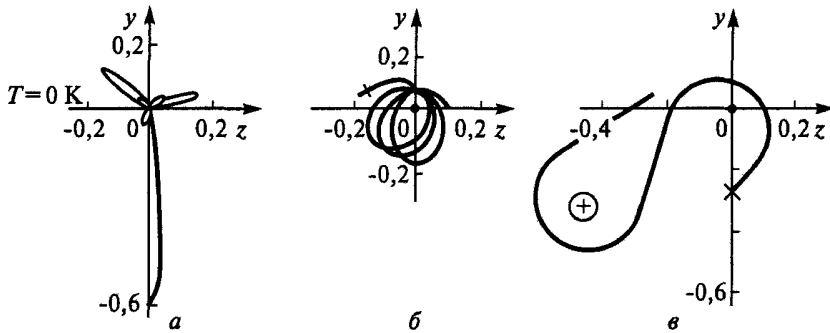


Рис. 5.4.6. Проекция траектории каналирования электронов с энергией 10 МэВ вдоль оси $\langle 110 \rangle$ Si: для малого (а), среднего (б) и большого (в) угловых моментов

Электрон-фотонное взаимодействие

При движении быстрых электронов в твердом теле испускаются фотоны (рентгеновские и гамма-кванты). Причина этого, во-первых, в фоторекомбинации электронов и дырок, образовавшихся при ионизации внутренних оболочек, и, во-вторых, в отличии движения электронов от прямолинейного равномерного; при ускорении заряженных частиц, согласно классической электродинамике, испускается электромагнитное излучение, мощность которого

$$S = [2/(3c^3)](\partial^2 \mathbf{r} / \partial t^2)^2. \quad (5.4.6)^*$$

При $\mathcal{E} \ll mc^2$ тормозная способность с учетом энергии на тормозное излучение

$$-d\mathcal{E}/dx = (16/3)n_2 \mathcal{E} Z_2^2 / (137), \quad (5.4.7)^*$$

где a_0 — радиус Бора. При $\mathcal{E} \gg mc^2$

$$-d\mathcal{E}/dx = 4n_2 \mathcal{E} Z_2^2 / (137) \{ \ln[2\mathcal{E}/(c^2)] - 1/3 \}. \quad (5.4.8)^*$$

При $\mathcal{E} \geq 20mc^2 \sim 10$ МэВ тормозная способность, связанная с излучением, становится больше одноэлектронного возбуждения (рис. 5.4.7).

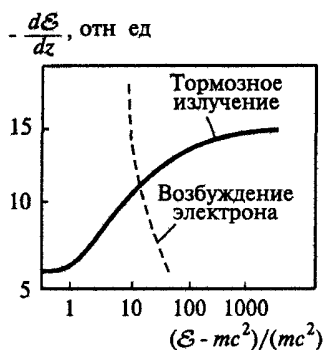


Рис. 5.4.7. Энергетические зависимости сечений одноэлектронного возбуждения и тормозного излучения Pt

Таблица 5 4 1

Длина свободного пробега (нм) для неупругого рассеяния электронов

$\varepsilon - \varepsilon_F$, эВ	Al	Si	Ni	Cu
2	—	—	77,0	50,0
5	—	—	14,3	10,0
10	2,59	2,5	4,66	3,65
15	1,5	1,45	2,65	2,09
20	1,01	0,93	1,8	1,45
30	0,413	0,419	1,03	0,648
40	0,357	0,357	0,515	0,447
60	0,368	0,366	0,404	0,402
80	0,403	0,402	0,402	0,414
100	0,444	0,444	0,42	0,439
150	0,55	0,551	0,482	0,511
200	0,651	0,656	0,544	0,582
300	0,846	0,857	0,672	0,724
400	1,03	1,05	0,789	0,853
600	1,38	1,41	1,02	1,11
800	1,71	1,75	1,24	1,34
1000	2,02	2,07	1,44	1,56
2000	3,50	3,60	2,41	2,61
4000	6,22	6,41	4,19	4,55
6000	8,76	9,05	5,85	6,35
8000	11,2	11,6	7,43	8,07
10 000	13,6	14,0	8,97	9,99

Тормозная способность в соединениях

При относительно высоких энергиях первичных электронов, когда несущественно взаимодействие с валентными электронами, соединения, состоящие из атомов различных элементов, рассматривают как смеси элементов, а тормозную способность считают равной сумме ее значений для составляющих (*правило Брэгга*):

$$(-d\mathcal{E}/dx)_\Sigma = \sum_i (-d\mathcal{E}/dx)_i C_i,$$

где $(d\mathcal{E}/dx)_i$ — тормозная способность атомов элементов i при концентрации, равной концентрации атомов в соединении; C_i — парциальная доля этого элемента ($\sum_i C_i = 1$). Правило Брэгга справедливо и для валентных оболочек, если они в соединении не подвергаются сильной модификации.

Упругое рассеяние электронов на фононах

Оно связано с электростатическим взаимодействием с полем внутри решетки. Высокоэнергетичные электроны отражаются лишь от глубоких потенциальных воронок в непосредственной окрестности решеточных остовов, где поле близко к кулоновскому, и для рассеяния электрона на ионе применима формула Резерфорда:

$$\sigma(\Theta) = (B/4)^2 \operatorname{cosec}^4(\Theta/2), \quad B = 2Z_2/(v_1^2). \quad (5.4.9)^*$$

При таком отражении небольшая часть энергии и импульс передаются решетке, т.е. рождается фонон, так как $\Delta\mathcal{E} \approx 0,1$ эВ, а $\mathcal{E}_1 = 10^2 \dots 10^5$ эВ; такое рассеяние считают *упругим*. Однако изменение импульса (квазиимпульса) электрона при рождении фонона может быть очень большим (с учетом процессов переброса Пайерлса) и электроны могут отклоняться на большие углы рассеяния (в обратном направлении).

Общая картина взаимодействия пучка электронов с твердым телом

Попадающий в твердое тело быстрый электрон испытывает практически упругие рассеяния на фононах на большие углы и неупругие рассеяния на электронах, сопровождающиеся появлением новых квазисвободных носителей заряда с меньшей энергией. Тормозная способность имеет максимум, положение и величина которого зависят от электронной плотности среды (см. рис. 5.4.2): с увеличением \mathcal{E}_1 до максимума (при \mathcal{E}_{\max}) рост $\partial\mathcal{E}/\partial x$ связан с тем, что расширяется число возможных неупругих переходов и электронных возбуждений (последовательно включаются взаимодействия с валентными и все более глубокими электронными

ми оболочками); при $\mathcal{E} > \mathcal{E}_{\max}$ на первый план выходит уменьшение сечений взаимодействия быстрого электрона с электронным газом. В ультрарелятивистском случае $\mathcal{E} \gg mc^2$, рост длины свободного пробега ограничивается потерями на излучение жестких рентгеновских и гамма-квантов. При $\mathcal{E} < 10$ МэВ в кристаллах могут быть существенны квантово-механические эффекты, приводящие к каналированию электронов в определенных кристаллографических направлениях. При своем движении в твердом теле высокоэнергетичный электрон с энергией $\mathcal{E} > \mathcal{E}_{\max}$ на начальном отрезке пути тормозится относительно слабо, а при приближении \mathcal{E} к \mathcal{E}_{\max} быстро отдает свою энергию, так что максимум плотности энерговыделения находится не на поверхности, а внутри тела. Из-за многочисленных рассеяний (обычно малоугловых на электронах и рассеяний на большие углы на фонах) траектория первичного электрона имеет сложную статистически нерегулярную форму с ветвлениями (вследствие возбуждения вторичных электронов) (рис. 5.4.8).

Глубина проникновения электронов связана со статистическим усреднением по траекториям и поэтому не может быть однозначно охарактеризована одним параметром. На рис. 5.4.9 показаны характерные распределения электронов по глубине x . Кроме *нормального пробега* R_{xN} , соответствующего ослаблению электронного потока в e раз, используют *максимальный пробег* $R_{x\max}$, на котором ток первичных электронов практически прекращается, применяют также *экстраполированный пробег* $R_{x\mathcal{E}}$, который получают экстраполяцией линейного участка распределения по глубине потока электронов $\gamma = \gamma(x)$ (см. рис. 5.4.9). Вводят и *наиболее вероятный пробег* R_{x0} , соответствующий максимуму производной потока электронов, отнесенный к начальному

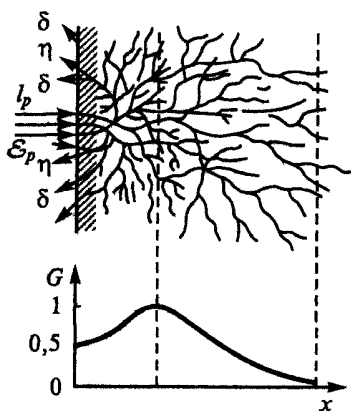


Рис. 5.4.8. Рождение вторичных электронов и функция плотности возбуждения истинно вторичных электронов

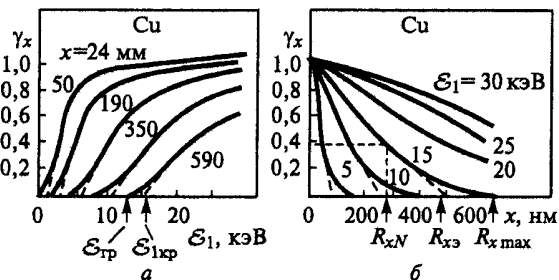


Рис. 5.4.9. Зависимость коэффициента прохождения электронов в Cu от их энергии (а) и от толщины пленки (б)

поток $d\gamma_x/dx$, и средний пробег $R_{x\text{ ср}}$,

$$R_{x\text{ ср}} = \int_0^{\infty} x(d\gamma_x/dx)dx / \int_0^{\infty} d\gamma_x/dx.$$

Для каждого вещества форма распределения $\gamma = \gamma(x)$ почти не меняется при вариации начальной энергии падающих частиц \mathcal{E}_1 в пределах $10^3 \dots 10^6$ эВ, и его аппроксимируют эмпирической формулой

$$\gamma_x = \exp[-(x/R_{xN})^p], \quad (5.4.10)$$

где R_{xN} зависит от вещества мишени и \mathcal{E}_1 , а значение p , определяемое свойствами мишени, находят из эмпирической зависимости

$$p = 3,7\sqrt{Z_2/A_2}/\lg Z_2$$

(A_2 — атомный вес мишени). С помощью (5.4.10) легко выразить пробеги через один из них, например R_{xN} :

$$R_{x\text{ max}} = [\ln(1/\gamma_{x\text{ min}})]^{1/p},$$

$$R_{x\text{ ср}} = (p+1)R_{xN}/p, \quad R_{xw} = ((p-1)/p)^{1/p} R_{xN}, \quad R_{x\text{ exp}} = \Gamma((p+1)/p)R_{xN};$$

здесь $\gamma_{x\text{ min}}$ — значение γ_x , которое можно считать практически нулевым в некотором конкретном случае; $\Gamma(y)$ — гамма-функция. Значения R_{xN} определяются, с одной стороны, средней длиной траектории электронов до полного торможения

$$R_{\xi} = \int_0^{\mathcal{E}_1} (-d\mathcal{E}/dx)^{-1} d\mathcal{E}, \quad (5.4.11)$$

с другой — отклонениями траектории от прямолинейной, связанными с

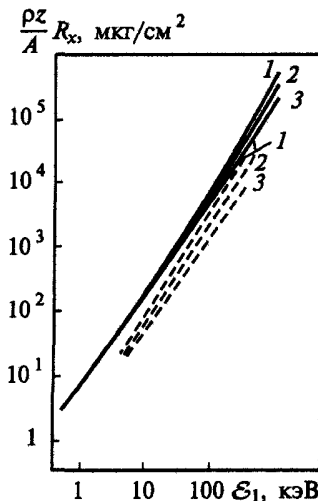


Рис. 5.4.10. Зависимость максимального (сплошные линии) и нормального (штриховые) пробега электронов от энергии для Al (1), Cu (2), Au (3)

Таблица 5.4.2

Параметры аппроксимации

\mathcal{E}'	1—10	5—50	10—100	50—500	100—1000	500—5000	1000—10000
n	1,35	1,52	1,64	1,77	1,8	1,85	1,865
q	1,37	0,95	0,64	0,36	0,31	0,223	0,198

рассеяниями на ионах решетки. Из экспериментальных данных следует зависимость пробега от коэффициента неупругого отражения η (см. 8.6):

$$R_{x \max} = R_{\xi}(0,95 - 1,1\eta).$$

Значение R_{ξ} определяют интегрированием (5.4.11): полагая, что тормозная способность описывается законом Бете — Блоха, получают

$$R_{\xi} = K \operatorname{li}(\mathcal{E}'_1{}^2) \approx Kq(\mathcal{E}'_1)^n, \quad (5.4.12)$$

где $\mathcal{E}'_1 = \mathcal{E}_1/(I_i/4)$; $K = 2\pi n_2 Z_2 / [\mathcal{E}_1(I_i/4)]$, $\operatorname{li}(y) = \int (1/\ln y) dy$ — интегральный логарифм; параметры аппроксимации этой функции q и n см. в табл. 5.4.2 (рис. 5.4.10).

Энерговыделение в твердом теле

Большая часть энергии поглощенных телом быстрых электронов преобразуется в конечном счете в теплоту, т.е. происходит нагрев приповерхностных слоев. Распределение мощности поглощенной энергии электронного пучка по глубине зависит от $(-d\mathcal{E}/dx)$ и вероятности рассеяния, определяющей характер формы траекторий электронов. Это распределение аппроксимируют функцией Гаусса

$$\begin{aligned} G(x) &= G_m \exp[-(x - x_m)^2 / \Delta x_m^2] = \\ &= G_m \exp[-(x/\Delta x_m - \alpha)^2], \end{aligned}$$

где x_m — координата максимума мощности; Δx_m — полуширина распределения; $\alpha = x_m/\Delta x_m$; необходимые параметры находят из эмпирических соотношений

$$\begin{aligned} \Delta x_m &= (R_{x \max} - x_m)/2 = R_{x \max} / (2 + \alpha), \\ \alpha &= x_m/\Delta x_m = 0,16\eta^{-0,65}; \end{aligned}$$

значение G_m определяют нормировкой на суммарную поглощенную энергию:

$$G_m = 2\mathcal{E}_1(1 - 0,5\eta - 0,4\eta^2) / \left\{ \sqrt{\pi} \Delta x_m [1 + \operatorname{erf}(\eta)] \right\},$$

где $\operatorname{erf}(y) = (2/\sqrt{\pi}) \int_0^y e^{-y^2} dy$ — функция ошибок.

В случае относительно узких пучков диаметром $d \ll R_{\max}$, когда задаче нельзя считать плоской, пространственное распределение энерговыделения приближенно определяют в предположении, что источник тепловыделения представляет собой сферу с центром на глубине x_m от поверхности, плотность энергии в которой падает при удалении от центра по закону Гаусса:

$$G(x, y, z) = G'_m \exp[-((x - x_m)^2 + y^2 + z^2)/\Delta x_m^2]$$

(оси y и z направлены вдоль поверхности из точки попадания пучка). G'_m также находят из условий нормировки:

$$G'_m = 2\mathcal{E}_1 (1 - 0,5\eta - 0,4\eta^2) / \left\{ (\sqrt{\pi}\Delta x_m)^3 [1 + \operatorname{erf}(\eta)] \right\},$$

параметры x_m и Δx_m задаются теми же формулами, что и для плоского случая.

- Тормозная способность электронов с ростом их скорости проходит через максимум, поэтому максимум мощности энерговыделения при воздействии пучка на тело находится не на поверхности, а в глубине.

5.5. Движение быстрых ионов в твердом теле

Проанализированы закономерности движения по твердому телу ионов (с энергиями, существенно превышающими энергию связи атомов решетки); рассмотрены как ионы умеренных энергий, так и высокоэнергетичные (образующиеся, например, при ядерных и термоядерных реакциях).

Быстрый ион в твердом теле взаимодействует в парных соударениях с ионами решетки и электронами, валентными и внутренними, а также порождает коллективные возбуждения ионов (фононы) и электронов (плазмоны). Упорядоченное расположение ионов в кристалле вносит анизотропию. При движении в веществе ион передает ему энергию вплоть до полного торможения или выхода из среды, траектория приобретает сложный вид из-за рассеяний, в кристаллической решетке возникают дополнительные нарушения структуры.

Ион-ионные столкновения

Сечения столкновений быстрого иона с ионами в твердом теле в первом приближении рассматривают в рамках тех же моделей, что и кулоновские столкновения изолированных заряженных частиц. В классической механике сечение кулоновского рассеяния на углы $\theta \dots \theta + d\theta$ определяется формулой Резерфорда:

$$\sigma(\theta)d\theta = [Z_1 Z_2 e^2 / (2Mv_1^2)]^2 \operatorname{cosec}^4(\theta/2)d\theta, \quad (5.5.1)$$

где $M = 1/(1/M_1 + 1/M_2)$ — приведенная масса; v_1 — скорость быстрого

иона; Z_1, Z_2, M_1, M_2 — зарядовые числа и массы ионов. Соответствующие сечения передачи энергии $\Delta\mathcal{E} \dots \Delta\mathcal{E} + d\Delta\mathcal{E}$

$$\sigma(\Delta\mathcal{E})d\Delta\mathcal{E} = (\pi/4)[2Z_1Z_2e^2/(Mv_1^2)]^2(\Delta\mathcal{E}_{\max}/\Delta\mathcal{E}^2)d\Delta\mathcal{E}, \quad (5.5.2)$$

где $\Delta\mathcal{E}_{\max} = 4M_1M_2\mathcal{E}/(M_1 + M_2)^2$ — максимальная величина передаваемой энергии, $\mathcal{E} = M_1v_1^2/2$. Из законов сохранения импульса и энергии следует, что при $M_1 \gg M_2$ быстрый ион рассеивает ионы твердого тела, отклоняясь на небольшие углы; при $M_1 \ll M_2$ он может рассеиваться на углы до 180° , т.е. достаточно часты рассеяния на большие углы. Полная передача энергии в одном столкновении $\Delta\mathcal{E}_{\max} = \mathcal{E}$ возможна только при $M_1 = M_2$. Квантово-механическое сечение рассеяния в первом приближении совпадает с классическим. Рассеяния на неэкранированном поле ядра преобладают при больших энергиях ионов

$$\mathcal{E}_1 > \mathcal{E}_B = 4Ry^2Z_1^2Z_2^2(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})M_1/(M_2\mathcal{E}^*),$$

где $Ry = 13,6$ эВ; \mathcal{E}^* — энергия, необходимая для выбивания иона из узла кристаллической решетки.

На расстояниях больше или порядка характерного размера внутренних электронных орбит заряд ядра решетки, однако, экранируется электронами (см. разд. 1.1), в этом случае считают, что потенциал взаимодействия описывается, например, формулой Фирсова:

$$U = A/r^2, \quad A = 0,45a_\phi e^2Z_1Z_2 = 3,05 \cdot 10^{-16} Z_1Z_2/(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{2/3} \quad (5.5.3)$$

(A — в электронвольтах на сантиметр в квадрате). Выражение (5.5.3) применимо при расстояниях между ядрами в пределах от $0,7 a_\phi$ до $5 a_\phi$, где радиус экранирования по Фирсову

$$a_\phi = 0,8853a_0(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{-2/3}.$$

При

$$\mathcal{E} < \mathcal{E}_A = RyZ_1Z_2(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2} 2(M_1 + M_2)/M_2$$

дифференциальное сечение рассеяния на угол θ определяется потенциалом (5.5.3):

$$\sigma(\theta)d\theta = (\pi^2 A/\mathcal{E})\{(\pi - \theta)(M_1 + M_2)/[\theta^2(2\pi - \theta)^2 M_2 \sin \theta]\} d\theta. \quad (5.5.4)$$

При $\mathcal{E}_A < \mathcal{E}_1 < \mathcal{E}_B$ рассеяние на большие углы с передачей энергии $\Delta\mathcal{E} \approx \Delta\mathcal{E}_{\max}$ подчиняется резерфордским зависимостям (5.5.1), (5.5.2), а малоугловые рассеяния следует рассчитывать по (5.5.4).

Торможение ионов в аморфном или поликристаллическом теле

Тормозная способность аморфного тела, т.е. тела с хаотическим расположением рассеивающих ионов, в случае кулоновского потенциала ($\mathcal{E} > \mathcal{E}_B$) определяется формулой Бора, полученной при статистическом

усреднении по парным столкновениям с различными прицельными параметрами:

$$-d\mathcal{E}/dx = \pi n_2 d^2 \Delta\mathcal{E}_{\max} \ln(\Delta\mathcal{E}_{\max}/\Delta\mathcal{E}_{\min})/4,$$

где $d = Z_1 Z_2 (M_1 + M_2)/(M_2 \mathcal{E}_1)^*$ — расстояние сближения ядер при лобовом столкновении; $\Delta\mathcal{E}_{\min}$ — энергетические потери при скользящих столкновениях с прицельным параметром порядка межатомного размера a ,

$$\Delta\mathcal{E}_{\min} = M_1 \alpha^2(a)/(M_2 \mathcal{E}_1),$$

$$\alpha(b) = \int_b^{\infty} [b/(r^2 - b^2)^{1/2}] [-\partial U(r)/\partial r] dr,$$

где $U(r)$ — потенциал взаимодействия между быстрым ионом и ионом решетки.

В случае энергий $\mathcal{E} < \mathcal{E}_1$, когда $U(r) \sim r^{-2}$, удельные потери энергии не зависят от энергии частицы; для определения тормозной способности можно использовать формулу Линдхарда и Шарффа:

$$-d\mathcal{E}/dx = \xi_v (\pi^2/2) (n_2 M_1 / (M_1 + M_2)) Z_1 Z_2 a', \quad (5.5.5)^*$$

$$\xi_v = 2/(2,7183 \cdot 0,8853), \quad (5.5.6)^*$$

$$a' = 0,8853 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2}.$$

Взаимодействие ионов с кристаллами. Каскадные процессы и повреждения решетки. Фокусоны

При движении иона по телу в столкновениях с ионами решетки последним передаются порции энергии, которые могут многократно превышать энергию \mathcal{E}^* , необходимую для выбивания иона с его места в кристаллической решетке. Выбитый ион претерпевает столкновения с соседями, также передавая некоторым из них энергию $\Delta\mathcal{E} > \mathcal{E}^*$, так что появляются каскады соударений (рис. 5.5.1) и могут образоваться многочисленные дефекты решетки типа вакансий и атомов в междоузлиях, которые локализованы в поврежденной области. В ее центре преобладают вакансии, на периферии — междоузельные включения (рис. 5.5.2). Эта зона может охватывать значительную область кристалла, а число одновременно смещающихся атомов достигать примерно 10^3 . Движение выбитых атомов в правильном кристалле происходит анизотропно, преимущественно в направлениях, соответствующих наибольшей атомной плотности (наименьшим межатомным расстояниям).

Это можно представить в виде цепочек замещающих столкновений либо в терминах движения по кристаллу фокусонов. Если фокусон до-

* Формула записана в атомной системе единиц Хартри.

шел до i -го атома цепочки, это означает, что атом получил импульс от $(i - 1)$ -го атома и передает его $(i + 1)$ -му, причем после прохождения фокусона $(i - 1)$ -й атом остается в положении равновесия i -го узла, i -й в $(i + 1)$ -м узле и т.д. Там, где энергия фокусона становится меньше \mathcal{E}^* , образуется дефект типа атома внедрения. Если цепочка ведет к поверхности кристалла, последний атом может покинуть твердое тело — см. (5.5.1).

Условие образования фокусона в данном кристаллографическом направлении получают из рассмотрения модели цепочки шаров, последнему из которых i придан импульс \mathbf{p}_i под углом α_i к цепочке (рис. 5.5.3). Когда центр этого шара окажется в точке O'_i , произойдет столкновение i -го и $(i + 1)$ -го атомов, последний получит импульс \mathbf{p}_{i+1} , направленный по линии $O'_i O_{i+1}$ под углом α_{i+1} к оси цепочки. На рис. 5.5.3 видно,

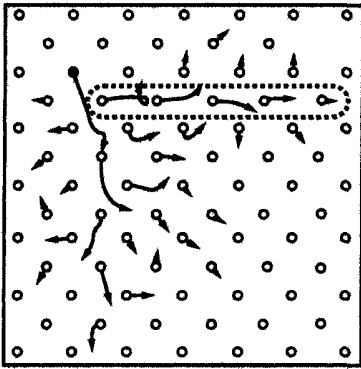


Рис. 5.5.1. Начальная стадия развития каскада столкновений в Al (черный кружок — первично выбитый атом)

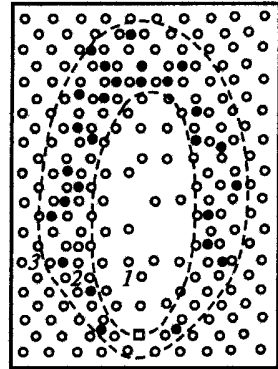


Рис. 5.5.2. Структура поврежденной области: квадрат — первоначальное положение первично выбитого атома; 1 — обедненная зона; 2 — зона, насыщенная внедренными атомами (черные кружки); 3 — неповрежденная кристаллическая решетка

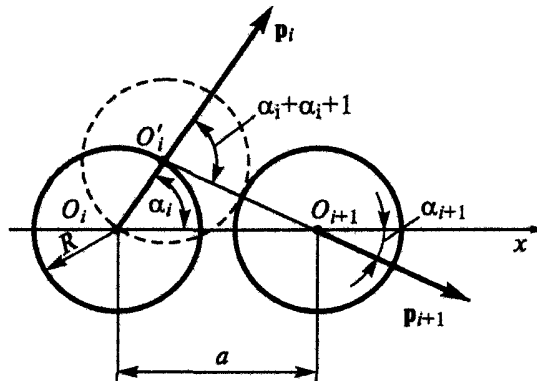


Рис. 5.5.3. К анализу образования фокусона на примере цепочки шаров

что $\sin(\alpha_i + \alpha_{i+1})/\sin \alpha_i = a/(2R)$. Отсюда можно получить угол направления импульса $(i + 1)$ -го атома α_{i+1} : он равен или меньше α_i , если $\cos \alpha_i \leq a/(4R)$ — условие, при выполнении которого вектор передаваемого импульса все в большей степени ориентируется по оси цепочки. Из этого условия следует, что наиболее вероятное проявление фокусировки наблюдается при малых значениях a , т.е. в направлениях наиболее плотной упаковки атомов в кристалле.

Каналирование

Анизотропия расположения рассеивающих центров в кристаллах приводит к существенной зависимости тормозной способности первичных ионов от направления относительно кристаллографических осей: имеются направления (прямые «каналы» между атомными цепочками), при движении по которым быстрый ион не подходит близко к ядрам атомов решетки, т.е. не испытывает торможения на ион-ионных соударениях. Такое движение — каналирование — возможно и при вхождении иона в канал не точно по оси, а под небольшим углом $\varphi < \varphi_{кр}$; тогда ион многократно отражается от ионов цепочек, совершая поперечное движение, близкое к колебательному (рис. 5.5.4, 5.5.5). Взаимодействие в этом случае носит характер упругого отражения от цепочки как целостного непрерывного рассеивающего объекта. Условие применимости непрерывного приближения таково: за время Δt наибольшего сближения быстрого иона с осью он взаимодействует с несколькими атомами, успевая пролететь расстояние, большее межатомного, т.е. $v_{\parallel} \Delta t > a$, где $v_{\parallel} = v \cos \varphi$ — параллельная оси составляющая скорости; $\Delta t \approx r_{\min} / v_{\perp}$, $v_{\perp} = v \sin \varphi$, r_{\min} — минимальное расстояние сближения, которое определяют из условия сохранения энергии поперечного движения $\mathcal{E}_{\perp} \approx \mathcal{E}^2 \sin^2 \varphi$:

$$U'(r_{\min}) = \mathcal{E} \sin^2 \varphi,$$

$$U'(r) = \int_{-\infty}^{\infty} U(r) dx/a;$$

здесь $U'(r)$ — потенциал цепочки; $U(r)$ — потенциал взаимодействия иона и атома; x — осевая координата.

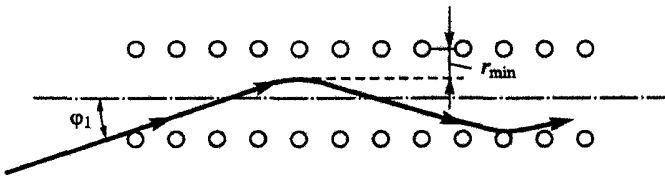


Рис. 5.5.4. Каналирование ионов в кристалле

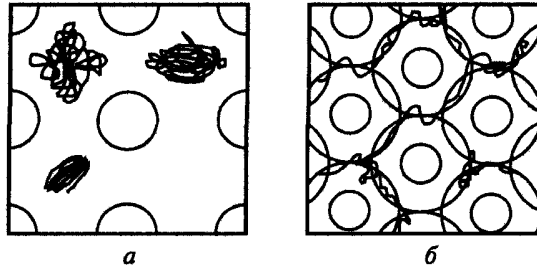


Рис. 5.5.5. Проекция траектории ионов при каналировании в Cu <100> (а) и в Cu <110> (б)

Критический угол Линдхарда $\varphi_{кр}$ определяется таким значением φ , при котором $v_{\parallel} \Delta t = a$, при этом необходимо задаться конкретным видом внутриатомного потенциала $U(r)$. При малых углах φ (считая $\sin \varphi \approx \varphi$) для потенциала вида (5.5.3) (т.е. для не очень больших значений энергии, $\mathcal{E}_{\varphi 2} < \mathcal{E}_A$) из приведенных здесь соотношений можно получить выражение для критического угла Линдхарда:

$$\varphi_{кр} = [\pi A / (\mathcal{E} a^2)]^{1/3} \quad (5.5.7)^*$$

(зависящий от Z_1 и Z_2 фактор A определен в (5.5.3)). Угол $\varphi_{кр}$ растет при уменьшении межатомного расстояния в цепочке, т.е. каналирование происходит преимущественно вдоль кристаллографических направлений с наиболее плотным расположением атомов.

При каналировании параллельно заданной оси возможны два типа траекторий: ограниченные только одним каналом (*гиперканалирование*, см. рис. 5.5.5, а) и неограниченные, со свободным блужданием иона между каналами (см. рис. 5.5.5, б). При гиперканалировании критические углы вхождения меньше критического угла Линдхарда, поскольку они определяются потенциалом на границе между каналами.

Блокировка

При углах, больших $\varphi_{кр}$, непрерывное приближение становится некорректным; следует рассматривать последовательные рассеяния на атомах цепочки (рис. 5.5.6). Быстрый ион претерпевает несколько рассеяний на

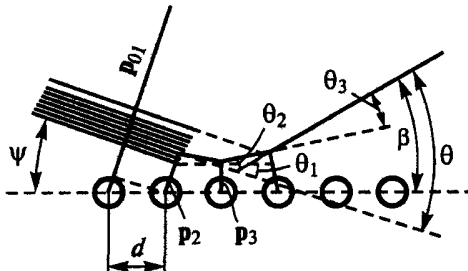


Рис. 5.5.6. Рассеяние частицы на цепочке атомов

цепочке и затем покидает этот канал. При этом одно или два рассеяния происходят на относительно большие углы (около 10°), а остальные — на малые (примерно 1°) с малой потерей энергии. Траектория, конечная энергия и угол вылета при данных \mathcal{E} и ψ зависят от значения прицельного параметра (т.е. от того, нацелен первичный ион на ядро или между ядрами атомов цепочки) (рис. 5.5.7). При рассеянии непрерывного пучка получаются характерные распределения по энергиям (с двумя пиками, один из них соответствует одному, другой — двум рассеяниям на большие углы) и по углам (ограниченное как минимальным, так и максимальным углами, рис. 5.5.8). Ограничение угла вылета сверху объясняется тем, что ион не может подойти к атому на достаточно близкое расстояние из-за отклоняющих малоугловых столкновений с предыдущими атомами цепочки («блокировка на входе»), снизу — из-за отклонения последующими атомами («блокировка на выходе»).

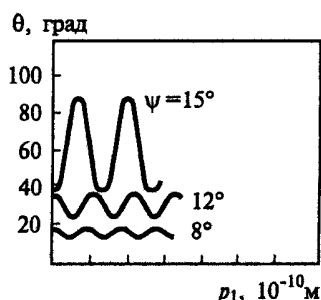


Рис. 5.5.7. Периодическая зависимость угла рассеяния θ от первого прицельного параметра p_1 для разных углов падения

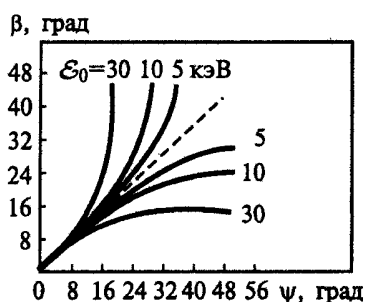


Рис. 5.5.8. Зависимость максимального и минимального углов вылета β для различных начальных энергий \mathcal{E}_0

Наличие минимального угла вылета делает практически невозможным движение иона после рассеяния параллельно цепочке: происходит рассеяние на углы порядка соответствующего зеркальному отражению, причем распределение по углам сдвинуто в сторону больших углов рассеяния (см. рис. 5.5.8). Ион практически не может выйти в направлении оси канала, т.е. на соответствующем распределении прошедших через

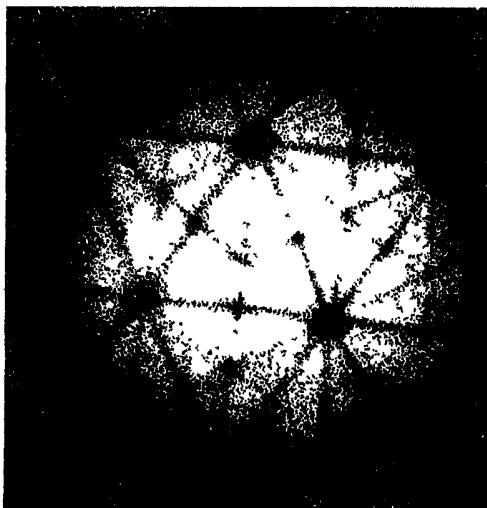


Рис. 5.5.9. Эффект теней при отражении протонов от монокристалла Au (темные полосы указывают на ослабление интенсивности отраженного пучка ионов вследствие эффекта блокировки выходящих ионов атомными плоскостями)

кристалл ионов в точках — проекциях кристаллографических направлений — образуются тени (эффект блокирования, рис. 5.5.9). Более слабые тени образуются на проекциях кристаллографических плоскостей. При наличии многочисленных дефектов решетки эффект блокировки не проявляется. Смазывается картина теней и тепловых колебаний решетки при высоких температурах.

Деканалирование

По разным причинам частицы могут выходить из режима каналирования (деканалирование), и в идеальном кристалле деканалирование может происходить из-за неупругих рассеяний на электронах, плазмонах и колебаний решетки. Наличие небольших возмущений энергии поперечного

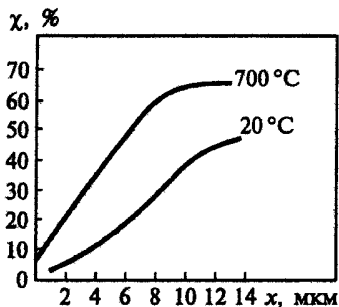


Рис. 5.5.10. Доля χ деканализированных протонов с энергией 1,6 МэВ в Si <110> в зависимости от глубины проникновения

движения делает траекторию каналируемой частицы случайной, так что имеется конечная вероятность «диффузии» иона в поперечном направлении, т.е. деканалирования; она увеличивается при росте температуры (рис. 5.5.10) и числа дефектов структуры.

Торможение ионов на электронах

При соударениях с электронами быстрые ионы теряют энергию малыми порциями и рассеиваются на малые углы; это диктуется законами сохранения импульса и энергии при парных соударениях тел с резко различающейся массой $M_2 \gg m_e$. Поэтому для описания этих процессов применимы понятия о непрерывном торможении.

Низкоэнергетичные ионы. Модель Фирсова

При малых скоростях $v_i \ll (e^2/\hbar)Z_2^{2/3}$ тормозная способность иона вследствие взаимодействия с электронным газом хорошо описывается моделью Фирсова, где передача импульса объясняется тем, что при подходе к атому решетки быстрый ион захватывает электрон, увлекает его с собой, придавая импульс порядка $m_e v$, и затем «возвращает» этот электрон атому на возбужденный уровень; в последнем акте импульс отдачи отсутствует.

В модели Фирсова анализируется обмен электронами между атомом и ионом, причем для нахождения dm/dt рассматривается односторонний поток электронов N_e^+ , которые в ходе своего движения по орбиталам пересекают плоскость, равноудаленную от обоих ядер; в направлении от атома к иону эти электроны приобретают дополнительный импульс (равный $m_e v_1$) и энергию; обратный поток электронов не оказывает воздействия на движение иона. Результирующее соотношение для элементарной порции энергии, теряемой при пролете иона на расстоянии R_0 от атома, имеет вид

$$-\Delta\mathcal{E} = (1/2)v_1 \cdot 0,7(Z_1 + Z_2)^{5/3} / [1 + 0,16(Z_1 + Z_2)^{1/3} R_0]. \quad (5.5.8)^*$$

Существенно, что $\Delta\mathcal{E}$ и $d\mathcal{E}/d\sigma \sim v_1$. Такая же зависимость от v_1 получается и в других, более подробных, моделях:

$$-d\mathcal{E}/dx = \zeta_e 8\pi n Z_1 Z_2 v_1 / (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/3}, \quad (5.5.9)^*$$

$$\zeta_e = 1, \dots, 2$$

(формула Линдхарда — Шарффа — Шютта);

$$-d\mathcal{E}/dx = 0,32\pi^{7/3} Z_1^2 v_1 n^{2/3} \quad (5.5.10)^*$$

(формула Хитагава — Оцуки). Зависимости от зарядов ядер атомов мишени и быстрого иона в формулах (5.5.8)—(5.5.10) несколько различаются между собой и не всегда согласуются с экспериментом.

Высокоэнергетичные ионы. Формула Бете — Блоха

При высоких скоростях $v_1 \gg Z_2^{2/3}$ (т.е. скоростях, превышающих скорости и валентных, и внутренних электронов атомов) быстрый ион возбуждает электроны как в парных соударениях (ионизация внутренних оболочек), так и в коллективных процессах (возбуждение плазмонов). Средняя энергия возбуждения $\Delta \mathcal{E} \geq RyZ_2$ определяется внутренними свойствами электронной подсистемы кристалла и не зависит от энергии первичного иона, так что тормозная способность для парных соударений в первом приближении определяется произведением $\Delta \mathcal{E}$ на число рассеивающих атомов и на сечение рассеяния, причем последнее пропорционально квадрату заряда ядра иона и обратно пропорционально квадрату скорости. Вывод дает формулу Бете — Блоха (аналогичную формуле для электрон-электронных рассеяний):

$$-d\mathcal{E}/dx = (4\pi Z_1^2/v_1^2)n \ln(2v_1^2/\Delta), \quad (5.5.11)^*$$

где $n = n_2 Z_2$ — плотность электронов.

Как и в указанном случае, она учитывает как парные соударения, так и возбуждение плазмонов, причем парциальные вклады их в (5.5.11) одинаковы (принцип равномерного распределения).

Промежуточная область скоростей

В промежуточной области $v_1 \sim Z_2^{2/3}$ тормозную способность, определяемую связанными электронами, вычисляют по сумме вкладов от тех электронных оболочек n, l , которые могут быть ионизованы в данном случае, т.е. которые имеют энергию ионизации I_{nl} меньше, чем порция энергии $4(mv_1^2/2)$, которую быстрый ион может передать одному электрону:

$$-d\mathcal{E}/dx = (4\pi Z_1/v_1^2)n_2 \sum_{n,l} N_{nl} \ln(2v_1^2/I_{nl}), \quad (5.5.12)^*$$

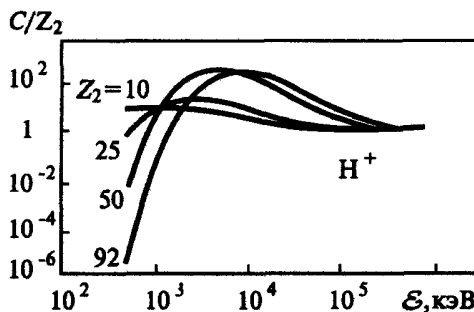


Рис. 5.5.11. Энергетическая зависимость C/Z_2

где N_{nl} — число электронов в оболочке с квантовыми числами n, l (формула Бора). Следует отметить, что (5.5.11) получают из (5.5.12) в пределе больших скоростей при введении $\Delta\mathcal{E}$ из соотношения

$$Z_2 \ln I = \sum_{n,l} N_{nl} \ln(2mv_1^2/I_{nl}),$$

где можно также применять формулу Бете — Блоха с поправками, например, с заменой множителя $\ln(2mv_1^2/I)$ на $[\ln(2mv_1^2/I) - C/Z_2]$. Значения C/Z_2 для случая торможения протона показаны на рис. 5.5.11.

Релятивистские ионы

Для случая очень быстрых ионов с $\beta = v_1/c \leq 1$ формула Бете — Блоха принимает вид (формула Фано)

$$-d\mathcal{E}/dx = (4\pi Z_1/v_1^2)n\{\ln(2v_1^2/I) + \ln[1/(1-\beta^2)] - \beta^2\} \quad (5.5.13)^*$$

(из-за существенно большей массы покоя ионы гораздо сложнее ускорить до релятивистских скоростей, чем электроны).

Взаимодействие с соединениями

Как и для электронов, тормозная способность ионов при взаимодействии с веществом, состоящим из атомов различных элементов, равна сумме тормозных способностей каждой из подрешеток:

$$-d\mathcal{E}/dx = \sum_i C_i (-d\mathcal{E}/dx)_i,$$

суммирование ведут по элементам, C_i — парциальная доля элемента i .

Общая картина взаимодействия ионов с твердыми телами

При движении по твердому телу ион отдает энергию ядрам решетки и электронам (внутренним и валентным) и возбуждает плазмоны — коллективные колебания электронов. Потери энергии на электромагнитное излучение, как правило, малы. Возбуждаются также фононы, образуются экситоны.

Тормозная способность включает электронную и ионную составляющие (рис. 5.5.12). Электронная (электрон-плазменная) тормозная способность при малых скоростях ионов $v_1 \ll v_B Z_2^{2/3}$ связана с возбуждением внешних электронов и пропорциональна v_1 , при больших — с внутренними электронами и обратно пропорциональна v_1^2 , т.е. проходит через максимум при скорости иона, близкой к скорости внутренних электронов в атомах $v_B Z_2^{2/3}$. Для легких ионов этот максимум соответствует

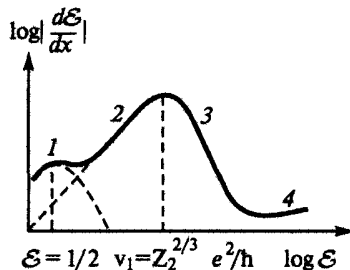


Рис. 5.5.12. Зависимость средней тормозной способности иона от энергии: 1 — область преобладания ядерных потерь энергии; 2 — область преобладания электронных потерь энергии, формулы (5.5.8)—(5.5.10); 3 — формула Бете — Блоха (5.5.11); 4 — область торможения релятивистских частиц на фотонах. В областях 1, 2 частицы в основном нейтральны, в 3, 4 — ионизованы

энергии $10^4 \dots 10^5$ эВ, для тяжелых — $10^6 \dots 10^5$ эВ. Ионная тормозная способность (рассеяние на ядрах мишени) также проходит через максимум, который в соответствии с формулой Линдхарда — Шарффа — Шиотта достигается при энергии иона

$$E_1 \approx 10(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/3} Z_1 Z_2 (M_1 + M_2) / M_2$$

(E_1 — в электронвольтах), что для легких ионов соответствует $10^2 \dots 10^3$ эВ, для тяжелых — $10^4 \dots 10^5$ эВ. Нарастание тормозной способности в области малых энергий идет относительно медленно (примерно логарифмически, см. рис. 5.5.12). В результате при малых энергиях основным является рассеяние на ионах решетки, а при больших — на электронном газе (рис. 5.5.13). В монокристаллах при поступлении ионов параллельно кристаллографическим направлениям с максимальной упаковкой атомов вследствие эффекта каналирования часть ионов проникает на расстояния, существенно превышающие расстояния для других неканализованных ионов или для аморфных веществ: для каналирования ионов менее вероятны столкновения с ядрами атомов решетки и электронами.

При столкновениях с ионами решетки возможны рассеяния на большие углы и передача энергии большими порциями, а торможение на

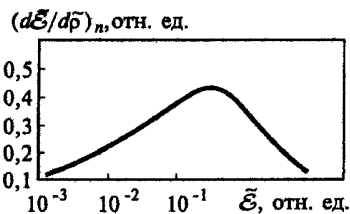


Рис. 5.5.13. Ядерная тормозная способность в безразмерных координатах \tilde{E} и \tilde{p} : $-(dE/dx)_n = ([Z_1 Z_2 e^2 a_L M_1 n_2] / [\epsilon_0 (M_1 + M_2)]) (dE/d\tilde{p})_n$,

электронах происходит с малыми отклонениями от прямолинейной траектории и почти непрерывными потерями энергии. В результате быстрые ионы обычно между редкими рассеяниями на ионах решетки имеют почти прямолинейную траекторию и тормозятся на электронах, а выбитые по пути относительно медленные ионы образуют зоны радиационных повреждений. Распределение концентрации смещенных атомов по глубине близко к распределению имплантированных ионов (рис. 5.5.14).

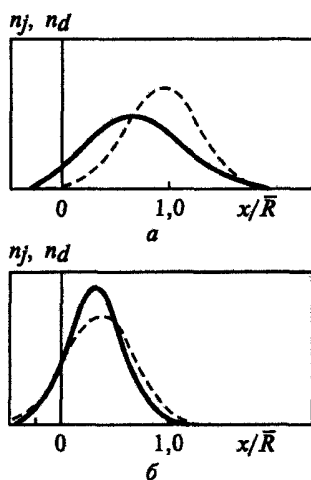


Рис. 5.5.14. Распределение по глубине внедренных ионов (штриховые линии) и смещенных атомов (сплошные) при $M_2/M_1 = 1/4$ (а) и $M_2/M_1 = 4$ (б)

Число смещенных атомов, созданных первично смещенным атомом,

$$N_d = 0,42 \mathcal{E}_{aa} / \mathcal{E}^*,$$

где \mathcal{E}^* — пороговая энергия смещения атома при сильном ударе, $\mathcal{E}^* \approx 10 \dots 30$ эВ; \mathcal{E}_{aa} — энергия первично смещенного атома, расходуемая в упругих взаимодействиях,

$$\mathcal{E}_{aa} = (A'/C_e) \ln[1 + \mathcal{E}'_a (A'/C_e + B')],$$

$$A' = 0,45, \quad B' = 0,3; \quad \mathcal{E}'_a = \mathcal{E}_a / \mathcal{E}_0, \quad \mathcal{E}_0 = Z_1 Z_2 e^2 (M_1 / M_2 + 1) / a_{TF};$$

здесь \mathcal{E}_a — энергия первично смещенного атома; a_{TF} — радиус Томаса — Ферми; C_e — коэффициент пропорциональности между безразмерной электронной тормозной способностью $(-\partial \mathcal{E}'_a / \partial x')_e$ и безразмерной скоростью атома $(\mathcal{E}'_a)^{1/2}$, $x' = x/x_0$, $x_0^2 = (M_1 + M_2)^2 / (4M_1 M_2 a_{TF} \pi \eta_2)$.

В случае большой дозы облучения (более $10^{16} \dots 10^{17}$ см⁻²) каскады атом-атомных столкновений могут перекрываться, в результате объемная плотность дефектов достигает насыщения, происходит аморфизация.

Релаксация зоны радиационного повреждения

После прекращения поступательного движения ионов по решетке происходит частичная релаксация из неравновесного состояния. Структура решетки частично восстанавливается в ходе рекомбинации дефектов в значительной степени вследствие диффузии, стимулированной энергией колебаний, возбужденных при торможении иона данного или соседних каскадов. Отвод основной доли энергии из области, прилежащей к каскаду, описывается в рамках теории теплопроводности, однако некоторая ее доля переносится и в виде ударной волны. Взаимное влияние температурных полей соседних каскадов при больших мощностях энерговыклада может приводить к снижению градиентов температуры и более или менее равномерному оплавлению и кипению тела.

Глубина проникновения ионов

Среднюю длину пробега ионов определяют приближенно (при замене дискретных соударений на непрерывное торможение) по формуле

$$R(\mathcal{E}_1) = \int_0^{\mathcal{E}_1} \left\{ 1 / [(-\partial \mathcal{E} / \partial x)_e + (-\partial \mathcal{E} / \partial x)_i] \right\} d\mathcal{E},$$

где индексами e, i отмечены тормозные способности электронов и ядер решетки. Для вычисления R можно и не проводить интегрирования, а воспользоваться аппроксимациями; так, в случае пренебрежимо малых электронных потерь при $\mathcal{E}'_1 = \mathcal{E}_1 / \mathcal{E}_0 \ll 0,02$

$$R/x_0 = 2A(\mathcal{E}'_1)^3/B, \quad A = 0,1412, \quad B = 0,4206;$$

при $0,1 < \mathcal{E}'_1 < 5$

$$R/x_0 = 3,06\mathcal{E}'_1.$$

Для диапазона энергий $0,02 < \mathcal{E}'_1 < 10$ с учетом $(\partial \mathcal{E} / \partial x)_i$ и $(\partial \mathcal{E} / \partial x)_e$

$$R/x_0 = (2/C_e)(\mathcal{E}'_1)^{1/2} - 0,9/[C_e^2(0,45/C_e + 0,3)^{1/2}] \times \\ \times \arctg[(\mathcal{E}'_1)^{1/2}/(0,45/C_e + 0,3)^{1/2}].$$

Поскольку траектории отличны от прямолинейных, $R(\mathcal{E}_1)$ не совпадает в общем случае с расстоянием от поверхности имплантированных быстрых ионов — средним проективным пробегом R_p .

В широком диапазоне значений энергии $\mathcal{E}'_1 = 2 \cdot 10^{-3} - 10$ расчеты торможения с хаотически расположенными центрами и потенциалом экранирования по Томасу — Ферми (см. разд. 1.1) приводят к следующим приближенным формулам для R_p , домноженных на плотность:

$$R'_p = c_1 M_2 [(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}) \mathcal{E}'_1 / (Z_1 Z_2)]^{2/3} / \rho \quad \text{при } 0,002 < \mathcal{E}'_1 < 0,1,$$

$$R'_p = c_2 M_2 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2} \mathcal{E}_1 / (Z_1 Z_2 \rho) \text{ при } 0,5 < \mathcal{E}'_1 < 10;$$

коэффициенты c_1 и c_2 зависят от M_2/M_1 (рис. 5.5.15); \mathcal{E}_1 — в кэВ, R_p — в мкг/см².

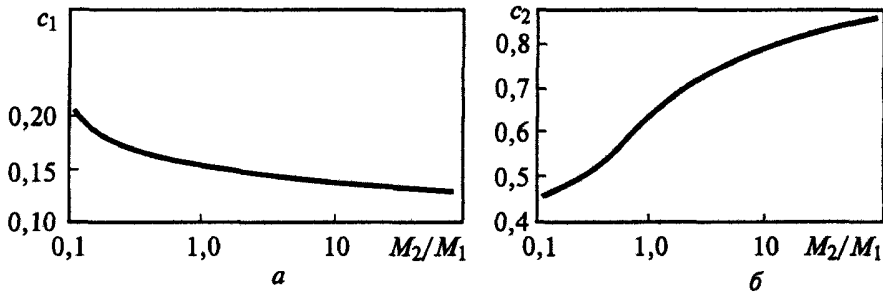


Рис. 5.5.15. Зависимости c_1 (а) и c_2 (б) от M_2/M_1

Средний квадратичный разброс пробегов ΔR_p при пренебрежении электронным торможением можно вычислить по формуле

$$\Delta R_p^2 = R^2 \Lambda(n-1) / [n(2n-1)],$$

где R — траекторный пробег; $\Lambda = 4M_1 M_2 / (M_1 + M_2)^2$; n — показатель степенной аппроксимации потенциала (в частности, при аппроксимации Нильсен $n = 2$ — см. разд. 1.1).

В условиях преобладания электронного торможения при потенциале ион-ионного взаимодействия $U(r) \sim 1/r^2$ R_p можно найти по R с помощью формулы

$$R_p(\mathcal{E}_1) / R(\mathcal{E}_1) \approx 1 - x e^x \text{Ei}(-x),$$

где $x = (M_2/M_1)(\partial \mathcal{E} / \partial x)_i / (\partial \mathcal{E} / \partial x)_e$; Ei — интегральная показательная функция. Зависимость для протонов представлена на рис. 5.5.16 (для других легких ионов получаются кривые, близкие к ней). Некоторые характерные данные по пробегам указаны в табл. 5.5.1.

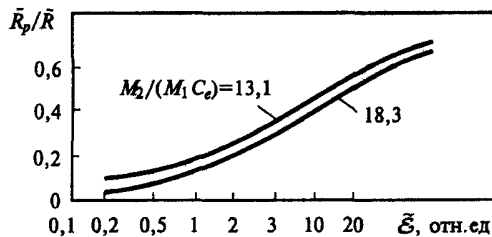


Рис. 5.5.16. Зависимость \bar{R}_p / \bar{R} от энергии для протонов

Таблица 5.5.1

Проективные пробеги и средние нормальные отклонения ($\times 10^{-10}$, м) ионов в Si

Энергия, кэВ	Ионы					
	В		Р		As	
	R_p	ΔR_p	R_p	ΔR_p	R_p	ΔR_p
20	714	276	289	107	151	34
60	2074	562	729	228	368	81
100	3275	726	122	350	574	122
120	3802	793	148	40	677	141

Распределение примесей по глубине часто близко к гауссовому, которое описывается формулой

$$N(x) = [N_0 / (\sqrt{2\pi} \Delta R_p)] \exp[-(x - R_p)^2 / (2\Delta R_p^2)],$$

где N_0 — интегральная доза имплантированных ионов на 1 см^2 ; ΔR_p — среднее квадратичное отклонение проективных пробегов.

В случае распространения пучка ионов по монокристаллу в направлении какой-либо оси вследствие каналирования распределение ионов по глубине имеет два максимума: соответствующий описанному выше случаю (аморфные и поликристаллические мишени) слой у поверхности и глубинный слой каналированных ионов (рис. 5.5.17); глубина последнего слоя в области роста ($\partial \mathcal{E} / \partial x$) пропорциональна скорости иона:

$$R'/R_0 = - \int_0^{\mathcal{E}_1} [1 / (\partial \mathcal{E} / \partial x)_e] d\mathcal{E} = \int_0^{\mathcal{E}_1} [1 / (C_e \mathcal{E}^{1/2})] \frac{1}{N} d\mathcal{E} = 2\mathcal{E}^{1/2} / C_e.$$

Поскольку $|C_e|$ не увеличивается с ростом Z_1 , при одной и той же энергии пробеги тяжелых ионов больше (так как меньше скорость и меньше тормозная способность).

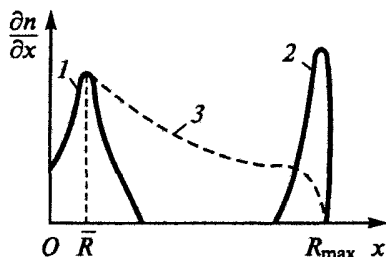


Рис. 5.5.17. Распределение по глубине ионов, внедренных в ориентированный монокристалл, для хаотической (1) и хорошо каналированной (2) частей пучка, а также с учетом деканалирования (3)

В целом пробеги ионов значительно меньше пробегов электронов, т.е. ионный пучок воздействует на узкий приповерхностный слой (0,01...10 мкм), тогда как электронный пучок может проникать и на значительно большую глубину (до сантиметра и более).

Движение нейтронов, ядерные и термоядерные реакции в твердом теле

Взаимодействие нейтронных потоков с веществом сводится, во-первых, к инициации ядерных реакций (при этом нейтроны поглощаются), во-вторых, к упругим и неупругим рассеяниям на ядрах решетки (при этом происходит замедление нейтронов). Закономерности ядерных реакций относятся к ядерной физике и здесь подробно не рассматриваются. Сечения ядерных процессов, как правило, невелики по сравнению с сечениями газокинетических и других, затрагивающих электронные оболочки атомов; об этом свидетельствует, например, значение традиционной для ядерной физики единицы измерения сечений: 1 барн (б) = 10^{-28} м² ($\pi a_0^2 = 0,879 \cdot 10^8$ б).

Сечения взаимодействия нейтронов с ядрами зависят от их энергии и от элементного состава мишени (рис. 5.5.18).

При неупругом рассеянии нейтронов происходит захват нейтрона и затем распад составного ядра с испусканием нейтрона с меньшей энергией. После эмиссии нейтрона ядро приобретает кинетическую энергию, а также оказывается в возбужденном состоянии, переход из которого в основное состояние сопровождается испусканием гамма-кванта.

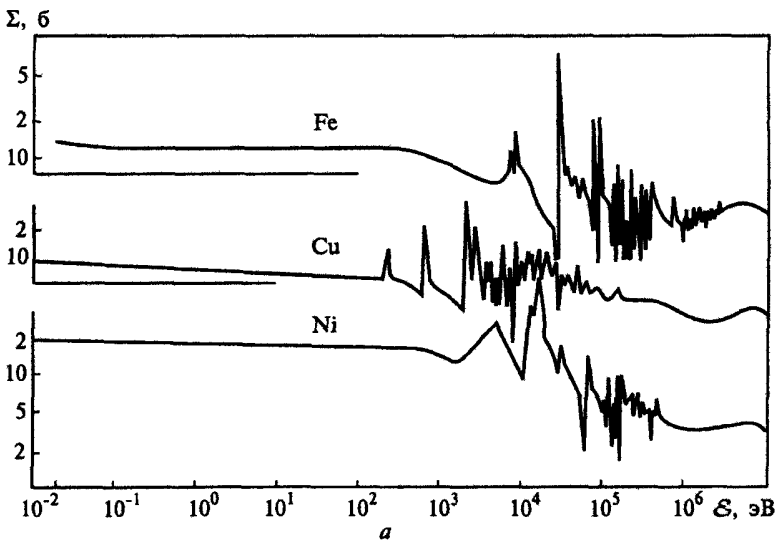


Рис. 5.5.18. Полные сечения рассеяния и поглощения нейтронов для различных изотопов элементов (a—e) (начало)

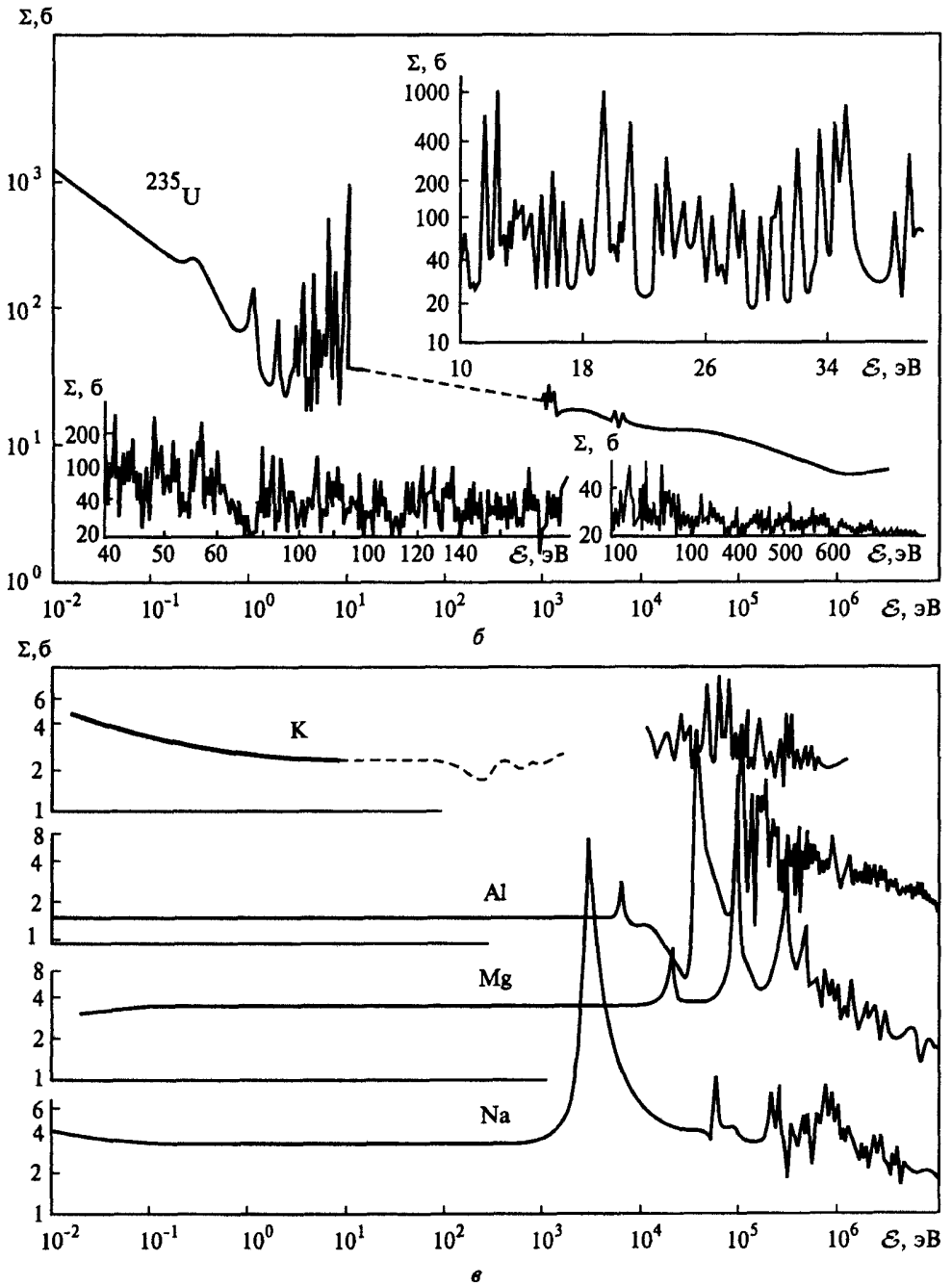


Рис. 5.5.18 (продолжение)

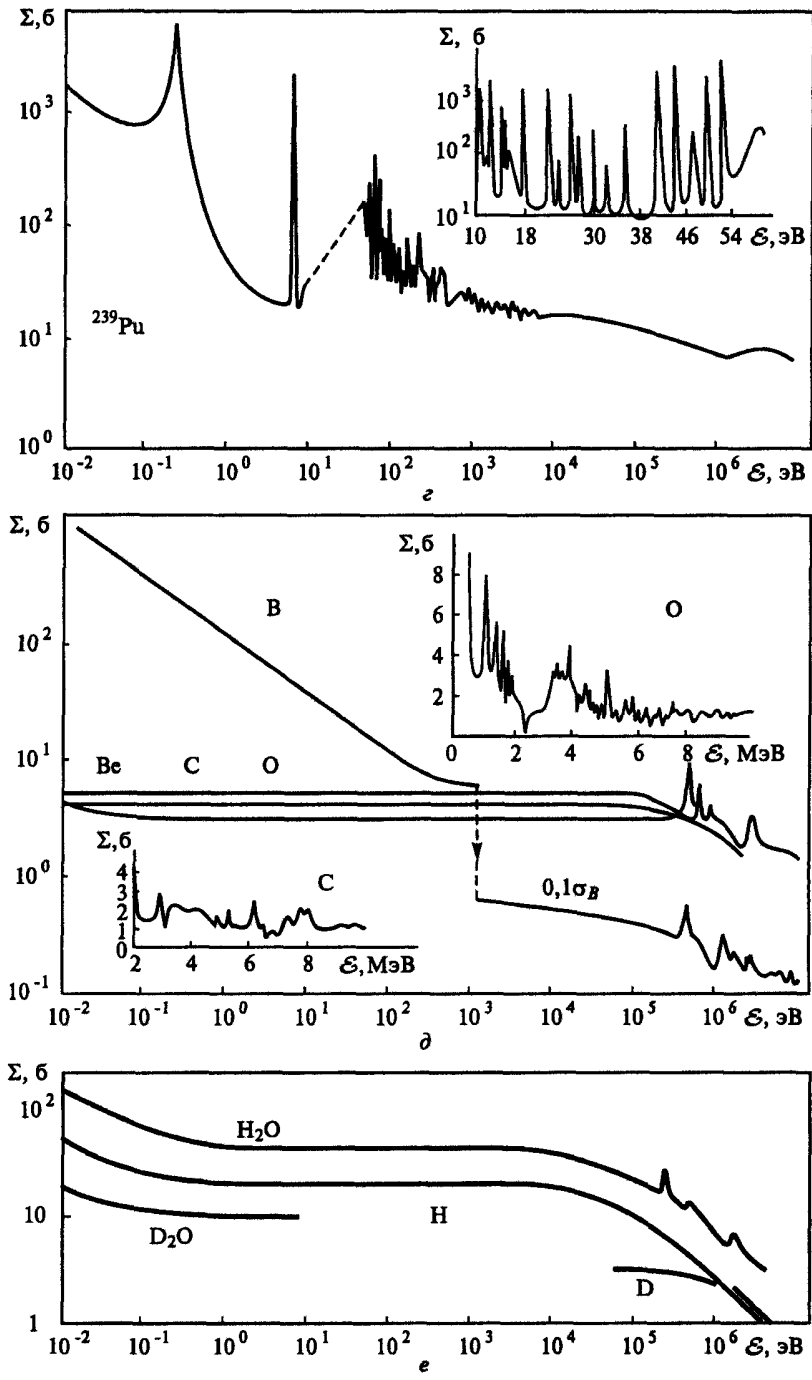


Рис. 5.5.18 (окончание)

При упругом рассеянии также часть энергии нейтрона передается ядру решетки (причем энергетические соотношения такие же, как и при рассеянии иона с массой 1 а.е.м.); основное воздействие на тело также связано с образованием быстрого иона материала решетки и его дальнейшей релаксацией.

При других ядерных реакциях после распада составного ядра получают продукты реакции, отличающиеся от исходных частиц. Ниже приведены некоторые характерные значения параметров реакций. Сечения поглощения тепловых нейтронов: Н — 6,33 б, С — $3,8 \cdot 10^{-3}$ б, N — 1,88 б. На один поглощенный тепловой нейтрон для Н испускается один фотон с $\hbar\omega \leq 4,95$ МэВ, для Fe — широкий спектр ($\hbar\omega < 1$ МэВ — 0,65 фотона; 1...2 МэВ — 0,6; 2...3 — 0,27; 3...5 — 0,23; 5...7 — 0,25; 7...9 — 0,38; 9...10, 16 — 0,021).

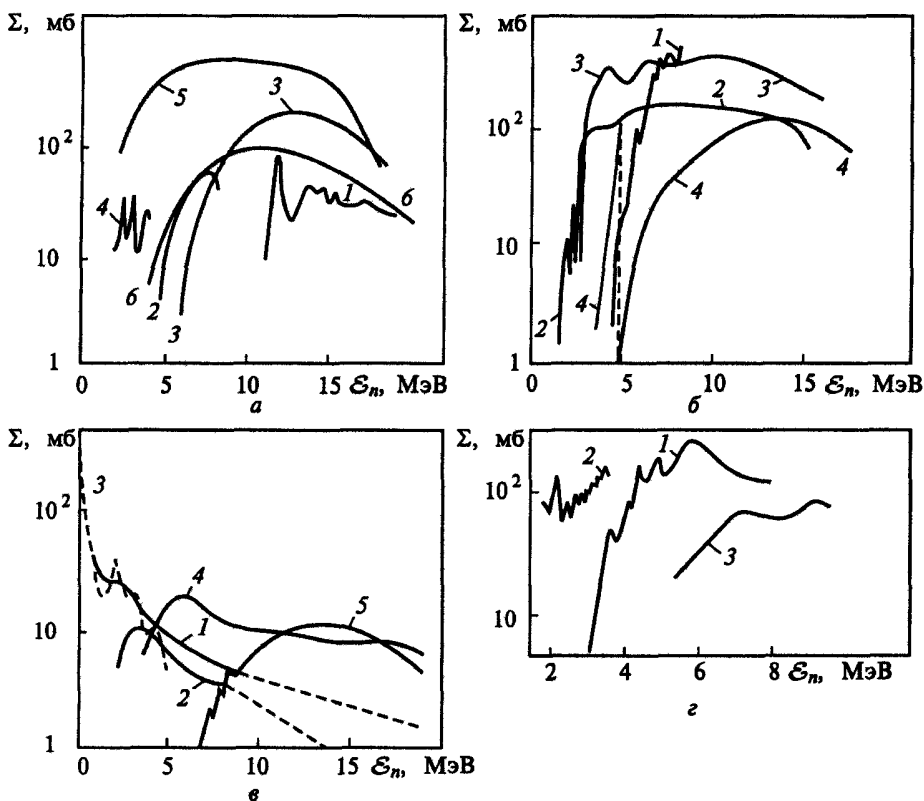


Рис. 5.5.19. Зависимости сечений реакций от энергии нейтронов *a*:
 1 — $^{16}\text{O}(n, p)^{16}\text{N}$; 2 — $^{19}\text{F}(n, p)^{19}\text{O}$; 3 — $^{24}\text{Mg}(n, p)^{24}\text{Na}$; 4 — $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$;
 5 — $^{58}\text{Ni}(n, p)^{58}\text{Co}$; 6 — $^{27}\text{Al}(n, p)^{27}\text{Mg}$; *б*: 1 — $^{28}\text{Si}(n, p)^{28}\text{Al}$; 2 — $^{31}\text{P}(n, p)^{31}\text{Si}$;
 3 — $^{32}\text{S}(n, p)^{32}\text{P}$; 4 — $^{56}\text{Fe}(n, p)^{56}\text{Mn}$; *в*: 1 — $^6\text{Li}(n, p)^3\text{H}$; 2 — $^9\text{Be}(n, \alpha)^6\text{He}$;
 3 — $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$; 4 — $^{10}\text{B}(n, 2\alpha)^3\text{H}$; 5 — $^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$; *г*: 1 — $^{19}\text{F}(n, \alpha)^{16}\text{N}$;
 2 — $^{14}\text{N}(n, \alpha)^{11}\text{B}$; 3 — $^{34}\text{S}(n, \alpha)^{31}\text{Si}$

Сечение реакции на тепловых (300 К) нейтронах $^{14}\text{N} + n = ^{14}\text{C} + p + 0,626 \text{ МэВ}$ равно 1,75 б; $^{17}\text{O} + n = ^{14}\text{C} + \alpha + 1,72 \text{ МэВ} - 0,5 \text{ б}$; сечение реакции на нейтронах спектра деления $^{54}\text{Fe} + n = ^{54}\text{Mn} + p - 2,93 \text{ МэВ}$ равно 0,011 б (альфа-частица — ядро гелия). Сечение упругого рассеяния тепловых нейтронов на Н — 38 б, С — 4,8 б, N — 10 б. Время замедления нейтронов от 2 МэВ до 0,025 эВ: в воде — 10^{-5} с, в Ве — $6,7 \cdot 10^{-3}$ с, в С (графит) — $1,5 \cdot 10^{-5}$ с. Средний квадрат смещения нейтрона (по прямой) от начальной точки до термализации для энергии 2,64 эВ в H_2O составляет 210 см^2 . Характерные сечения ядерных реакций под воздействием высокоэнергетичных нейтронов представлены на рис. 5.5.19, 5.5.20.

При бомбардировке высокоэнергетичными ядрами легких элементов в твердом теле могут происходить также реакции термоядерного синтеза (рис. 5.5.21).

При ядерных и термоядерных реакциях образуются гамма-кванты, быстрые нейтроны и заряженные частицы — высокоэнергетичные электроны, позитроны и ионы. Наибольшие сечения взаимодействия с веществом имеют именно заряженные частицы, которые и производят наибольшие радиационные повреждения решетки в окрестности точки ядерной реакции. Для гамма-квантов вещество, как правило, прозрачно, и их воздействием на тело, в котором происходят ядерные реакции, часто пренебрегают. Они, однако, влияют на радиационную обстановку в окрестности реактора.

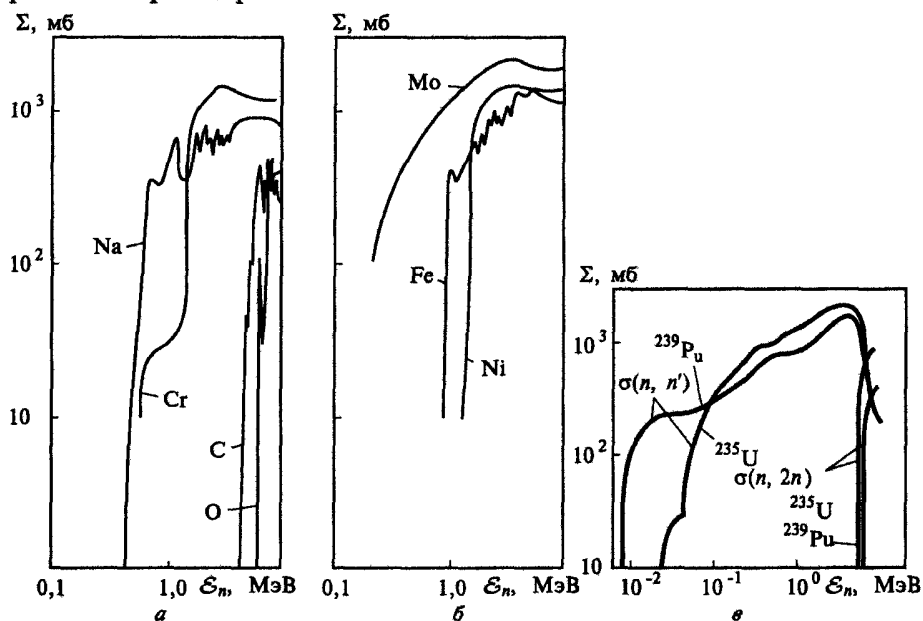


Рис. 5.5.20. Сечения неупругого рассеяния (n, n') и реакции ($n, 2n$) (а—в)

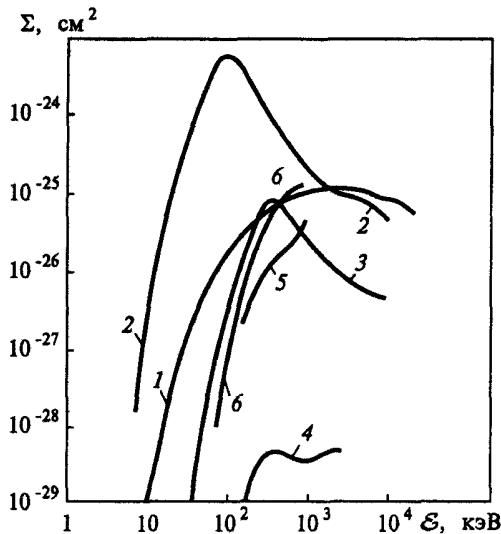


Рис. 5.5.21. Сечения термоядерных реакций: 1 — ${}^2\text{H}(d, n){}^3\text{He}$; 2 — ${}^3\text{H}(d, n){}^4\text{He}$; 3 — ${}^3\text{He}(d, n){}^4\text{He}$; 4 — ${}^3\text{He}(d, \gamma){}^5\text{Li}$; 5 — ${}^3\text{He}(t, pn){}^4\text{He}$; 6 — ${}^6\text{Li}(d, p){}^7\text{Li}$

Итак, рассмотрение взаимодействия с телом нейтронного потока, ядерных и термоядерных реакций сводится, во-первых, к нахождению начальных пространственных и энергетических характеристик рождающихся быстрых заряженных частиц (что включает определение параметров ядерных реакций и описание движения нейтронов среди рассеивающих и поглощающих центров), во-вторых, к анализу описанных выше процессов релаксации заряженных частиц в веществе. Поскольку нейтронные потоки проникают на большие глубины (порядка $10^{-2} \dots 10^1$ м), они вызывают радиационные повреждения в объеме (распухание, охрупчивание, радиационную ползучесть и др.). Поверхностные повреждения и эмиссии, возникающие под воздействием нейтронных потоков, малы.

- Тормозная способность ионов с ростом \mathcal{E}_1 может проходить два пика, связанных с торможением на ионах и на электронах. Анизотропия кристаллов приводит к эффектам каналирования и блокирования. Торможение быстрого иона сопровождается образованием зоны радиационного повреждения. Пробеги ионов значительно меньше, чем электронов, т.е. ионный пучок воздействует на приповерхностный слой (0,01...10 мкм). Воздействие нейтронных потоков на тело определяется образованием высокоэнергетических заряженных частиц (как из-за упругих рассеяний нейтронов, так и вследствие ядерных реакций).

6. Диэлектрические, оптические и магнитные свойства твердых тел

6.1. Параметры взаимодействия среды с электромагнитным полем

Рассмотрены величины, описывающие взаимодействие среды с электромагнитными полями, как постоянными, так и переменными (комплексная диэлектрическая проницаемость, комплексный показатель преломления, коэффициент поглощения, коэффициент отражения, электрическая и магнитная восприимчивость).

Для учета взаимного влияния электромагнитного поля (характеризуемого векторами \mathbf{E} , \mathbf{B}) и среды вводят группу векторов: индукции электрического поля \mathbf{D} , напряженности магнитного поля \mathbf{H} и плотности электрического тока \mathbf{j} , связанных между собой уравнениями Максвелла. Для замыкания системы уравнений используют соотношения, описывающие поведение среды под действием поля. Существует два способа учета этого влияния: мультипликативный (когда свойства среды описываются факторами, связывающими \mathbf{j} и \mathbf{E} , \mathbf{D} и \mathbf{E} , \mathbf{B} и \mathbf{H}) и аддитивный (когда вместо отношений \mathbf{E}/\mathbf{D} и \mathbf{B}/\mathbf{H} записывают их разности).

Векторы напряженности и индукции электрического поля \mathbf{E} и \mathbf{D} связаны для изотропной* диэлектрической среды соотношением

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \mathbf{E} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E}, \quad (6.1.1)$$

где \mathbf{P} — вектор поляризации единицы объема; χ_e — диэлектрическая восприимчивость; ϵ — относительная диэлектрическая постоянная; в анизотропной среде χ_e и ϵ являются тензорами.

Аналогично, для магнитного поля

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0 (1 + \chi_m) \mathbf{H} = \mu_0 \mu \mathbf{H}, \quad (6.1.2)$$

где \mathbf{B} , \mathbf{H} — векторы индукции и напряженности магнитного поля; \mathbf{M} —

* Изотропными диэлектрическими свойствами обладают кристаллы с кубическими решетками.

намагниченность; χ_m — магнитная восприимчивость; μ — относительная магнитная проницаемость, μ_0 — магнитная постоянная.

Выражения (6.1.1) и (6.1.2) носят характер не законов, а определений. Для вычисления \mathbf{D} и \mathbf{H} необходимо с учетом свойств вещества найти значения ϵ и μ (\mathbf{P} и \mathbf{M} , или χ_e и χ_m).

Комплексная диэлектрическая проницаемость

Быстропеременное электромагнитное поле иначе, чем квазистационарное, взаимодействует с веществом. Смещение зарядов, вызывающее поляризацию, происходит за конечные времена, так что при высоких частотах состояние среды может «не успевать» подстраиваться под поле; диэлектрическая проницаемость связана с теми механизмами поляризации, которые успевают следить за полем; для наиболее медленных ориентационных процессов критические частоты поля, при превышении которых «отключается» этот процесс, лежат в СВЧ-диапазоне, для ионной поляризации — в инфракрасной, для электронной — в ультрафиолетовой области частот.

Соответствующие значения диэлектрической проницаемости слабо зависят от частоты ω излучения между «критическими» частотами и почти скачком снижаются при «выключении» очередного процесса (рис. 6.1.1).

Из-за инерционности процессов поляризации возникает сдвиг фаз между полем и вектором поляризации, что сопровождается поглощением энергии электромагнитного поля. Это описывают, представляя ϵ в виде комплексной величины:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2.$$

Процессам, аналогичным происходящим в постоянном поле, соответствует действительная часть ϵ_1 , а диссипативные процессы и сдвиг фаз отражает мнимая составляющая $i\epsilon_2$. Применение комплексных чисел

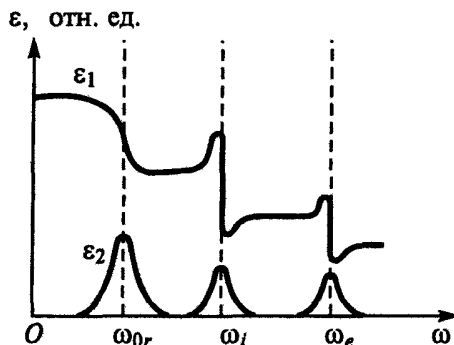


Рис. 6.1.1. Зависимости действительной (ϵ_1) и мнимой (ϵ_2) частей комплексной диэлектрической проницаемости от частоты

здесь объясняется тем, что при колебательных процессах многие функциональные зависимости выражаются через экспоненциальные функции комплексных переменных, описывающих как осцилляции, так и их поглощение или усиление, а экспонента — удобная для аналитических выкладок функция.

В низкочастотном пределе ϵ является действительной величиной (см. рис. 6.1.1). Мнимая часть ϵ_2 значительна в окрестностях «критических» частот излучения, но мала вдали от этих частот: здесь механизмы поляризации либо слишком быстры, и для них поле квазистационарно, либо слишком медленны, и их можно не учитывать.

Комплексный показатель преломления

Кроме ϵ для описания взаимодействия электромагнитного поля со средой применяют комплексный показатель преломления, который однозначно выражает скорость волны, ее затухание, отражение от границы тела и другие характеристики.

Электромагнитное поле в квазинейтральной изотопной среде описывается решением уравнений:

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \mathbf{E} &= -\partial \mathbf{B} / \partial t, \quad \operatorname{div} \mathbf{B} = 0, \\ \operatorname{rot} \mathbf{B} / (\mu_0 \mu) &= \partial (\epsilon_0 \epsilon \mathbf{E}) / \partial t + \sigma \mathbf{E}, \quad \operatorname{div} \epsilon \epsilon_0 \mathbf{E} = 0. \end{aligned} \quad (6.1.3)$$

Полагая $\mu = 1$, $\epsilon = \text{const}$, из (6.1.3) можно получить, учитывая, что скорость света $c = (\epsilon_0 \mu_0)^{-1/2}$:

$$\nabla^2 \mathbf{E} = (\epsilon / c^2) \partial^2 \mathbf{E} / \partial t^2 + [\sigma / (\epsilon_0 c^2)] \partial \mathbf{E} / \partial t$$

— волновое уравнение, имеющее решение вида

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)];$$

здесь ω — частота электромагнитных колебаний; ∇^2 — лапласиан; i — мнимая единица; \mathbf{k} — волновой вектор,

$$k = (\omega / c) [\epsilon + i\sigma / (\epsilon_0 \omega)]^{1/2}$$

(волновое число k в общем случае — комплексное). Для вакуума

$$k = \omega / c,$$

что соответствует волне, распространяющейся со скоростью света c . В среде скорость определяется как c/N , где N — комплексный показатель преломления:

$$N = [\epsilon + i\sigma / (\epsilon_0 \omega)]^{1/2}, \quad (6.1.4)$$

$$N = \tilde{n} + i\tilde{k}. \quad (6.1.5)$$

Волновое число

$$k = \tilde{n}\omega / c + i\tilde{k}\omega / c.$$

Коэффициент поглощения

Коэффициент поглощения α (доля энергии, поглощаемой при прохождении излучения через прозрачный слой вещества малой единичной толщины), определяется как

$$\alpha = \operatorname{Re}(\mathbf{jE})/|\mathbf{E}|^2 = 2\tilde{n}\tilde{k}\omega/c. \quad (6.1.6)$$

Если излучение падает нормально на поверхность материала, то отношение комплексных амплитуд отраженной и падающей волн есть

$$E_2/E_1 = (1 - N)/(1 + N),$$

что соответствует вещественному коэффициенту отражения

$$R = |(1 - N)/(1 + N)|^2 = [(\tilde{n} - 1)^2 + \tilde{k}^2]/[(\tilde{n} + 1)^2 + \tilde{k}^2]. \quad (6.1.7)$$

Из (6.1.4), (6.1.5) получают также выражения через \tilde{n} и \tilde{k} для диэлектрической проницаемости:

$$\epsilon_1 = \tilde{n}^2 - \tilde{k}^2, \quad \epsilon_2 = 2\tilde{n}\tilde{k}. \quad (6.1.8)$$

Приведенные зависимости найдены при весьма общих допущениях и верны для самых различных сред (как для газовой плазмы, так и для плазмы твердого тела).

- Комплексная диэлектрическая проницаемость ϵ , комплексный показатель преломления N , коэффициент поглощения α , коэффициент отражения R любой среды однозначно связаны между собой.

6.2. Диэлектрические свойства

Проведен краткий анализ диэлектрических свойств твердых тел при их взаимодействии с постоянными и переменными (высокочастотными) электрическими полями.

Постоянное поле

В хороших проводниках с большой электропроводностью $\sigma \rightarrow \infty$ наличие в среде ненулевого электростатического поля приводит к возникновению токов — движению зарядов, которые стремятся расположиться так, чтобы уменьшить это поле; поэтому внутри проводников при отсутствии токов внешнего поля нет — оно скомпенсировано полем, созданным наведенными поверхностными зарядами. В терминах (6.1.1) это соответствует $\mathbf{D} = \mathbf{P}$, $\chi_e \rightarrow \infty$, $\epsilon \rightarrow \infty$. Поэтому основное внимание при определении диэлектрических свойств обычно уделяют изоляторам.

Для квазинейтральной непроводящей среды взаимодействие ее с внешним электростатическим полем удобнее выразить не через точечные заряды (которые к тому же связаны), а через пары противоположно

заряженных частиц — диполи. Количественная характеристика диполя — дипольный момент

$$\mathbf{p} = q\mathbf{R}, \quad (6.2.1)$$

где q — заряд каждой из частиц диполя; \mathbf{R} — расстояние между ними. Поле диполя в вакууме (определенное как сумма кулоновских полей, создаваемых точечными зарядами) выражается как

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = [3(\mathbf{p}\mathbf{r})\mathbf{r} - r^2\mathbf{p}]/(4\pi\epsilon_0 r^5). \quad (6.2.2)$$

В реальной среде диполи образуются ионом и связанным с ним электроном, атомами асимметричной молекулы и другими квантово-механическими объектами, в которых заряды делокализованы по пространству; однако электрические поля, создаваемые такими системами, близки к полю (6.2.2), особенно на значительных расстояниях, что позволяет также характеризовать их постоянным дипольным моментом \mathbf{p} .

Ориентация диполей во внешнем электростатическом поле вызывает создание на границах тела нескомпенсированных (связанных) зарядов, которые и создают в среде поле, частично компенсирующее внешнее. Поверхностная плотность зарядов

$$\Sigma = (-1/V)\sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n} = -(1/V)\mathbf{P}\mathbf{n},$$

где сумму берут по всем диполям в приповерхностном единичном объеме V ; \mathbf{n} — единичный вектор, нормальный к поверхности.

Внутри диэлектрика поле, однако, превышает это ослабленное внешнее поле ($E_i < E$): с любым элементом объема внутри диэлектрика граничат с одной стороны положительные, с другой — отрицательные заряды диполей, поэтому локальное поле в нем

$$\mathbf{E}_\pi = (\epsilon + 2)\mathbf{E}/3,$$

которое при $\epsilon \gg 1$ значительно превышает внешнее поле.

В любых атомах (молекулах) в электрическом поле происходит *электронная поляризация*, причем в случае изотропной среды

$$\mathbf{p} = \alpha\mathbf{E}_\pi, \quad (6.2.3)$$

где α — поляризуемость атомов (молекул), зависящая от их волновых функций. В ионных кристаллах под действием внешнего поля происходит дополнительная к электронной *ионная поляризация* — смещение разноименных ионов в противоположных направлениях; в ковалентных кристаллах она также описывается формулой (6.2.3), но с другим значением α .

Суммарный вектор поляризации при применимости (6.2.3) может быть представлен как

$$\mathbf{P} = \mathbf{E}_\pi \sum_i N_i \alpha_i / V = [(\epsilon + 2)\mathbf{E}/3] \sum_i N_i \alpha_i / V, \quad (6.2.4)$$

откуда, принимая во внимание (6.2.1), получают соотношение Клаузиуса — Мосотти, связывающее атомную поляризуемость и макроскопическую диэлектрическую проницаемость:

$$\sum_i N_i \alpha_i / V = 3\epsilon_0 (\epsilon - 1) / (\epsilon + 2).$$

В асимметричных молекулах, обладающих поляризацией и при отсутствии внешнего поля (рис. 6.2.1), при его наложении происходит преимущественная ориентация диполей по направлению внешнего поля.

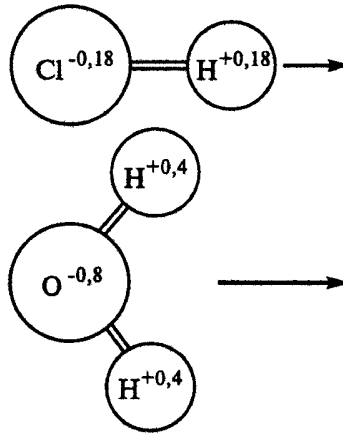


Рис. 6.2.1. Полярные молекулы (цифрами обозначены эффективные заряды в долях e)

Полной ориентации препятствуют, во-первых, кристаллические связи: выбирать приходится среди дискретного числа возможных состояний молекул в кристалле, и процесс ориентации представляется совокупностью скачкообразных переходов. Во-вторых, температурные флуктуации оказывают хаотизирующие воздействия, «размазывая» функцию распределения диполей по дискретным или непрерывным (например, в жидкости или газе) углам (угол между направлениями диполя и внешнего поля). *Ориентационная поляризуемость* вследствие ориентации диполей дает вектор поляризации

$$P = Np^2 E / (V \cdot 3k_B T),$$

а диэлектрическая восприимчивость с учетом (6.1.1) $\chi_{or} = Np^2 / (3\epsilon_0 V k_B T)$. Суммарную диэлектрическую проницаемость при одновременном проявлении всех механизмов (электронная, ионная, ориентационная поляризуемость) записывают в виде

$$\epsilon = 1 + \chi_e + \chi_i + \chi_{or}, \quad (6.2.5)$$

где χ_e и χ_i связаны с соответствующими векторами поляризации (6.2.4) соотношениями (6.1.1). Первые три слагаемых в (6.2.5) не зависят от

температуры, а χ_{0r} ей обратно пропорциональна; поэтому в телах из асимметричных молекул, где $\chi_{0r} \neq 0$, значение ϵ падает с ростом температуры.

Граничные частоты

Указанные механизмы поляризуемости проявляются в определенных частотных диапазонах: при повышении частоты излучения ω последовательно выключаются ориентационная, ионная и электронная составляющие поляризуемости (см. рис. 6.1.1).

Вероятность перехода молекулы в другую ориентацию за один цикл тепловых колебаний равна относительной части молекул, имеющих достаточную для перехода энергию \mathcal{E} ; характерное время перехода τ пропорционально вероятности перехода за один цикл колебаний и обратно пропорционально частоте колебаний. Так как распределение молекул по энергиям — бальцмановское (в пренебрежении изменением плотности состояний при изменении энергии примерно на $k_B T$), характерная частота

$$\omega_{or} = \omega_D \exp[-\mathcal{E}/(k_B T)].$$

Если $\mathcal{E} \ll k_B T$, то частоты переходов $\omega_{or} = \omega_D \approx 10^{11} \dots 10^{13}$ с. Однако при $\mathcal{E} \geq k_B T$ инерционность ориентационной поляризуемости резко возрастает и соответствующий предел сдвигается в более длинноволновую область; поэтому при уменьшении температуры для ряда веществ наблюдается резкий спад низкочастотной диэлектрической проницаемости, соответствующий «выключению» ориентационного механизма (рис. 6.2.2).

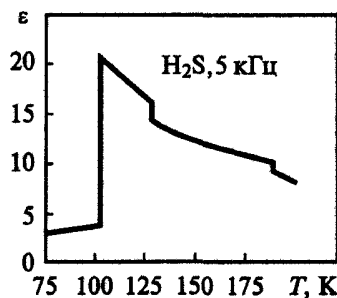


Рис. 6.2.2. «Выключение» ориентационного механизма при охлаждении H_2S

Граничная частота для ионной поляризуемости ω_i — это собственная частота колебаний атомов в поле действия возвращающих сил; она соответствует длинноволновой граничной частоте оптических колебаний (см. разд. 3.1).

Частота ω_e , соответствующая границе электронной поляризуемости, связана с колебательными движениями валентных электронов в атомах;

аппроксимируя действующую на «отклонившийся» на Δx электрон «возвращающую силу» F_e в виде $F_e = -C_e \Delta x$, получают собственную частоту колебаний $\omega_{e0} = (C_e/m_e)^{1/2}$ (где C_e связана со стационарной поляризуемостью атомов α_{e0}). При $\omega \equiv \omega_{e0}$ значительно изменяется высокочастотная электронная поляризуемость α_e , однако критические изменения в диэлектрической проницаемости, связанной с α_e соотношениями Клаузиуса — Мосотти, происходят при частоте ω_e , несколько сдвинутой в длинноволновую область:

$$\omega_e = [\omega_{e0}^2 - e^2 n_e / (3m_e \epsilon_0)]^{1/2}.$$

Значения ω_{or} лежат обычно в радиоволновом, ω_i — в инфракрасном, ω_e — в ультрафиолетовом диапазонах спектра.

Пьезоэлектричество и электрострикция

В некоторых молекулах кристаллов, которые можно представить как несколько расположенных под углом диполей, при сжатии или растяжении возникает электрическая поляризация, т.е. электростатическое поле; и наоборот: при наложении внешнего электрического поля происходит сжатие (растяжение) образца (рис. 6.2.3). Причина пьезоэффекта — поворот диполей при деформации, в результате которого суммарный дипольный момент становится не равен нулю, и поворот диполей в электрическом поле, дающий растяжение молекулы в одном направлении и сжатие — в другом. Наиболее силен пьезоэффект в сегнетовой соли $\text{NaKCuH}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, значительно слабее — в кварце SiO_2 .

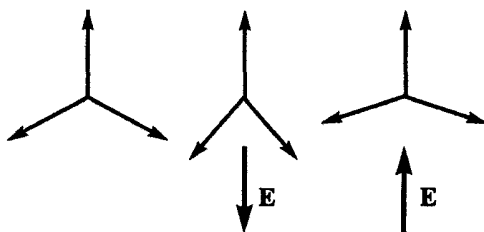


Рис. 6.2.3. Деформация молекул под действием электрического поля

Для любого ионного кристалла вне зависимости от того, является он пьезоэлектриком или нет, в электрическом поле наблюдается намного меньшая по величине деформация, пропорциональная не E , как при пьезоэффекте, а E^2 . Это явление (*электрострикция*) связано с нарушением закона Гука (см. разд. 3.1) Если деформация решетки вызвана изменением температуры, то явление возникновения поляризации называют *пироэлектрическим эффектом*.

Сегнетоэлектрики

Сегнетоэлектрики — это пьезоэлектрики, у которых даже при отсутствии деформации имеются ненулевые дипольные моменты, причем упорядоченное расположение диполей более энергетически выгодно, чем неупорядоченное. При повышении температуры выше точки Кюри вследствие тепловых колебаний упорядоченное расположение диполей нарушается, тогда разрушается сегнетоэлектрическое состояние. Большие значения объемной поляризации имеют такие кристаллы, как BaTiO_3 ($P = 0,26$ Кл/м², $T_C = 393$ К) и KNbO_3 ($P = 0,3$ Кл/м², $T_C = 710$ К). Кристалл сегнетоэлектрика не обязательно проявляет макроскопические признаки объемной поляризации, поскольку он разделен на множество доменов (областей) с различными направлениями поляризации; толщина переходных слоев (доменных стенок) составляет одно—два межатомных расстояния. При наличии внешнего электрического поля домены с направлением поляризации, близким к направлению E , растут за счет доменов с другими направлениями. Сегнетоэлектрики при температуре выше T_C , когда спонтанная поляризация отсутствует, обладают очень высокой диэлектрической постоянной (так, для керамики BaSrTiO_3 $\epsilon \approx 6 \cdot 10^3$).

Электреты

Электреты — постоянно поляризованные диэлектрики, способные длительно сохранять наэлектризованное состояние и создавать электрическое поле в окружающей среде (электрические аналоги постоянных магнитов). Электреты изготавливают из расплавов различных органических и неорганических диэлектриков охлаждением в сильном электрическом поле. Они могут оставаться поляризованными длительное время — от нескольких часов до нескольких лет, однако у некоторых веществ со временем направление поляризации может измениться на противоположное.

- Для частот электромагнитного поля, далеких от граничных, диэлектрическая проницаемость постоянна и действительна. В области граничных частот происходит значительное поглощение энергии поля.

6.3. Оптические свойства твердых тел

Рассмотрены количественные характеристики процессов поглощения и отражения электромагнитного излучения в широком диапазоне значений энергии квантов при взаимодействии с металлами, диэлектриками и полупроводниками; проанализированы различные оптические переходы: внутрizonные и межзонные с участием дефектов и квазичастиц.

Взаимодействие излучения со свободными электронами в металлах. Низкочастотное излучение

В широком диапазоне энергии квантов (от длинноволновой части спектра до ультрафиолетовой) оптические свойства металлов связаны с наличием в зоне проводимости большого количества квазисвободных электронов (как в газовой плазме). Металлы обладают высокой электропроводностью; это позволяет пренебречь величиной ϵ в формуле для комплексного показателя преломления (6.1.4), так что вещественная и мнимая части показателя преломления равны по абсолютной величине:

$$\tilde{n} + i\tilde{k} = [\sigma/(2\omega\epsilon_0)]^{1/2}(1 + i). \quad (6.3.1)$$

Наиболее важное следствие, вытекающее отсюда, состоит в том, что отражательная способность твердого тела становится очень большой. Из формул (6.1.7), (6.3.1) следует

$$R = 1 - 2(2\epsilon_0\omega/\sigma)^{1/2} \quad (6.3.2)$$

(соотношение Хагена — Рубенса). Отклонение от идеальной отражательной способности пропорционально $(2\epsilon_0\omega/\sigma)^{1/2}$, оно намного меньше единицы даже в той области, где ω приближается к инфракрасным частотам. Коэффициент поглощения κ — см. (6.1.6) — почти не зависит от ω и пропорционален σ .

Высокочастотные излучения

Если электрическое поле меняется столь быстро, что электроны не успевают претерпевать соударения, т.е. если $\omega\tau > 1$ (где τ — время свободного пробега свободных электронов в классической формуле для электропроводности (4.4.14)), то возникает частотная зависимость электропроводности σ . В некоторых достаточно общих допущениях для этого случая на основе анализа кинетического уравнения Больцмана можно получить

$$\sigma(\omega) = \sigma(0)(1 + i\omega\tau)/(1 + \omega^2\tau^2), \quad (6.3.3)$$

где $\sigma(0)$ — обычная статическая электропроводность металла. В высокочастотном пределе значение ϵ можно считать приближенно равным единице, поскольку описываемая этим фактором поляризация среды неэффективна из-за инерционности (оптическим частотам соответствуют быстропеременные поля). Тогда, подставив (6.3.3) в (6.1.4), (6.1.5), получают

$$\tilde{n}^2 - \tilde{k}^2 = 1 - \epsilon_0^{-1}\sigma(0)\omega\tau/[\omega(1 + \omega^2\tau^2)] = 1 - (\omega_{pl}\tau)^2/[1 + (\omega\tau)^2], \quad (6.3.4)$$

$$2\tilde{n}\tilde{k} = \epsilon_0^{-1}\sigma(0)/[\omega(1 + \omega^2\tau^2)] = (\omega_{pl}/\omega)\omega_{pl}\tau/[1 + (\omega\tau)^2], \quad (6.3.5)$$

где $\omega_{pl} = (n_e e^2/\epsilon_0 m_e)^{1/2}$ — плазменная частота (здесь n_e — концентрация).

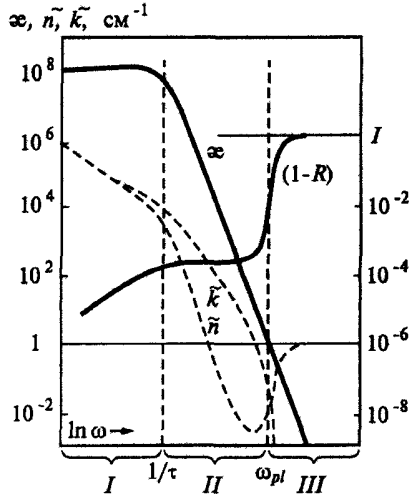


Рис. 6.3.1. Оптические характеристики металлов: I — область Хагена — Рубенса; II — область релаксации; III — область ультрафиолетовой прозрачности

Анализ (6.3.4), (6.3.5) показывает, что высокочастотная часть спектра разбивается на две подобласти: область релаксации с ω , лежащей в пределах $1/\tau < \omega < \omega_{pl}$, и область ультрафиолетовой прозрачности с $\omega > \omega_{pl}$. В области релаксации $\alpha \sim 1/(\omega^2 \sigma)$.

$$R = 1 - 2/(\omega_{pl} \tau) \leq 1.$$

В коротковолновой области $\omega > \omega_{pl}$ вещественная часть становится положительной, отражательная способность падает до нуля, α падает примерно как $\omega_{pl}^2 / (\omega^2 \tau \sigma)$ (рис. 6.3.1).

Межзонные переходы в металлах

Внутризонные переходы, описываемые рассмотренной выше моделью свободных электронов, доминируют в некоторых простых металлах (рис. 6.3.2, 6.3.3). Однако даже для них уже заметно влияние межзонных переходов, т.е. переходов с одной ветви дисперсионной зависимости $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\mathbf{k})$ на другую: в алюминии такой переход приводит к снижению отражательной способности при $\hbar\omega \approx 1,4$ эВ.

Межзонные переходы в металлах влияют на оптические характеристики в широкой области спектра. С увеличением энергии квантов эффективное число электронов, участвующих в фотопроцессах (в пересчете на один атом), сначала постоянно и близко к числу свободных электронов (так, для Ag и Cu — порядка единицы), а затем, при превышении порогового значения для прямого перехода на другую ветвь зависимости $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\mathbf{k})$, оно плавно нарастает: в фотопроцессы включаются другие

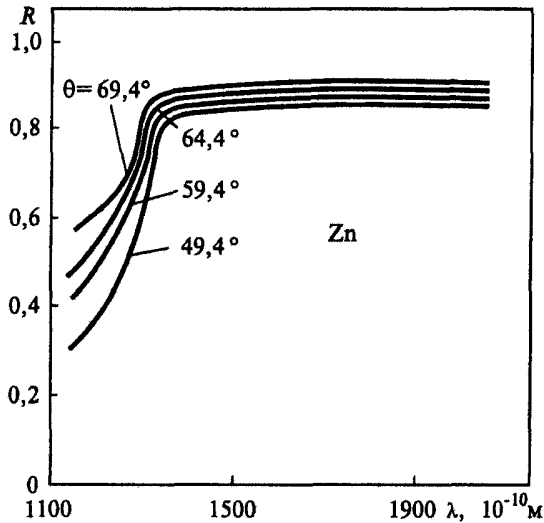


Рис. 6.3.2. Коэффициент отражения Zn для неполяризованного света при различных углах θ

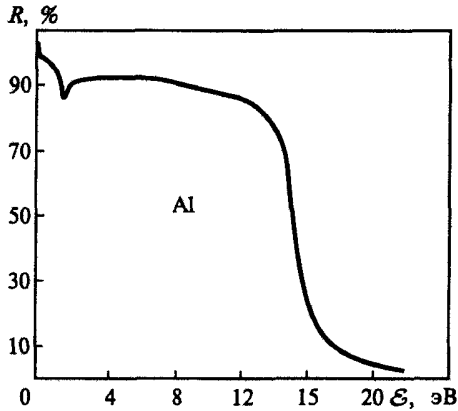


Рис. 6.3.3. Коэффициент отражения Al

валентные электроны (например, для Ag и Cu — $3d$ -электроны) (рис. 6.3.4). При малых, допороговых энергиях квантов преобладают описанные выше внутрizonные переходы (поглощение свободными электронами). Пороговую энергию $\hbar\omega_0$ отсчитывают на дисперсионной зависимости $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\mathbf{k})$ по вертикали (т.е. при постоянстве \mathbf{k}) от самого высокого занятого электронного состояния (вблизи уровня Ферми) до нижнего свободного состояния (рис. 6.3.5). При запороговых значениях энергии квантов становятся возможными переходы из состояний под уровнем

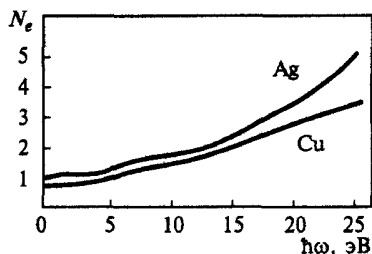


Рис. 6.3.4. Эффективное число электронов на один атом, дающих вклад в оптические свойства, в зависимости от энергии

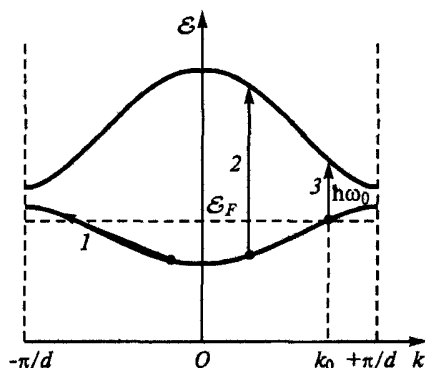


Рис. 6.3.5. Внутризонные (1) и межзонные (2, 3) переходы в металлах (2 — запероговые, 3 — припороговые значения энергии квантов)

Ферми в состояния над ним. Поглощение, отражение и другие оптические характеристики для металла при этом определяются как внутризонными, так и межзонными переходами, так что комплексная диэлектрическая проницаемость может быть представлена как

$$\epsilon_1 = \epsilon_1^f + \epsilon_1^b, \quad \epsilon_2 = \epsilon_2^f + \epsilon_2^b,$$

где ϵ_1^f и ϵ_2^f определяются из соотношений для газа свободных электронов, а ϵ_1^b и ϵ_2^b описывают вклад межзонных переходов (рис. 6.3.6). В соответствии с соотношениями (6.1.7), (6.1.8) эти переходы вносят вклад не только в поглощение, но и в изменение коэффициента отражения.

В переходных металлах уровень Ферми пересекается d -состояниями, и переходы между различными полосами включаются уже при малых значениях энергии квантов (например, для Ni при $\hbar\omega_0 = 0,3$ эВ), и в этом случае $R \approx 0,3 \dots 0,5$ (рис. 6.3.7), т.е. в коротковолновой области $\hbar\omega > \hbar\omega_0$ переходные металлы плохо отражают свет.

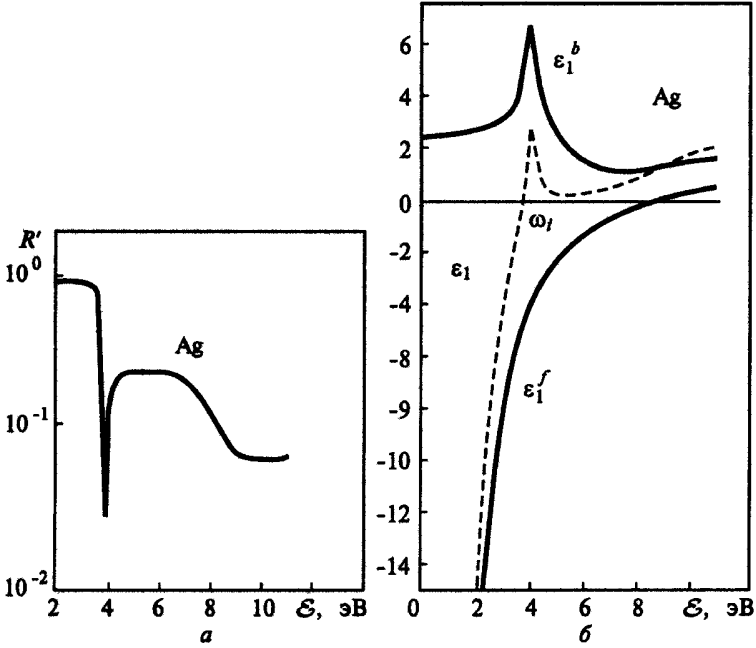


Рис. 6.3.6. Коэффициент отражения Ag (а) и разложение ϵ_1 на вклады внутризонных (ϵ_1^f) и межзонных (ϵ_1^b) переходов (б)

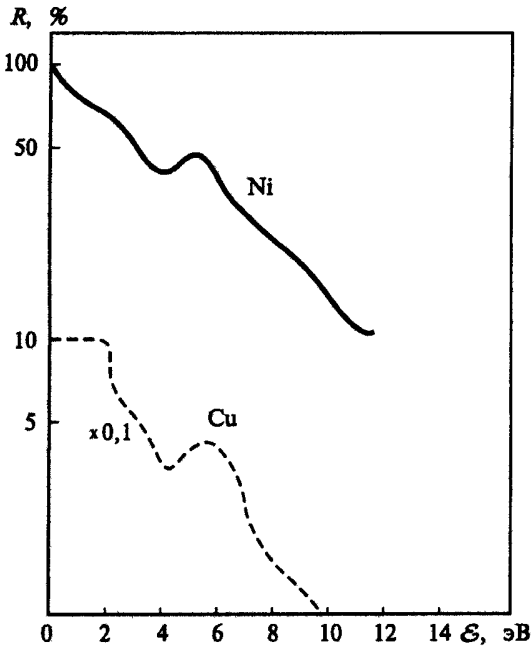


Рис. 6.3.7. Коэффициенты отражения для d -переходных металлов

Межзонные переходы в рентгеновском спектре

При больших энергиях квантов ($\hbar\omega \geq 10^2 \dots 10^4$ эВ) становятся возможными прямые переходы с участием низколежащих зон внутренних электронов, представляющих собой несколько уширенные атомарные уровни. Переходы между внутренними уровнями и разрешенными зонами (валентной и проводимости) дают полосы поглощения в рентгеновском диапазоне, причем разница между металлами и диэлектриками для этого фотопроцесса несущественна: большую роль играет внутреннее строение атомов. У легких элементов с малым числом внутренних электронных орбиталей наиболее глубокие уровни по энергии соответствуют области вакуумного ультрафиолета и мягкого рентгена ($\hbar\omega \approx 100 \dots 1000$ эВ). Тяжелые элементы с большим зарядом ядра имеют более широкий энергетический спектр внутренних уровней, от слабосвязанных внешних до сильно притягиваемых к ядру внутренних электронов. Поэтому именно тяжелые элементы непрозрачны в области жесткого излучения и используются в качестве экранов для радиационной защиты.

Межзонные переходы в неметаллах

Поглощение, связанное с межзонными переходами, начинается при энергии $\hbar\omega = \Delta\mathcal{E}_g - \hbar\omega_{ph} - \mathcal{E}_{ex}$, где $\Delta\mathcal{E}_g$ — ширина запрещенной зоны (с учетом непрямых переходов); $\hbar\omega_{ph}$ — энергия фонона, который может быть поглощен при переходе; \mathcal{E}_{ex} — энергия связи экситона, который может образоваться в результате перехода; эти граничные процессы имеют место при поглощении фотона и фонона с возбуждением электрона из верха валентной зоны на экситонный уровень. Вероятности таких процессов (непрямых межзонных переходов, рис. 6.3.8) зависят от числа фононов, т.е. от T . При энергиях $\hbar\omega = \Delta\mathcal{E}_g + \hbar\omega_{ph} - \mathcal{E}_{ex}$ включаются процессы с возбуждением фонона, образуются «пороги». Примеры спектра поглощения представлены на рис. 6.3.9.

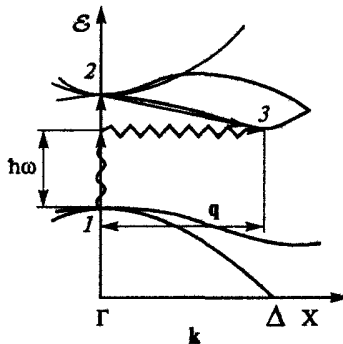


Рис. 6.3.8. Непрямой межзонный переход в Si с поглощением фотона с энергией $\hbar\omega$ и поглощением (или испусканием) фонона с импульсом q : 1 — начальное, 2 — промежуточное, 3 — конечное состояния электрона

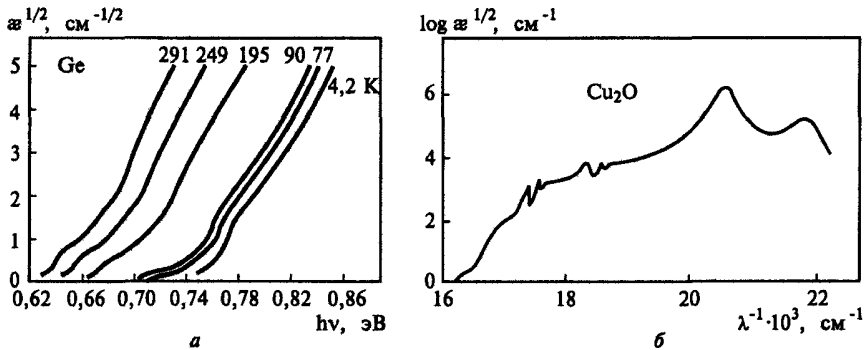


Рис. 6.3.9. Коэффициент поглощения для Ge (а) и Cu_2O (б) в припороговой зоне

При повышении энергии квантов в поглощение включаются прямые переходы, имеющие значительно большую вероятность; пороговое значение $\hbar\omega$ равно расстоянию \mathcal{E}_g^* по вертикали (т.е. при постоянном k) между максимумом валентной зоны и нижней ветвью зоны проводимости за вычетом \mathcal{E}_{ex} . При высоких температурах α пропорционально $(\hbar\omega - \mathcal{E}_g^*)^{1/2}$, с понижением температуры проявляется экситонный пик (см. рис. 6.3.9).

Спектр поглощения за порогом определяется в основном прямыми межзонными переходами, причем пики и пороги на зависимостях для коэффициентов поглощения проявляются при тех энергиях фотона, где подобные пики и пороги имеются на объединенной плотности состояний.

Поглощение свободными носителями заряда в полупроводниках

Такое поглощение аналогично обратному тормозному поглощению в плазме; как и в этом случае, оно существенно в длинноволновой (инфракрасной) области спектра.

Для коэффициента поглощения $\alpha = \omega\epsilon_2/c$

$$\alpha = (1/c)(\omega_{pl}^2/\omega_\tau)\omega_\tau^2/(\omega_\tau^2 + \omega^2).$$

При высоких частотах ($\omega \gg \omega_{pl}, \omega_\tau$) $\epsilon'' \ll \epsilon'$ и $\epsilon' \cong \epsilon_L = 1 + \alpha_i + \alpha_e$. В области частот, где отсутствует дисперсия,

$$\alpha \approx (1/c)\omega_{pl}^2\omega_\tau/\omega^2$$

(формула Друде для коэффициента поглощения электронами проводимости) (рис. 6.3.10).

Отклонения от классической модели Друде описываются в терминах комплексного удельного сопротивления $\rho = 1/\sigma$: в этой модели $\rho(\omega)$ распадается на два члена, один из которых не зависит от частоты и

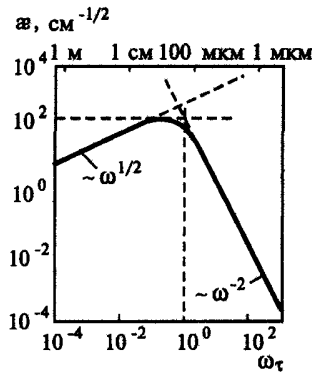


Рис. 6.3.10. Поглощение Друде свободными носителями в полупроводнике (Ge)

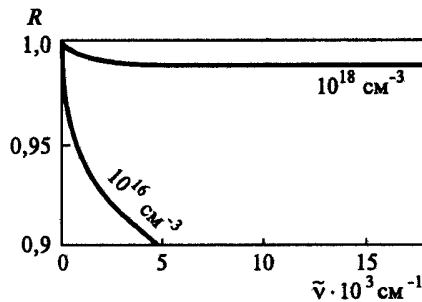


Рис. 6.3.11. Коэффициент отражения Ge при разных степенях легирования

определяется расстоянием, а другой не зависит от рассеяния — инерционный член

$$\rho(\omega) = \omega_{\tau} / (\epsilon_0 \omega_{pl}^2) - i\omega / (\epsilon_0 \omega_{pl}^2).$$

Кроме поглощения взаимодействие длинноволнового излучения с носителями заряда в полупроводнике приводит к отражению в соответствии с законом Хагена — Рубенса (6.3.2) (как и в металле), но коэффициент отражения здесь зависит от степени легирования (рис. 6.3.11).

Примесное поглощение

Если примесный атом, создающий уровень в запрещенной зоне, нейтрален, то под действием кванта излучения электрон из валентной зоны может быть заброшен на акцепторный уровень или с донорного уровня — в зону проводимости. Такие переходы аналогичны фотоионизации в плазме и сопровождаются поглощением в области частот $\omega \geq \mathcal{E}_i / \hbar$, где \mathcal{E}_i — расстояние от примесного уровня до границы запрещенной зоны. Спектр такого перехода представляет собой ступеньку, простирающуюся

за пороговое значение $\hbar\omega = \mathcal{E}_i$ в область больших энергий; как правило, сечение перехода максимально у порога.

У примесного атома могут возникать возбужденные состояния. Переходы между ними, между основным и возбужденными состояниями могут давать вклады в виде линий. Переходы между указанными уровнями и зонами (валентной проводимости) дают вклады в виде ступенек. К указанным состояниям и переходам нейтрального атома примеси добавляются спектры ионизованных примесных атомов.

Часто соответствующие линии сильно уширены, а края ступенек размыты (при росте концентрации примеси линии превращаются в полосы и зоны, см. разд. 2.5). Вклады уровней примеси пропорциональны заселенности этих уровней; если $\mathcal{E}_i \ll \Delta\mathcal{E}_g$, то при $k_B T \approx \mathcal{E}_i$ и $k_B T > \mathcal{E}_i$ происходит их ионизация, т.е. заселенность резко падает, и пропадает соответствующий вклад в спектры.

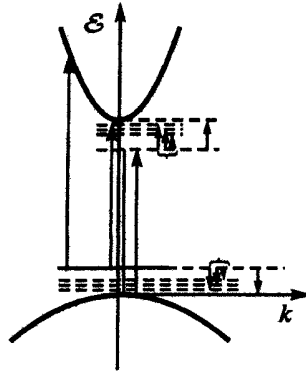


Рис. 6.3.12. Схема возможных оптических переходов в примесном кристалле

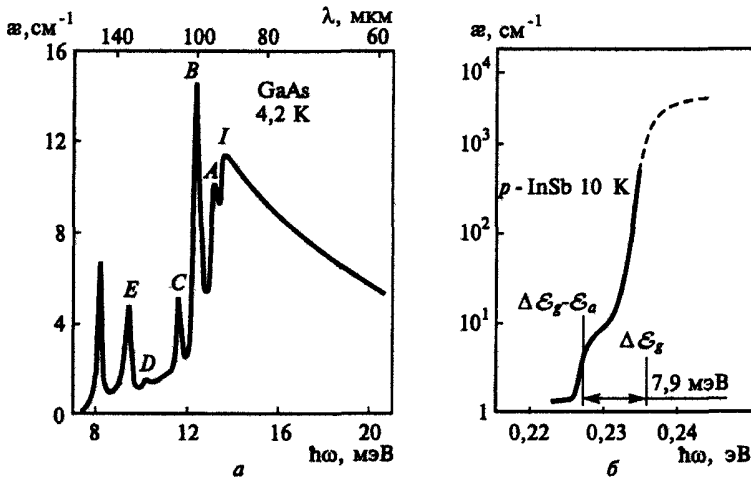


Рис. 6.3.13. Коэффициенты поглощения GaAs (а) и InSb (б) в припороговой области

На рис. 6.3.12 видно, что одни переходы (длинные стрелки) имеют энергию, близкую к $\Delta\mathcal{E}_g$, а другие (короткие стрелки) — намного меньше. Соответствующие вклады лежат вблизи порога фундаментального поглощения $\hbar\omega = \Delta\mathcal{E}_g$ (ближний инфракрасный и видимый диапазоны) и в далекой инфракрасной области спектра. Характерные спектры представлены на рис. 6.3.13.

Экситоны

Экситоны также имеют ряд уровней (основное и возбужденное состояния), расположенных у дна зоны проводимости, и дают подобные вклады в двух областях спектра — при $\hbar\omega \leq \Delta\mathcal{E}_g$ (образование экситона при фотовозбуждении электрона валентной зоны) и в далеком инфракрасном диапазоне (фотораспад экситона с образованием свободных носителей заряда). Кроме уровней структурных дефектов, примесных, экситонных могут образовываться уровни комплексов — примесь-экситон и т.п.

В сильнолегированных вырожденных полупроводниках уровень Ферми расположен в глубине зоны проводимости (на $\Delta\mathcal{E}$). В этом случае невозможны переходы на занятые разрешенные уровни края этой зоны, т.е. видимый край фундаментального поглощения смещается в противоположном направлении — в сторону больших энергий квантов (примерно на $\Delta\mathcal{E}$) (рис. 6.3.14).

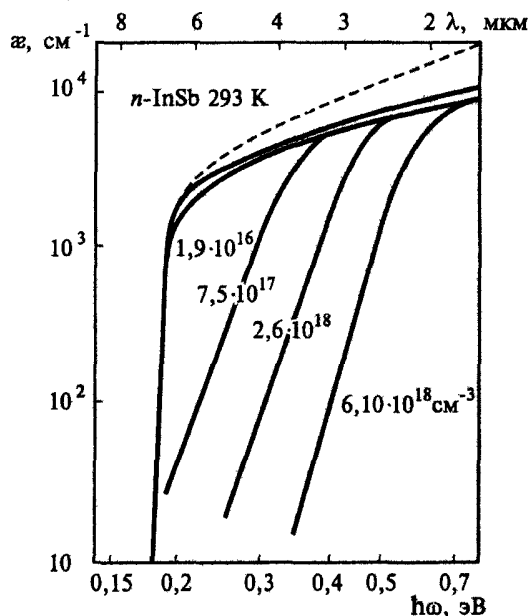


Рис. 6.3.14. Видимое смещение края фундаментального поглощения при увеличении концентрации примесей в InSb

Оптические свойства аморфных полупроводников

Для аморфных веществ коэффициент поглощения заметно спадает при некоторой пороговой частоте ω_0 , близкой к красной границе межзонного поглощения света в кристаллическом материале. При этом в зависимости от условий приготовления аморфного полупроводника наблюдается два типа поведения:

а) коэффициент поглощения резко обрывается вблизи частоты ω_0 , обращаясь при $\omega < \omega_0$ в нуль (кривая 2 на рис. 6.3.15). Такой вид зависимости $\alpha(\omega)$ свидетельствует о существовании в аморфном веществе достаточно резких краев зон;

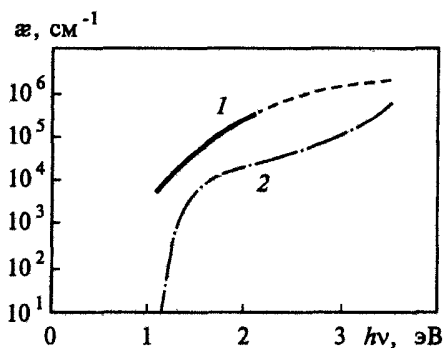


Рис. 6.3.15. Край спектра оптического поглощения для аморфного (1) и кристаллического (2) Si

б) коэффициент поглощения при $\omega < \omega_0$ уменьшается достаточно плавно, оставаясь конечным и в области меньших частот (кривая 1). Существование такого оптического «хвоста» связано с оптическими переходами между локализованными состояниями на краях зон, плотность которых экспоненциально спадает с энергией. В ряде аморфных полупроводников, используя различные виды обработки, можно перейти от зависимости типа 2 к зависимости 1. В аморфном кремнии такой переход наблюдается, например, при введении водорода. Причиной этого является снижение плотности дефектных состояний в щели подвижности.

Взаимодействие излучения с фононами

При взаимодействии кванта света с кристаллической решеткой возможны два механизма. В первом, однофононном, механизме, каждый попадающий в кристалл фотон создает один фонон, причем, поскольку импульс фотона близок к нулю, создается фонон тоже с нулевым импульсом, т.е. один из оптических (поперечный или продольный) фононов (энергия акустического фонона при $k = 0$ равна нулю). Во втором механизме каждый поглощенный фотон может привести к излучению или поглощению двух, трех и более как оптических, так и акустических фо-

нонов, сумма импульсов которых близка к нулю, а сумма энергий равна энергии фотона.

В области частот, где вносит вклад однофоновое поглощение (однофоновый резонанс, полоса остаточных лучей), т.е. в далекой инфракрасной области спектра, имеется связанный с этим процессом пик поглощения, а спектр отражения имеет отчетливо выраженные особенности, изменяясь почти от нуля до 100%. Этот частотный интервал определяется значениями энергии оптических LO - и TO -фононов при $\mathbf{k} \approx 0$ — $\hbar\omega_L$ и $\hbar\omega_T$. В простейшем приближении одномерной двухатомной цепочки ионного кристалла, взаимодействующего со знакопеременным электрическим полем, можно показать, что

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty)[1 - (\omega_L^2 - \omega_T^2)/(\omega^2 - \omega_T^2)],$$

где $\epsilon(\infty)$ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, $\epsilon(\infty) \equiv \epsilon(\omega \gg \omega_L)$. В интервале частот $\omega_T < \omega < \omega_L$ показатель преломления N является чисто мнимой величиной, а коэффициент нормального отражения $R = |(N - 1)/(N + 1)|^2 = 1$, т.е. кристалл отражает все падающее излучение (рис. 6.3.16, а). При учете первого из ангармонических членов в законе межатомного взаимодействия частотная зависимость $\epsilon(\omega)$ принимает вид (рис. 6.3.16, б)

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty)[1 - (\omega_L^2 - \omega_T^2)/(-\omega_T^2 + \omega^2 + i\omega\gamma)] = \epsilon_1 + i\epsilon_2.$$

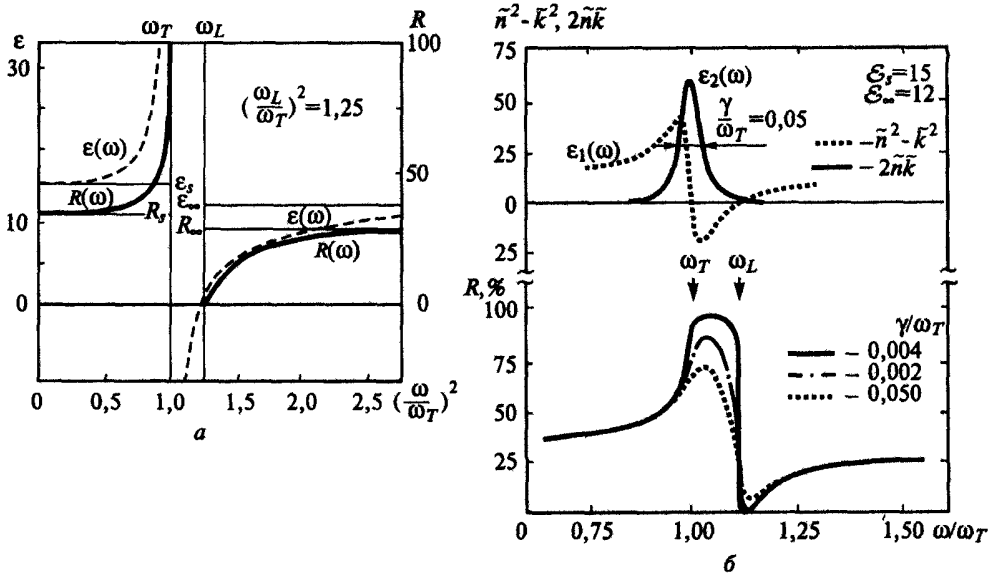


Рис. 6.3.16. Коэффициент отражения и диэлектрическая проницаемость в области полосы остаточных лучей без учета (а) и с учетом (б) диссипации энергии

Многофононное поглощение

Аналогичные качественно, но более слабые пики поглощения и такие же особенности спектра отражения, как при однофононном поглощении, наблюдаются при частотах, соответствующих многофононному поглощению; эти частоты ω_i лежат по обе стороны от ω_T : $\omega_i > \omega_T$ при испускании нескольких фононов; $\omega_i < \omega_T$, когда при поглощении фотона наряду с испусканием фононов поглощается один или несколько тепловых фононов (рис. 6.3.17).

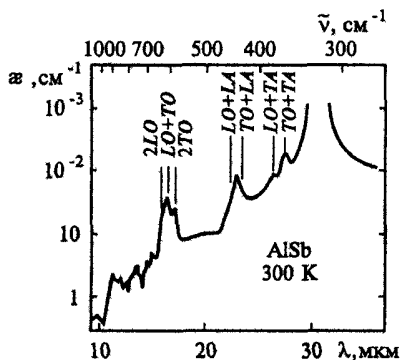


Рис. 6.3.17. Двухфононный спектр поглощения

Частоты ω_i и волновые числа всех частиц, участвующих в акте взаимодействия, таковы, что выполняются законы сохранения энергии и квазиимпульса (с учетом процессов переброса). Вероятность многофононных процессов растет с увеличением равновесного числа фононов, т.е. с ростом температуры.

Плазмон-фононный резонанс

В том случае, когда плазменная частота ω_{pl} близка к ω_L и ω_T , длинноволновая ($k \rightarrow 0$) диэлектрическая проницаемость взаимодействующей системы LO -фононы — плазмоны принимает вид

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) + [\epsilon(0) - \epsilon(\infty)] \omega_T^2 / (\omega_T^2 - \omega^2 + i\gamma\omega) - \omega_{pl}^2 \epsilon(\infty) / [\omega(\omega + i/\tau)], \quad (6.3.6)$$

где γ^{-1} и τ — времена жизни фононов и плазмонов соответственно, эффективно учитывающие затухание этих элементарных возбуждений; $\epsilon(0)$ — низкочастотная диэлектрическая проницаемость. Особенности в спектрах возникают при переходе $\epsilon(\omega)$ через нуль; при $\gamma = \tau^{-1} = 0$ из (6.3.6) можно получить, что это происходит при частотах ω_+ и ω_- , определяемых как

$$\omega_{\pm}^2 = 0,5(\omega_{pl}^2 + \omega_L^2 \pm [(\omega_{pl}^2 + \omega_L^2)^2 - 4\omega_{pl}^2 \omega_T^2]^{1/2})$$

(рис. 6.3.18, 6.3.19).

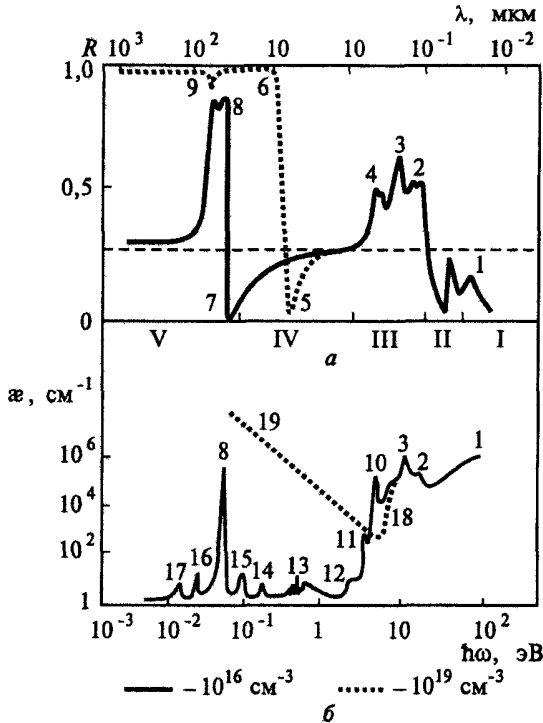


Рис. 6.3.20. Схематические спектры отражения (а) и поглощения (б) чистого (сплошная линия) и сильнолегированного (пунктир) полупроводника с долей ионности в связях

электронами в зонах (подобно металлам). В третьем интервале основной механизм взаимодействия — межзонные вертикальные и неvertикальные (с участием фононов) переходы. Кроме того, в спектрах поглощения достаточно чистого кристалла на границе третьего и четвертого интервалов (на краю основного поглощения) возможно возникновение экситонной линии 10 (или водородоподобной серии линий), линии 11, вызванной оптическим возбуждением комплексов, а также примесной полосы 12.

Пики 2, 3, 4 соответствуют энергиям прямых (вертикальных) переходов между экстремальными точками зон. В четвертом интервале основной вклад дают внутризонные переходы (сплошной спектр 19, плазменный минимум 5 вблизи плазменного края б) и фотоионизация примесных центров (совокупность линий 13). В пятом интервале и прилежащих к нему областях главный механизм — взаимодействие с колебаниями решетки кристалла (однофононный резонанс) — это полоса остаточных лучей 8 с минимумом 7. Справа и слева от полосы 8 в спектре поглощения могут возникать более слабые линии, обязанные своим происхождением испусканием или поглощением нескольких фононов (колебаний решетки) под действием кванта света. Пики 14, 15 соответствуют суммарному

механизму, когда под действием фотона испускается несколько фононов, а пики 16, 17 — разностному механизму, когда под действием кванта света одновременно испускаются и поглощаются два или более фононов.

Спектры отражения и поглощения в четвертом и пятом интервалах чувствительны к примесям и свободным носителям в кристалле. Край основного поглощения 18 у образца с большой концентрацией свободных носителей сдвигается в коротковолновую сторону, полосы 10, 11, 12 маскируются сильным поглощением свободными носителями. Полоса остаточных лучей в спектре отражения образца с большой концентрацией свободных носителей также маскируется сильным (как в металлах) отражением и поглощением свободных носителей. Энергия, при которой возникают особенности 5 и 6, непосредственно связана с концентрацией и эффективной массой носителей заряда в кристалле.

■ Электронный газ в металлах отражает длинноволновое (инфракрасное, оптическое) излучение и становится относительно прозрачным для коротковолнового (ультрафиолетового, видимого ультрафиолетового). Реальные металлы имеют особенности в спектрах, связанные с межзонными переходами.

Диэлектрики практически прозрачны для излучения с энергией квантов меньше $\Delta\mathcal{E}_g$ и поглощают излучение с $\hbar\omega > \Delta\mathcal{E}_g$ (фундаментальное поглощение). Особенности связаны с возбуждением фононов, экситонов, с дефектными состояниями и др.

В рентгеновском спектре как диэлектриков и полупроводников, так и металлов основную роль играют переходы с внутренних оболочек атомов.

6.4. Магнитные свойства твердых тел

Кратко охарактеризованы магнитные свойства твердых тел: диамагнетиков, ферромагнетиков, антиферромагнетиков, ферримагнетиков.

Магнитные свойства твердых тел определяются в основном ориентацией постоянных магнитных диполей, создаваемых элементарными токами в электронных оболочках атомов. Согласно закону Ампера, магнитный момент кругового витка с током, моделирующего электрон, движущийся по орбите со средним радиусом r и угловой частотой ω ,

$$\mu = er^2\omega/2.$$

Волновая природа электрона приводит к квантованию момента количества движения электрона $m_e r^2 \omega$, который (момент) кратен \hbar , откуда следует, что магнитный момент, связанный с движением одного электрона, должен быть кратным магнетону Бора:

$$\mu_B = \hbar e / (2m_e).$$

Магнитный момент, связанный со спином электрона, также можно счи-

тать равным μ_B . В многоэлектронных атомах полный магнитный момент μ является векторной суммой элементарных моментов, связанных как со спинами, так и с орбитальными движениями; в не целиком заполненных электронных оболочках μ может быть отличен от нуля, тогда атом и представляет собой магнитный диполь.

С существованием в твердом теле постоянных магнитных диполей связаны магнитные свойства парамагнетиков, антиферромагнетиков, ферромагнетиков.

Магнитная восприимчивость χ_m устанавливает связь между внешним магнитным полем и магнитным полем атомов тела. Знак и величина χ_m указывают на характер магнитных свойств вещества. В соответствии с этим можно выделить три основных типа тел: парамагнетики ($\chi_m \approx 10^{-6} \dots 10^{-7}$); ферромагнетики, а также ферримагнетики и антиферромагнетики (χ_m до $10^2 \dots 10^3$); диамагнетики ($\chi_m \approx -10^{-4} \dots 10^{-9}$).

Парамагнетизм

Парамагнетизм имеет место, когда магнитные моменты в отсутствие внешнего магнитного поля расположены хаотически. В магнитном поле диполи стремятся к упорядочению, причем магнитная восприимчивость χ_m положительна (поле увеличивается) и обратно пропорциональна температуре:

$$\chi_m = C/T, \quad C = \mu_0 \mu^2 n / (3k_B)$$

(закон Кюри); здесь C — константа Кюри; n — концентрация атомов, μ — полный магнитный момент атома. Тепловые движения препятствуют упорядочению, значения χ_m у парамагнетиков намного меньше единицы.

Антиферромагнетики

У антиферромагнетиков наиболее энергетически выгодна противоположная ориентация соседних магнитных диполей (рис. 6.4.1, б), так что суммарный магнитный момент при низких температурах оказывается мал.

При повышении T до температуры Нееля T_N уменьшается роль взаимодействия между соседними диполями, магнитная восприимчивость возрастает. При $T > T_N$ спины становятся «свободными», и антиферромагнетики реагируют на внешнее магнитное поле как парамагнетики с температурной зависимостью по модифицированному закону Кюри:

$$\chi_m = C/(T + \Theta),$$

где Θ — постоянная для данного вещества величина.

Ферримагнитные материалы

Ферримагнитные материалы также имеют наиболее энергетически выгодное противоположное расположение магнитных диполей, но разнонаправленные магнитные моменты не равны друг другу, и состояние с наименьшей энергией обладает ненулевым магнитным моментом M_s . При нагревании ферримагнетика M_s уменьшается, и при $T > T_F$ тело ведет себя как парамагнетик, но с нелинейной температурной зависимостью χ_m (рис. 6.4.1, з).

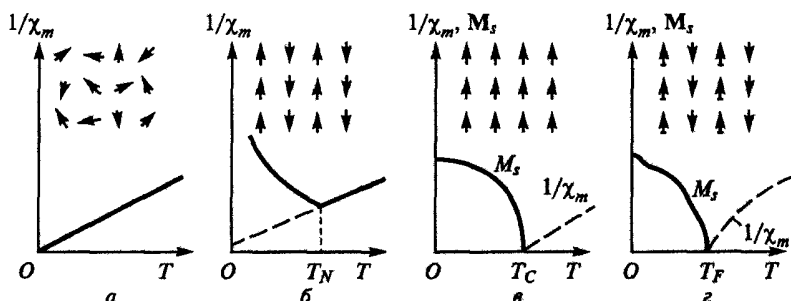


Рис. 6.4.1. Возможное низкотемпературное упорядочение соседних диполей и соответствующее поведение спонтанной намагниченности и (или) восприимчивости для парамагнетика (а), антиферромагнетика (б), ферромагнетика (в), ферримагнетика (з)

К ферримагнетикам относятся, в частности, *ферриты* — вещества типа $MO-Fe_2O_3$, где M — двухвалентный металл; они обладают при хороших магнитных свойствах высоким электросопротивлением (около 10^7 Ом · м) и прямоугольной петлей гистерезиса, что определяет их широкое применение в электронике.

Ферромагнетики

Ферромагнетики характеризуются наличием минимальной энергии при параллельном расположении магнитных диполей. Индукция возникающих спонтанных магнитных полей B достигает нескольких тесл (табл. 6.4.1), что объясняет широкое применение ферромагнетиков при создании магнитных систем. При $T > T_C$ (где T_C — температура Кюри, при которой происходит хаотизация направлений магнитных диполей) ферромагнитные материалы ведут себя подобно парамагнетикам, а температурная зависимость χ_m описывается *законом Кюри — Вейсса*:

$$\chi_m = C/(T - T_{II}), \quad T_{II} = \text{const} \geq T_C. \quad (6.4.1)$$

Момент каждого диполя μ , выраженный в единицах μ_B , для большинства ферромагнетиков определяется спинами непарных электронов в атоме и примерно равен их числу. Орбитальное движение дает обычно относительно небольшой вклад.

Таблица 6.4.1

Параметры магнитных кристаллов

Вещество	Индукция насыщения, Тл, при $T = 300$ К $\times 10^{-4}$	Ферромагнитная точка Кюри $T_C^{\text{ФМ}}$, К
Fe	1707	1043
Co	1400	1388
Ni	485	627
Gd	—	292
Dy	—	85
MnAs	670	318
MnBi	620	630
Mn ₄ N	183	743
MnSb	710	587
MnB	152	578
MnOFe ₂ O ₃	410	573
FeOFe ₂ O ₃	480	858
CoOFe ₂ O ₃	400	793
NiOFe ₂ O ₃	270	858
CuOFe ₂ O ₃	135	728
MgOFe ₂ O ₃	110	713
UN ₃	—	180
EuO	—	69
GdMn ₂	—	303
Gd ₃ Fe ₅ O ₁₂	—	564
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	130	560

Образец ферромагнетика может в целом оказаться немагнитным, так как возможна хаотическая ориентация магнитных доменов — областей с магнитными диполями, параллельными друг другу (или насыщение энергетического спектра магнов), — диполи разориентированы. Разделяются магнитные домены переходными областями — *стенками Блоха*, в которых происходит довольно плавный (на размерах порядка сотен атомов) поворот ориентации магнитных диполей (рис. 6.4.2). При включении внешнего магнитного поля блоховские стенки движутся так, что растут домены с направлениями магнитных диполей, близкими к направлению внешнего поля, — образец намагничивается. При сильных полях происходит также поворот доменов; при еще более сильных полях

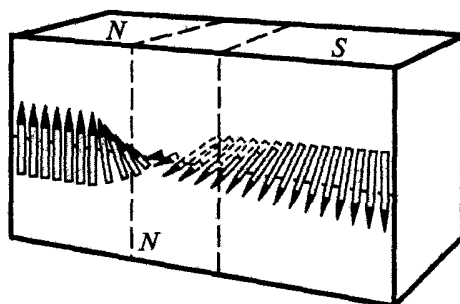


Рис. 6.4.2. Поворот направления спина в пределах толщины блоховской стенки, разделяющей магнитные домены

имеет место насыщение — все магнитные диполи ориентированы вдоль внешнего магнитного поля, многократно усиливая его:

$$\mathbf{B}_{\max} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}_s),$$

где \mathbf{M}_s — индукция насыщения (см. табл. 6.4.1). При снятии внешнего магнитного поля остается намагниченность, связанная с преимущественной ориентацией диполей. Периодическое изменение знака внешнего поля приводит к известной петле гистерезиса.

Диамагнетики

Каждому электрону, движущемуся по «атомарной орбите», присущ диамагнетизм — небольшая по значению отрицательная магнитная восприимчивость, индуцируемая внешним магнитным полем; диамагнитный эффект проявляется лишь когда полный магнитный момент атома (или иона в кристалле) равен нулю, т.е. все электроны спарены, и перечисленные выше эффекты не имеют места. Причина в том, что вследствие наложения внешнего магнитного поля при изменении магнитного потока через «контур» (образованный электронной орбитой) индуцируется «электрический ток» (изменение скорости орбитального движения электрона), который в соответствии с правилом Ленца направлен так, что препятствует увеличению магнитного потока, т.е. уменьшает внешнее магнитное поле. В результате в среде возникает диамагнитная восприимчивость

$$\chi_d = -\sum_e \mu_0 e^2 \langle r_e^2 \rangle / (6m_e);$$

здесь суммирование проводят по всем (валентным и внутренним) электронам всех атомов, находящихся в единице объема; $\langle r_e^2 \rangle$ — средний квадрат расстояния от ядра для данного электрона.

Магнитные свойства аморфных металлов

Наибольший интерес представляют магнитные свойства аморфных сплавов переходных (Mn, Fe, Co, Ni, ...) и редкоземельных (Eu, Gd и т.д.) металлов с другими металлами и металлоидами. При достаточно высоких температурах эти сплавы находятся в парамагнитном состоянии. Температурные зависимости магнитной восприимчивости хорошо описываются законом Кюри — Вейсса (6.4.1). При температуре ниже соответствующей критической в них возникает магнитное упорядочение. Магнитное упорядочение аморфных сплавов может быть ферромагнитным, антиферромагнитным, а также ферримагнитным. В ряде случаев наблюдается состояние спинового стекла. Спиновое стекло характеризуется замораживанием спиновых магнитных моментов в случайных направлениях при температуре ниже некоторой характеристической. Заметим, что состояние спинового стекла обнаружено также и в некоторых кристаллах.

Во многих случаях аморфные металлические сплавы упорядочены как ферромагнетики, несмотря на то, что их кристаллические аналоги являются антиферромагнитными. Это свидетельствует о том, что при аморфизации структуры изменяется характер обменного взаимодействия. Разупорядочение атомной структуры приводит к уменьшению длины свободного пробега электронов проводимости, которая в аморфных металлах и сплавах может иметь порядок межатомного расстояния, что значительно снижает вклад обменного взаимодействия через электроны проводимости.

- Магнитные свойства вещества зависят от того, какая взаимная ориентация внешнего поля и спинов электронов соответствует состоянию с минимальной энергией.

7. Свойства границы твердого тела. Контактные явления

7.1. Структура и потенциальный рельеф границы твердых тел

В предыдущих главах рассматривались объемные свойства твердых тел. Ниже проанализированы электронная зонная структура поверхности (реальные поверхности с дефектами и адатомами), поверхностные квазичастицы, начинается обсуждение поверхностных свойств, являющихся базовыми для описания эмиссионных свойств поверхностей.

Свойства кристаллических структур существенно зависят от состояния их поверхностей, представляющих собой очевидное нарушение объемной упорядоченности кристаллической решетки, которая приводит к изменению зонной структуры у поверхности и к дополнительным локальным приповерхностным энергетическим уровням в запрещенной зоне. Незавершенность валентных связей у атомов поверхности делает ее активно взаимодействующей с окружающей средой.

Число поверхностных атомов относительно невелико: так, у образца размером примерно 1 см (около 10^8 периодов решетки) число атомов в объеме достигает 10^{24} , при этом 10^{17} атомов находятся на поверхности. Состояние поверхности определяет ряд важных свойств твердых тел, в частности, влияет на обмен теплотой, зарядом и массой с окружающей средой, оптические свойства и др.

Структура поверхностей кристаллов

При образовании кристалла его свободные поверхности стремятся образовать определенным образом ориентированные плоскости. Причина в том, что при образовании поверхности в результате скола кристалла затрачиваемая (поверхностная) энергия пропорциональна числу обрываемых связей, и наиболее вероятны сколы по плоскостям, соответствующим минимальному числу этих связей (рис. 7.1.1). Энергетически невыгодно также образование острых углов: при постоянном объеме срезание этих углов уменьшает площадь поверхности.

Поверхность ковалентных кристаллов. Реконструкция

В ковалентных кристаллах поверхностная энергия в несколько раз меньше суммарной энергии разрыва связей вследствие реконструкции поверхности, заключающейся в том, что одна часть оборванных связей насыщается за счет ухода электронов с другой части связей. Одни из поверхностных атомов при этом смещаются в глубь тела, другие — в противоположном направлении, таким образом, ранее «равноправные» атомы на поверхности становятся различными, т.е. снижается порядок симметрии атомов на поверхности (рис. 7.1.2).

Перед реконструкцией на поверхности имеются гибридные (см. разд. 1.2) состояния оборванных связей с энергией, лежащей вблизи запрещенной зоны объемных состояний или в ней самой. В результате реконструкции эти состояния расщепляются на заполненные, уходящие в глубь валентной зоны состояния, и свободные, оказывающиеся в зоне проводимости.

Поверхность ионных кристаллов

Модель структуры поверхности ионных кристаллов можно получить, если мысленно за некоторой кристаллической плоскостью удалить все ионы. При анализе возможных поверхностей скола нужно учитывать

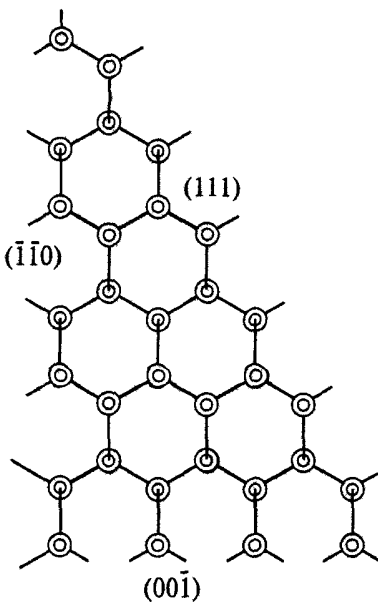


Рис. 7.1.1. Наиболее вероятные плоскости скола кристалла со структурой алмаза (плоскость чертежа (110))

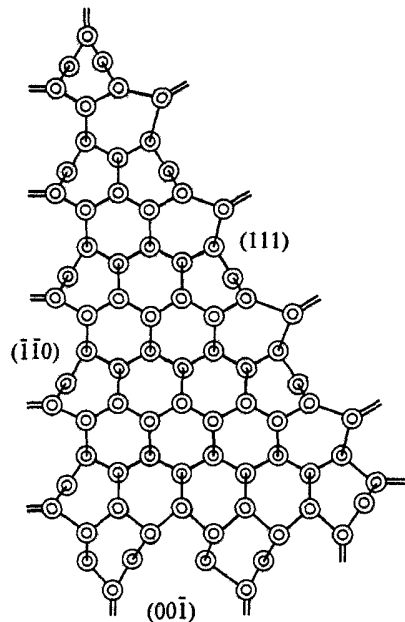


Рис. 7.1.2. Реконструкция поверхности ковалентного кристалла со структурой алмаза (гибридизованные состояния, занятые двумя электронами, изображены двойными линиями)

наличие зарядов у различных атомов решетки: при разрезе плоскостью могут образоваться поверхности, несущие очень большой поверхностный заряд; могут образовываться и квазинейтральные поверхности с одинаковым числом положительных и отрицательных зарядов (так, для структуры KCl — поверхность (100)). Реализуется обычно последняя ориентация. Основной вклад в поверхностную энергию связан с увеличением электростатической энергии в расчете на один ион. Так, для поверхности (100) кристалла со структурой KCl расчеты дают поверхностную энергию $\mathcal{E}_n = 0,0422z^2e^2/(4\pi\epsilon_0a^2)$, где z — полный целочисленный заряд иона.

Поверхность металлов. Силы зеркального изображения

Потенциал внутри твердого тела в среднем всегда положителен (относительно потенциала на бесконечности в вакууме). Причина заключается в существенно различной массе частиц: тяжелые ионы локализованы в малых областях пространства, тогда как волновые функции электронов (особенно валентных) занимают относительно большие объемы, выходят за границу распределения положительного заряда и создают дипольный слой, определяя потенциал. Из уравнения Пуассона $\nabla^2 U = -n_q e / \epsilon_0$ (где n_q — плотность зарядов) получается «перевес» вклада ионов над электронами (рис. 7.1.3). Таким образом, твердое тело является для электронов

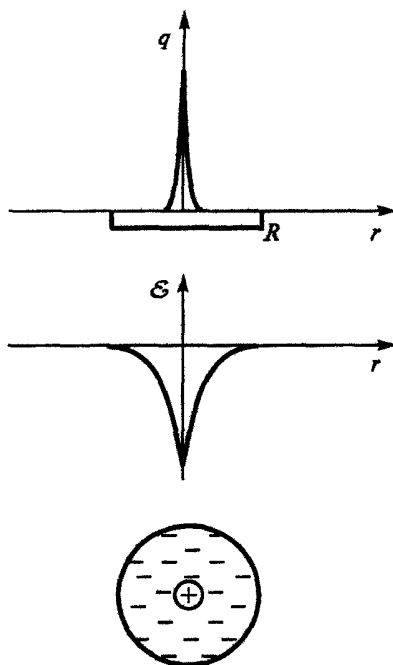


Рис. 7.1.3. Распределение потенциала в системе: точечный ион — равномерно делокализованный по шару радиусом R электрон

трехмерной потенциальной ямой, на границах которой существует потенциальная ступенька высотой $1 \dots 10$ эВ.

Форму потенциала в металле вблизи поверхности (рис. 7.1.4) можно представить следующим образом. В нулевом приближении электронная плотность одинакова для ячеек Вигнера — Зейтца как приповерхностных атомов, так и атомов в глубине образца (рис. 7.1.5). Следующее приближение учитывает распространение волновой функции электронов за пределы граничных ячеек, причем получающаяся граница электронной плотности оказывается сглаженной, почти не модулированной с периодом решетки. Возникает «атомно-гладкая» поверхность электронного газа, поэтому при качественном описании граничных эффектов используют так называемую модель желе, в которой положительный заряд ионов $n(x)e$ считается равномерно распределенным по полупространству. Потенциал ионной составляющей $U(x)$ определяют из уравнения Пуассона $\nabla^2 U(x) = -n(x)e/\epsilon_0$ (где $n(x) = n_i$ при $x \leq 0$, $n(x) = 0$ при $x > 0$; $n_e = n_i$

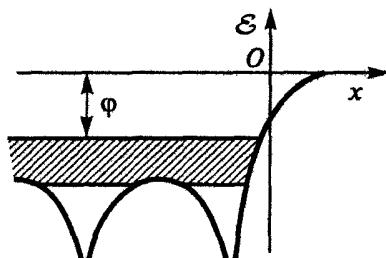


Рис. 7.1.4. Потенциал вблизи границы металла (заштрихована зона проводимости)

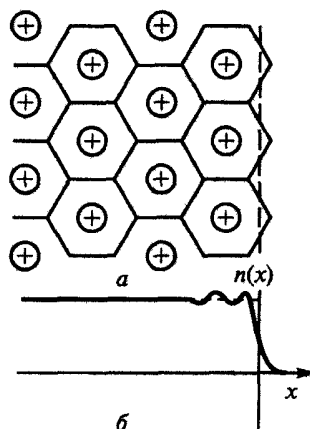


Рис. 7.1.5. Структура приповерхностной области металла: *a* — поверхность твердого тела как разрез, проведенный по поверхностям ячеек Вигнера — Зейтца (штрихами изображена идеально гладкая поверхность); *b* — поведение электронной плотности вблизи поверхности

— средняя плотность зарядов в глубине тела), а распределение электронной плотности $n_e = n_e(x)$ — из уравнения Шредингера для электрона на указанном потенциальном рельефе. Эта модель из всех параметров металла содержит только электронную плотность n_e и не учитывает других особенностей. Модель желе описывает появление дипольного слоя на границе, что отражается на потенциальной диаграмме (см. рис. 7.1.4) наличием ступеньки высотой в 5...10 эВ.

В следующих приближениях учитывается неоднородность распределений потенциала (учет влияния структуры решетки и валентности атомов z).

В металлах электронный газ вырожден, уровень Ферми значительно выше дна потенциальной ямы, однако ниже уровня вакуума. Если пренебречь анизотропией и неоднородностью потенциального рельефа, считая дно потенциальной ямы гладким, а электроны металла квазисвободными, то получается модель Зоммерфельда (рис. 7.1.6).

Форма потенциала у границы металла вне условной геометрической границы электронного газа с хорошей точностью определяется силами зеркального изображения. Электрон, покинувший металл, создает вокруг себя электростатическое поле, возмущенное близким присутствием

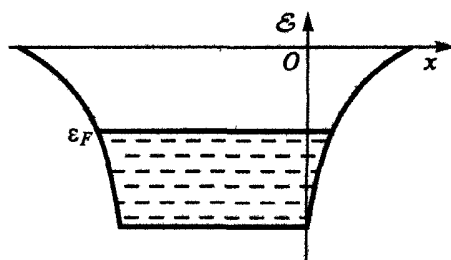


Рис. 7.1.6. Модель Зоммерфельда (штриховкой обозначена область валентной зоны, занятая электронами)

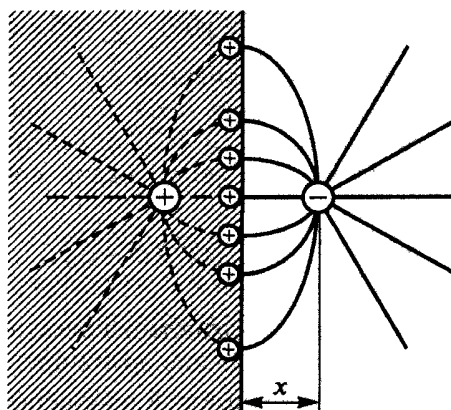


Рис. 7.1.7. К анализу сил зеркального изображения

металлической поверхности: электрическое поле может быть только нормально к ней. Конфигурация силовых линий соответствует половине поля диполя (рис. 7.1.7). Между электроном и его «зеркальным изображением» действует сила кулоновского притяжения $F = e^2/[4\pi\epsilon_0(2x)^2]$, а создаваемый ею потенциал

$$U(x) = \int_x^{\infty} F dx = -e^2/(4\pi\epsilon_0 \cdot 4x).$$

Электронная зонная структура поверхности

Существование поверхности, даже абсолютно правильной, является нарушением трансляционной симметрии, что сказывается на дисперсионных зависимостях для электронов.

Приграничные атомы имеют несимметричное окружение и поэтому иную электронную структуру, чем атомы в объеме. Качественно влияние этого фактора можно проанализировать на основе одномерного уравнения Шредингера на потенциале, образованном цепочкой прямоугольных ям (модель Кронига — Пенни), но с конечной длиной цепочки и с изменяющейся на концах высотой барьеров. В отличие от периодического поля (модель Кронига — Пенни) появляются добавочные электронные состояния, волновые функции которых локализованы вблизи поверхности и экспоненциально спадают при удалении от нее (уровни Тамма) (рис. 7.1.8, 7.1.9).

При образовании поверхности объемного кристалла вероятность нахождения электрона на объемных уровнях металла в приповерхностной области может измениться вследствие интерференции падающих на поверхность и отраженных от нее потоков электронов. Поэтому если для характеристики электронной структуры всего кристалла в целом вводят понятие плотности состояний $g(\mathcal{E}) = \sum_{\alpha} \delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\alpha})$, где α — индекс, нумерующий разрешенные уровни энергии \mathcal{E}_{α} , то при описании электронной структуры приповерхностного слоя целесообразно использовать локальную поверхность состояний (ЛПС), определяемую в точке пространства \mathbf{r} с учетом статического веса каждой собственной функции системы:

$$g(\mathbf{r}, \mathcal{E}) = \sum_{\alpha} |\psi_{\alpha}(\mathbf{r})|^2 \delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\alpha}),$$

где $\psi_{\alpha}(\mathbf{r})$ — амплитуда вероятности нахождения электрона, имеющего координату \mathbf{r} , на уровне \mathcal{E}_{α} . Расчет и сравнение друг с другом объемной плотности состояний $g(\mathcal{E})$ и ЛПС $g(\mathbf{r}, \mathcal{E})$, в которой в качестве координаты \mathbf{r} фигурирует номер атомного слоя, показали, что в окрестности дна зоны W_b

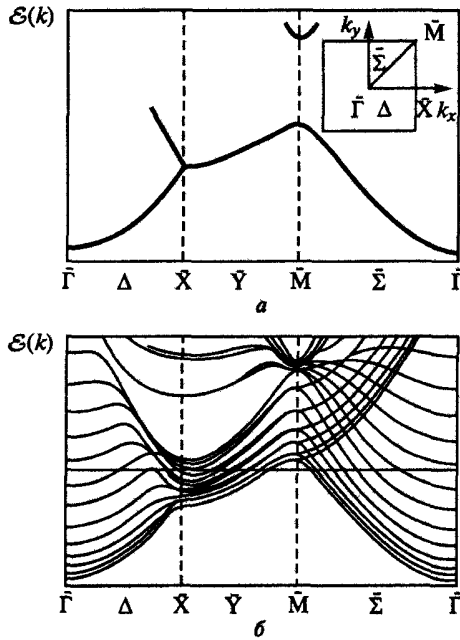


Рис. 7.1.8. Зонная структура Li: *a* — в плоскости (001) ОЦК-решетки; *b* — пленки лития, состоящей из 13 атомных слоев

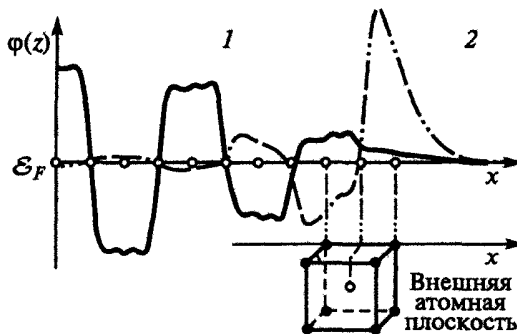


Рис. 7.1.9. Волновые функции объемного (1) и поверхностного (2) состояний для плоскости (001) Li

ЛПС поверхностного атомного слоя ($S = 1$) ведет себя как $(\mathcal{E} - W_b)^{3/2}$ (рис. 7.1.10), то же справедливо и в отношении второго ($S = 2$), третьего ($S = 3$) слоев, однако с увеличением номера слоя S такое поведение становится все менее выраженным, и в пределе $S \rightarrow \infty$ получается объемная плотность состояний, которая ведет себя в окрестности дна зоны как $(\mathcal{E} - W_b)^{1/2}$. Аналогичное поведение имеет место в окрестности потолка

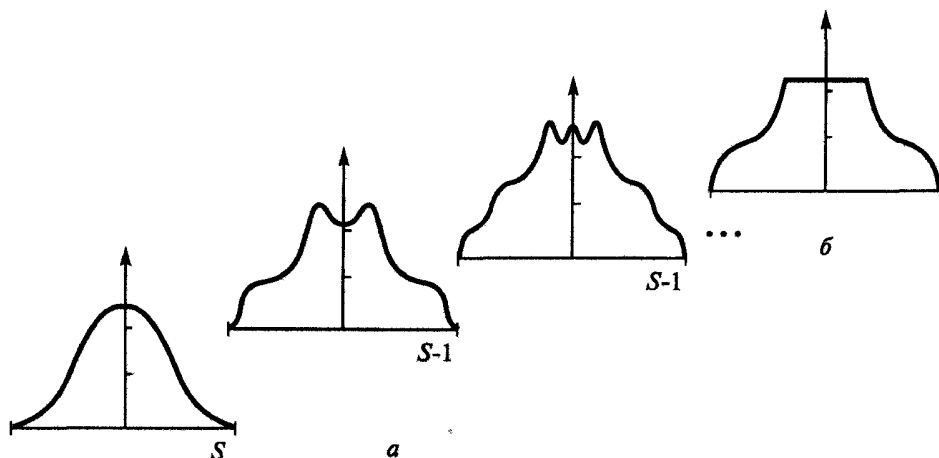


Рис. 7.1.10. Разрешенная по слоям ЛПС для трех верхних поверхностных плоскостей в модели сильной связи (а) в сравнении с объемной плотностью состояний (б)

зоны. Закон трех вторых для поверхностных атомных слоев на краю зоны металла отражает лишь тот факт, что вероятность нахождения электрона в приповерхностной области на уровнях в окрестности дна или потолка зоны меньше, чем для электрона в объемных слоях металла.

Таммовские состояния (ТС) разделяют на собственные и несобственные. Первые относятся к чистым поверхностям, тогда как вторые возникают только в том случае, если на поверхности адсорбировались инородные атомы. Очевидно, в последнем случае поверхностного возмущения, сформировавшегося в результате релаксации идеальной и чистой поверхности (собственной релаксации), недостаточно, и лишь адсорбция частиц доводит его до значения, необходимого для образования ТС на данной грани. Часть ЛПС (рис. 7.1.11), отвечающая ТС, довольно быстро убывает с номером слоя, однако формально она присутствует в выражении для ЛПС с произвольно большим номером атомного слоя. Это показывает, что таммовский уровень точно так же, как и любой другой, принадлежит всему кристаллу, и с увеличением номера слоя очень быстро (экспоненциально) уменьшается лишь вероятность нахождения на нем электрона. Поэтому о таммовских уровнях часто говорят как о чисто поверхностных состояниях.

При рассмотрении цепочки, в которой поверхность ассоциируется с крайним атомом, решение задачи об определении спектра электронных уровней энергии при наличии поверхностного возмущения приводит к тому, что ТС получается как дискретный уровень, отщепившийся от объемной зоны металла, что связано с невозможностью движения электрона вдоль поверхности. При решении же задачи о полупространствен-

ном кристалле с бесконечной плоской поверхностью, вдоль которой электрон может двигаться, часть ЛПС, отвечающая ТС, обладает конечной шириной и может частично перекрываться с интервалом объемных состояний (см. рис. 7.1.11).

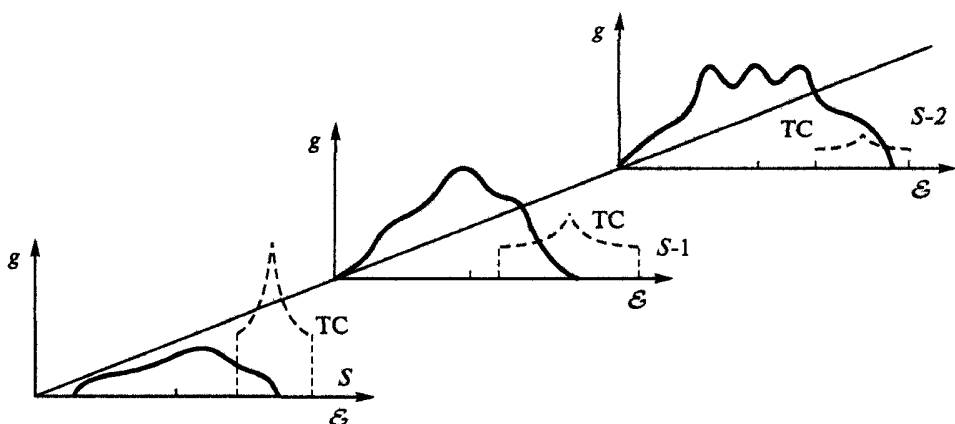


Рис. 7.1.11. Разрешенная по слоям ЛПС для трех слоев в модели сильной связи с учетом поверхностного возмущения

Примером таких состояний служат *состояния Шокли*, соответствующие оборванным ковалентным связям, находящиеся у уровня Ферми и примерно наполовину заполненные, что обеспечивает участие их в поверхностной электропроводности. Однако, в случае реконструкции поверхности эти состояния расщепляются на заполненные, уходящие в глубь валентной зоны, и свободные, оказавшиеся в зоне проводимости.

Поверхностные квазичастицы

Поскольку потенциальные характеристики для поверхностных атомов и электронов существенно отличаются от объемных, возникают поверхностные элементарные возбуждения, или поверхностные квазичастицы, с количественно иными свойствами, нежели чем у квазичастиц в глубине тела.

Поверхностные фононы

Одной из простейших моделей поверхностных квазичастиц может служить одномерная модель поверхностных фононов. В ней рассматриваются колебания одномерной конечной цепочки с незакрепленными концами, составленной из атомов, взаимодействующих по закону Гука. Прямое решение уравнений, аналогичных (3.1.2), указывает на существование «поверхностной» моды колебаний — частоты, для которой амплитуда колебаний сосредоточена у поверхности.

литуды смещений атомов экспоненциально спадают при удалении от незакрепленных концов, т.е. соответствующие фононы локализованы на границе тела. Частота колебаний в этой моде ω_s лежит в запрещенной зоне между полосами акустических и оптических колебаний; например, при двухатомном базисе

$$\omega_s = \sqrt{C(m+M)/(mM)}.$$

Поверхностные поляритоны и плазмоны

Поверхностные поляритоны можно описать, рассматривая распространение электромагнитных волн на границе раздела двух сред (с диэлектрическими проницаемостями $\epsilon_a(\omega)$ и $\epsilon_b(\omega)$). Такие колебания влияют, например, на оптические свойства в инфракрасном диапазоне для кристаллов диэлектриков малых размеров (порошки, тонкие пленки, кристаллиты). Дисперсионное уравнение поверхностных поляритонов

$$c^2 k^2 / \omega^2 = \epsilon_a(\omega) \epsilon_b(\omega) / [\epsilon_a(\omega) + \epsilon_b(\omega)]$$

отличается от такового для однородной среды $c^2 k^2 / \omega^2 = \epsilon(\omega)$.

В частном случае поверхностных плазмон-поляритонов зависимость $\epsilon_b = \epsilon_b(\omega)$ описывается формулой Друде (см. гл. 6):

$$\epsilon_b(\omega) = \epsilon(\infty)(1 - \omega_{pl}^2 / \omega^2), \quad \omega_{pl}^2 = ne^2 / [\epsilon_0 \epsilon(\infty) m^*].$$

При малых k ($k \geq \omega_p / c$) поляритон близок к фотону, а при больших — к поверхностному плазмону (рис. 7.1.12). В пределе $k \gg (\omega_p / c)$ энергия поверхностного плазмона стремится к $\hbar\omega_{ps} = \hbar\omega_{pl} / [1 + 1/\epsilon(\infty)]^{1/2}$. Для границы металла и диэлектрика (полупроводника) с проницаемостью $\epsilon'(\infty)$ поверхностные плазмоны имеют энергию $\hbar\omega_{ps} \approx \hbar\omega_{pm} / [1 + 1/\epsilon'(\infty)]^{1/2}$, где ω_{pm} — плазменная частота для электронов в металле.

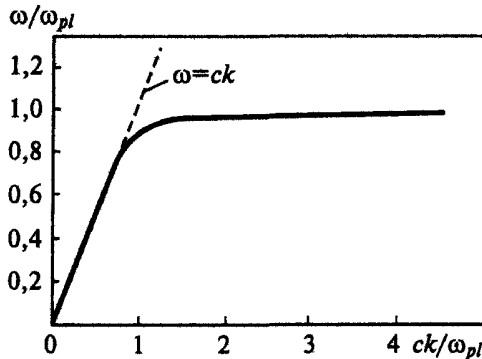


Рис. 7.1.12. Дисперсионная кривая для поверхностных плазмон-поляритонов в полупроводнике n -типа (InSb)

Для границы с вакуумом ($\epsilon'(\infty) = 1$) энергия поверхностного плазмона $\hbar\omega_{ps} = \hbar\omega_{pm}/(2)^{1/2}$. В трехслойной системе (металл — пленка диэлектрика толщиной L — вакуум)

$$\omega_{ps} = \omega_{pm} \{ [\epsilon(\infty) + \text{th}(kL)] / [2\epsilon(\infty) + (1 + \epsilon^2(\infty))\text{th}(kL)] \}^{1/2}.$$

В таких системах энергия поверхностного плазмона намного меньше $\hbar\omega_{pm}$ (т.е. порядка нескольких электронвольт). Поверхностные плазмоны связаны с осцилляциями плотности заряда, сосредоточенного непосредственно на поверхности (соответствующие решения получают при рассмотрении уравнения Пуассона совместно со вторым законом Ньютона). Они проявляются, например, в спектрах отражения полупроводников и металлов, вызывая особенности при $\hbar\omega \approx \hbar\omega_{ps}$.

Поверхностные магныны

В магнитных материалах при $T < T_C$ направления магнитных моментов атомов упорядочены вследствие обменного взаимодействия, что приводит к появлению магнонов. На поверхности возбуждаются спиновые волны (магноны) с количественно отличающимися от объемных характеристиками (рис. 7.1.13).

Реальные поверхности, адатомы

Как правило, атомно-чистая поверхность кристалла имеет многочисленные дефекты типа одноатомных ступеней с уступами, вакансий на поверхности, атомов на ступени, выходов дислокаций, а реальные поверхности имеют также адатомы — адсорбированные чужеродные атомы (на ступени, на уступах) и образованные ими одноатомные пятна (рис. 7.1.14).

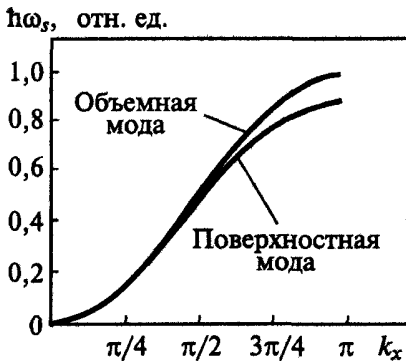


Рис. 7.1.13. Дисперсионные зависимости поверхностных и объемных магнонов

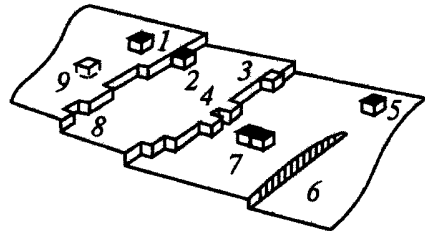


Рис. 7.1.14. Схема реальной поверхности: 1 — адсорбированный атом; 2 — адсорбированный атом на уступе; 3 — атом на конце уступа; 4 — атом внутри уступа; 5 — атом на ступени; 6 — выход винтовой дислокации; 7 — пара адсорбированных атомов; 8 — вакансия в уступе; 9 — вакансия в ступени

Все эти дефекты создают уровни, расположенные в запрещенной зоне кристалла, как акцепторные, так и донорные; соответствующие им электронные состояния локализованы не только по энергии, но и в пространстве — они сосредоточены лишь на самой поверхности раздела полупроводника с вакуумом или газом.

Адаптомы на поверхности ковалентных кристаллов

Адаптомы на поверхности ковалентных кристаллов вступают в химическую связь с незаполненными орбиталями, устраняя причину реконструкции. Так, атом Н на поверхности (111) Si, располагаясь над поверхностным атомом, отдает свой электрон для насыщения оборванной связи. При неполном покрытии поверхности ($\theta = N_a/N_{a0} < 1$, где θ — степень покрытия; N_a — число адатомов на единице поверхности; N_{a0} — их число при моноатомном покрытии) адатомы стремятся собираться в пятна с $\theta = 1$, оставляя часть поверхности атомарно чистой ($\theta = 0$), т.е. реконструированной: такое расположение энергетически выгоднее хаотического.

Адсорбция на металлической поверхности

При адсорбции на металлической поверхности анализ проводят в рамках модели желе; первоначально узкие энергетические уровни свободного атома в результате взаимодействия с металлом уширяются, образуя более или менее широкие полосы. Электроны адатомов могут туннелировать в металл и обратно, их волновые функции искажаются (рис. 7.1.15), уширенные уровни дают вклад в энергетическое распределение

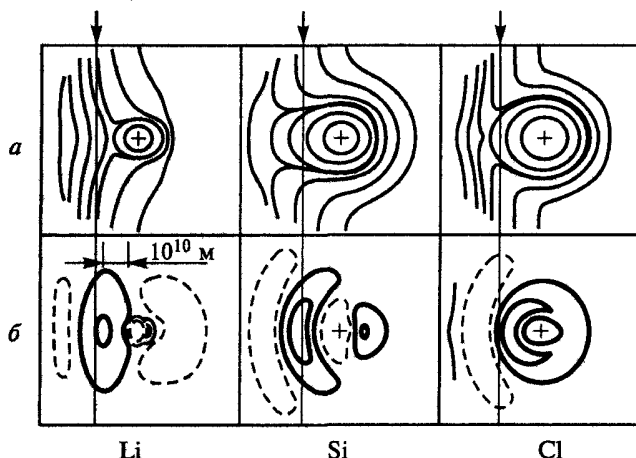


Рис. 7.1.15. Контуры постоянной электронной плотности для атомов, адсорбированных на поверхности Al; *a* — полная плотность; *b* — разность полной плотности и суперпозиции плотностей для свободных атомов и для чистой поверхности металла (прямая линия — поверхность желе)

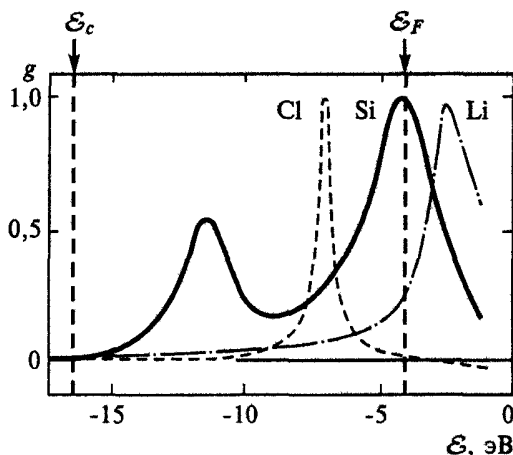


Рис. 7.1.16. Плотность состояний электронов у адатома на поверхности Al

плотности электронных состояний металла. Соответствующие пики в распределении $g = g(\varepsilon)$ называют *резонансами* (рис. 7.1.16). В зависимости от положения резонанса относительно ε_F в ячейке адатом будет в большей или меньшей степени ионизован: заполнена будет та часть состояний адатома, которая лежит ниже уровня Ферми, при этом заряд адатома может стать положительным или отрицательным. Например, адатом Cl на Al образует резонанс под уровнем Ферми (так как энергия ионизации, определяющая положение резонанса, у Cl больше работы выхода — расстояния от энергии Ферми до уровня вакуума $\varepsilon=0$). Все соответствующие состояния оказываются занятыми, что характерно не для атома, а для иона Cl^- с заполненными неоподобными оболочками $1s^2 2s^2 2p^6$ (см. рис. 7.1.16). Противоположная ситуация создается при адсорбции Li, дающего резонанс над уровнем Ферми и образующего ион Li^+ с гелиоподобной оболочкой $1s^2$ (рис. 7.1.16). Для пары Al—Si ситуация иная: хотя $3s$ -уровень Si расположен низко, $3p$ -уровень находится у ε_F , т.е. шесть уровней p -резонанса $3p^6$ заполнены наполовину: заняты только состояния, образующие химическую связь. При этом часть заряда локализована между атомом и металлом (заряд на связи, рис. 7.1.16).

- Для кристаллов с различными типами связей применяют качественно различные модели описания структуры, потенциального рельефа границы, состояния адатомов и др.
У металлов поверхность «атомно-гладкая», а потенциал определяется силами зеркального изображения.

7.2. Работа выхода и электронное сродство

Из анализа внутренней электронной структуры и приповерхностных слоев кристалла следуют условия образования потенциального барьера, препятствующего спонтанному выходу электронов из твердого тела, определяющего в значительной степени его эмиссионную способность, количественно характеризуемую работой выхода и электронным сродством; рассмотрено влияние температуры, адсорбированных слоев и других факторов на эти параметры.

Для выхода из тела электрона, обладающего минимальной кинетической энергией (т.е. расположенного у дна потенциальной ямы), должна быть затрачена энергия, соответствующая высоте потенциального барьера у границы U_0 (полная работа выхода). В металлах при $T = 0$ К электроны заполняют все энергетические уровни вплоть до уровня Ферми, поэтому минимальная энергия, необходимая для удаления самого быстрого электрона, равна $U_0 - \mathcal{E}_F$. Работу, которую необходимо совершить для удаления электрона с энергией, соответствующей \mathcal{E}_F , на такое расстояние от тела, где можно пренебречь его воздействием на частицу, называют *термодинамической работой выхода* (или работой выхода) $\phi = U_0 - \mathcal{E}_F$. При $T > 0$ К в металле появляются электроны на уровнях выше \mathcal{E}_F , но и в этом случае ϕ отсчитывают от \mathcal{E}_F ; выход электронов, например с $\mathcal{E} < \mathcal{E}_F$, нарушает равновесие в кристалле и вызывает переход быстрых электронов на освободившиеся уровни с выделением энергии и нагревом кристалла. Таким образом, затраченная работа не является работой выхода в чистом виде, часть ее расходуется на нагрев тела.

Эмиссия электронов с $\mathcal{E} > \mathcal{E}_F$ вызывает переход оставшихся электронов на более высокие уровни с отбором энергии от решетки и ее охлаждением, т.е. удаление электрона из тела происходит частично и за счет внутренней энергии кристаллов. Значения ϕ зависят от внутренней структуры тела и от условий на его поверхности.

Для полупроводников помимо термодинамической работы выхода различают *электронное сродство* χ (или внешнюю работу выхода), равное минимальной энергии, которую следует сообщить электронам дна зоны проводимости для их удаления из кристалла (рис. 7.2.1, табл. 7.2.1).

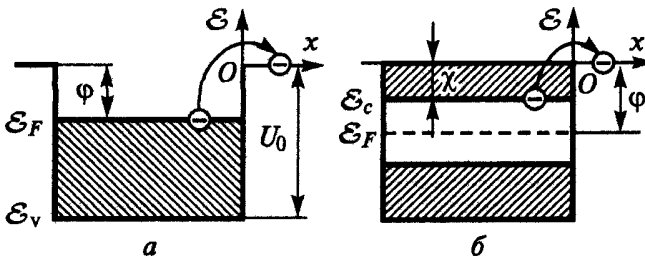


Рис. 7.2.1. Потенциальная диаграмма для поверхности металла (а) и полупроводника (б)

Таблица 7.2.1

Ширина запрещенной зоны $\Delta\mathcal{E}_g$ и сродство к электрону χ

Вещество	$\Delta\mathcal{E}_g$, эВ	χ , эВ	Вещество	$\Delta\mathcal{E}_g$, эВ	χ , эВ
BaO	3,7	1,3	BaTiO ₃	2,7	2,6
Bi ₂ Te ₃	0,1	5,2	GaSb	0,7	4,1
GaAs	1,4	4,1	Ge	0,7	4,2
InSb	0,2	4,6	InAs	0,4	4,9
InP	1,3	4,4	CdSe	3	4
CdS	2,4	3,8—4,8	CdTe	1,5	4,4
KI	6,2	1,1	Si	1,1	4
SiC	2,2	4,8	SiC	2,9	4,1
LiI	5,9	1,4	LiF	12	1
Mg ₃ Sb ₂	0,8	3,0	MgO	8,7	1
CuI	3	3	NaI	5,8	1,5
HgSe	0,7	4,4	HgTe	0,5	4
RbI	6,1	1,2	Rb ₂ Te	3,3	< 0,5
PbS	0,4	< 4,2	PbTe	0,3	4,7
Se	2,3	3,7	AgBr	2,5	3,5
AgCl	3	3	Te	0,3	4,6
CsAu	2,6	1,4	CsI	> 6	< 0,5
Cs ₂ Te	3,3	< 0,5			

На энергетической диаграмме χ есть разность энергий, соответствующих уровням вакуума и дна зоны проводимости (около 1..6 эВ). Электронное сродство также зависит от внутренней структуры тела и условий на его поверхности. На высоту потенциального барьера (следовательно, χ и ϕ) существенное влияние оказывают плотность и расположение атомов на гранях, наличие на поверхности адатомов примесей, которые вследствие ионизации или поляризации полем решетки создают у ее границы двойной слой электрических зарядов, искажающих форму потенциального барьера.

Если покрыть поверхность монослоем электроположительных атомов, образующих на поверхности слой положительного заряда (см. разд. 1.7), поле которого скомпенсирует поле на границе, создающее потенциальную ступеньку, можно существенно понизить электронное сродство (до значений порядка 0,5 эВ для GaAs — Cs и GaP — Cs). Достижение такого состояния, когда эффективное электронное сродство становится меньше нуля, возможно при наличии вблизи поверхности изгиба зон, обусловленного электрическим зарядом на поверхности полупроводника *p*-типа (рис. 7.2.2).

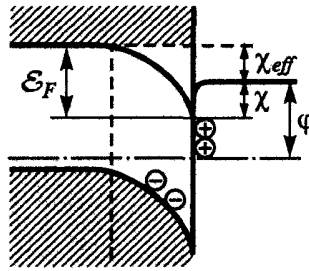


Рис. 7.2.2. Поверхность полупроводника p -типа с отрицательным электронным средством

Поле положительного поверхностного заряда проникает в глубь полупроводника на расстояние порядка радиуса Дебая (на больших расстояниях поле экранируется перераспределением зарядов: положительно заряженные дырки отталкиваются от поверхности, и остается обедненный дырками слой нескомпенсированного отрицательного заряда ионов акцепторной примеси, который вместе с поверхностным зарядом образует дипольный слой). Наличие поля в полупроводнике вызывает изменение электрического потенциала в приповерхностной обедненной области, что эквивалентно изгибу краев зон, эффективное электронное средство в объеме равно разности электронного средства на поверхности и величины изгиба зон ΔU :

$$\chi_{eff} = \chi - \Delta U.$$

Если величина $\Delta U > \chi$, то $\chi_{eff} < 0$ и барьер, препятствующий выходу электронов из зоны проводимости в объеме полупроводника в вакуум, отсутствует. Для поверхности p -GaAs, покрытой Cs, $\Delta U \cong 0,5$ эВ, т.е. $\chi_{eff} \sim 0$. Активирование с образованием на поверхности слоя CsO еще сильнее снижает χ , так что χ_{eff} становится отрицательным (0 в таком случае образует слой отрицательных ионов под поверхностным слоем ионов Cs^+ , так что дипольный момент и его влияние на χ увеличиваются). Свободный выход возбужденных электронов из зоны проводимости в вакуум становится энергетически возможным.

Изотермическая и адиабатическая работа выхода

Работа выхода ϕ , строго говоря, — это среднее изменение суммарной энергии тела при электронной эмиссии в пересчете на один электрон:

$$\phi = -d\mathcal{E}_\Sigma / dN_e, \quad (7.2.1)$$

где N_e — число электронов в теле. Она равна разности между химическими потенциалами электрона вне и внутри твердого тела. Для полупроводников \mathcal{E}_F лежит ниже дна зоны проводимости, т.е. $\chi < \phi$. Определение ϕ по (7.2.1) оказывается неоднозначным и зависит от различ-

ных возможных условий выхода электронов из тела; например, в суммарную энергию \mathcal{E}_Σ входит омический нагрев решетки в результате перетекания поверхностных зарядов, создающих поле сил зеркального изображения. Если переход происходит адиабатно (энтропия $S = \text{const}$), то в общем случае меняются энергия и температура системы; если же температура T поддерживается постоянной, как, например, при термоэмиссии, то $dS \neq 0$. В первом случае работа выхода $\phi = \phi_S$ совпадает (по модулю) с электрoхимическим потенциалом \mathcal{E}_0 (по определению \mathcal{E}_0):

$$\mathcal{E}_0 \equiv (\partial \mathcal{E}_\Sigma / \partial N_e)_{S, V = \text{const}} = -\phi_S,$$

где V — удельный объем. Во втором случае $\phi = \phi_T$ (ричардсоновская работа выхода) выражается через ϕ_S :

$$\begin{aligned} \phi_T &\equiv -(\partial \mathcal{E}_\Sigma / \partial N_e)_{T, V = \text{const}} = -[(\partial F / \partial N_e)_{T, V = \text{const}} + \\ &+ T(\partial S / \partial N_e)_{T, V = \text{const}}] = -[(\partial \mathcal{E}_\Sigma / \partial N_e)_{S, V = \text{const}} - \\ &- T[\partial^2 F / (\partial N_e \partial T)_{T, V = \text{const}}]] = \\ &= (-\phi_S - T(\partial \mathcal{E}_0 / \partial T)_{N, V = \text{const}}) = \phi_S - T(\partial \phi_S / \partial T)_{N, V = \text{const}}, \end{aligned}$$

где F — свободная энергия; при записи используют термодинамические тождества: $F = \mathcal{E}_\Sigma - TS$, $(\partial F / \partial N_e)_{T, V = \text{const}} = (\partial \mathcal{E}_\Sigma / \partial N_e)_{S, V = \text{const}}$, $S = -(\partial F / \partial T)_{N, V = \text{const}}$, ϕ_T и ϕ_S различаются на величину $T(\partial \phi_S / \partial T)$, что составляет в относительных величинах порядка процентов 10^{-2} , однако влияние поправок к ϕ на эмиссионные характеристики оказывается весьма заметным.

Температурные изменения ϕ_S связаны с зависимостью $\mathcal{E}_F = \mathcal{E}_F(T)$ (см. разд. 2.1): во-первых, из-за свойств функции Ферми — Дирака, во-вторых, так как N_e уменьшается с ростом T из-за температурного расширения, что уменьшает \mathcal{E}_F и увеличивает ϕ_S . Противоположное влияние на ϕ_S оказывает снижение дна потенциальной ямы при разрежении атомных слоев у поверхности (уменьшение поверхностной плотности слоя отрицательного заряда). Эффективная температурная зависимость ϕ существует и при больших значениях крутизны плотности состояний $\partial g(\mathcal{E} = \mathcal{E}_*) / \partial \mathcal{E}$, где \mathcal{E}_* — энергия электронов до эмиссии; если, например при нагреве, электроны заселяют область с повышенной плотностью состояний, т.е. $(\partial g(\mathcal{E}) / \partial \mathcal{E}) > 0$, это действует как повышение уровня Ферми. Значение соответствующей поправки при разных видах эмиссии определяется разными значениями \mathcal{E}_* и обсуждается ниже.

Для металлов температурный коэффициент $\alpha \equiv \partial \phi / \partial T \approx 10^{-5}$ В/град, а для полупроводников — $10^{-4} \dots 10^{-3}$ В/град.

Для разных граней монокристаллов коэффициент α может различаться не только по величине, но и по знаку. Для ферромагнетиков

Таблица 7.2.2

Работа выхода различных граней W для тока термоэмиссии
в виде $j = AT^2 \exp[-\varphi/(k_B T)]$

Грань	φ , эВ	A , $A/(\text{см}^2 \cdot \text{K}^2)$	T , К
001	4,56	156	—
011	5,2	—	—
100	$4,52 - 6,1 \cdot 10^{-5}T$	—	—
100	$4,53 \pm 0,05$	$394 + 95$	—
100	$4,65 \pm 0,02$	—	1400 — 2200
110	4,9	650	—
110	$5,33 \pm 0,04$	—	1400 — 2200
111	$4,38 \pm 4,9 \cdot 10^{-5}T$	—	—
111	$4,40 \pm 0,02$	$122 + 10$	—
112	$4,53 \pm 0,05$	—	—
112	$4,47 - 6,7 \cdot 10^{-5}T$	—	—
116	$4,30 \pm 0,03$	115	—
116	$(5,28 - 4,39) + (4,9 \cdot 10^{-5}T)$	—	—
122	4,35	—	—
123	4,52	—	—
210	$4,54 \pm 0,05$	$225 + 112$	—
310	$4,24 \pm 0,05$	$102 + 28$	—
311	4,18	—	—
650	$4,64 - 4,71$	—	—
1091	$4,72 - 4,79$	—	2200 — 2450
15152	$4,65 - 4,69$	—	—

коэффициент α имеет скачок в точке Кюри. Например, для Ni $\Delta\alpha = (0,99 \pm 0,17) \cdot 10^{-5}$ В/град.

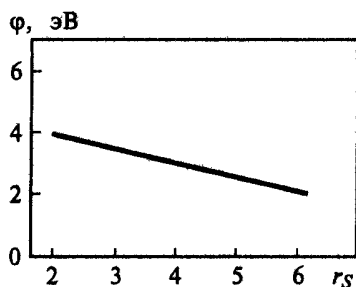
Положение уровня \mathcal{E}_F и в собственном, и в примесном полупроводниках в широком диапазоне изменения T линейно зависит от температуры (см. разд. 2.5), т.е. зависимость $\varphi(T)$ для полупроводников является линейной функцией T (см. рис. 7.2.1).

В модели желе (для простых металлов) зависимость φ от единственного параметра r_S показана на рис. 7.2.3. Примерно одинаковое значение работы выхода имеют элементы групп: IIA: для Sr—Ba $\varphi = 2,5$ эВ; IIIA: для Sc—Y—La—Cd $\varphi = 3,3$ эВ; IB: для Cu—Ag—Au $\varphi = 4,4$ эВ; IVB: для Si—Ge—C $\varphi = 4,8$ эВ.

Таблица 7.2.3

Работа выхода поликристаллических металлов

Элемент	ϕ , эВ	Элемент	ϕ , эВ	Элемент	ϕ , эВ
Li	2,38	Mo	4,3	Be	3,92
Ru	4,60	B	4,5	Rh	4,75
C	4,7	Pd	4,8	Na	2,35
Ag	4,3	Mg	3,64	Cd	4,1
Al	4,25	In	3,8	Si	4,8
Sn	4,38	K	2,22	Sb	4,08
Ca	2,80	Te	4,73	Sc	3,3
Cs	1,81	Ti	3,95	Ba	2,49
V	4,12	La	3,3	Cr	4,58
Ce	2,7	Mn	3,83	Hf	3,53
Fe	4,31	Ta	4,12	Co	4,41
W	4,54	Ni	4,50	Re	5,0
Cu	4,40	Os	4,7	Zn	4,24
Ir	4,7	Ga	3,96	Pt	5,32
Ge	4,76	Au	4,30	As	4,72
Hg	4,52	Se	4,72	Tl	3,7
Rb	2,16	Pb	4,0	Sr	2,35
Bi	4,4	Y	3,3	Th	3,30
Zr	3,9	U	3,3	Nb	3,99

Рис. 7.2.3. Зависимость работы выхода от r_S ($4\pi r_S^3 n_e = 1$)

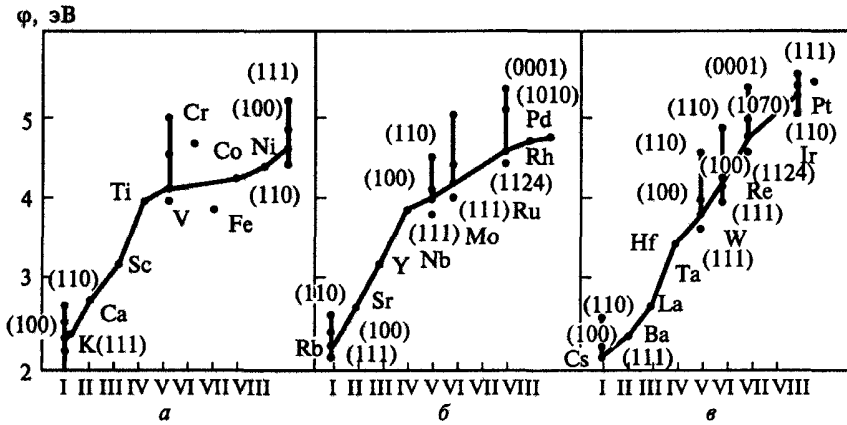


Рис. 7.2.4. Работа выхода электрона основных плоскостей монокристаллов 4-го (а), 5-го (б), 6-го (в) периодов периодической системы элементов

Для элементов 4-го большого периода: Fe—Co—Ni—Cu $\phi = 4,3...4,4$.

Работа выхода уменьшается последовательно в зависимости от положения элементов в периодах. Так, в периоде IIIB для В—Al—Ga—Yn—Te $\phi = 4,5...3,7$ эВ; в IVB для Ge—Sn—Pb—Si $\phi = 4,8...4,0$ эВ (рис. 7.2.4).

Для редкоземельных элементов $\phi = 3,0...3,3$ эВ; для Y, Eu, Pr и Sm — 2,5 эВ. Минимальное значение работы выхода имеет Cs, $\phi = 1,81$, максимальное — Pt, $\phi = 5,32$.

Оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов, например BaO, SrO, CaO и др., имеют значение $\phi \leq 1,0$ эВ; вольфраматы щелочно-земельных металлов типа Me_3WO_6 и вольфраматы бария имеют значения ϕ в пределах 1,0...2,0 эВ. Так как ϕ зависит от межъядерного расстояния (см. рис. 7.2.3), очевидно, что она будет различной для разных плоскостей кристаллической решетки (см. рис. 7.2.2, табл. 7.2.2); как правило, меньшая плотность упаковки соответствует меньшему значению ϕ . Рекомендованные значения ϕ для некоторых материалов газоразрядной техники приведены в табл. 7.2.3.

Влияние поверхностных моноатомных пленок на работу выхода

При адсорбции на поверхности кристалла слоя атомов с относительно слабо связанными валентными электронами (Cs, Ba, K, Th и др.) на поверхности образуется дипольный слой (рис. 7.2.5), что приводит к уменьшению ϕ , т.е. смещение волновой функции электрона адатома в кристалле уменьшает граничный отрицательный заряд от электронного облака. Снижение работы выхода

$$\Delta\phi = 4\pi N p_a,$$

где N — поверхностная плотность адатомов; p_a — дипольный момент

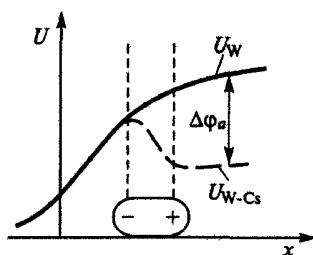


Рис. 7.2.5. Изменение профиля потенциала при адсорбции Cs на поверхности W

адатома. Значение p_a уменьшается с ростом N , так как уменьшается плечо диполя (каждый адатом притягивается большим числом отрицательных зарядов); максимум Np_a достигается не при моноатомном покрытии (степень покрытия $\Theta = 1$), а при $\Theta \approx 0,7$ (рис. 7.2.6, табл. 7.2.4). При $\Theta \geq 2$ работа выхода поверхности уже не зависит от Θ и равна работе выхода материала покрытия. Аналогичные явления происходят при адсорбции атомов металлов на поверхности полупроводника.

При покрытиях, у которых превышен предел насыщения, для ряда ковалентных полупроводников поверхностные состояния системы адсорбат — полупроводник частично заполнены таким образом, что уровень Ферми на поверхности расположен в запрещенной зоне примерно на $1/3$ ее ширины от вершины валентной зоны.

Таблица 7.2.4

Работа выхода поверхности W, покрытой Cs

Грань	ϕ , эВ	Примечание
Поликристалл	1,71	Оптимальное покрытие
	1,80	Толстый слой
100	1,5	Оптимальное покрытие
	1,65	Толстый слой
	1,82	Монослойное покрытие
	2,06	Толстый слой
110	1,67	Оптимальное покрытие
	1,73	Толстый слой
	$2,07 \pm 0,01$	Монослойное покрытие
111	1,81	Оптимальное покрытие
	1,83	Толстый слой
112	1,75	Оптимальное покрытие
	1,85	Толстый слой

Таблица 7.2.5

Работа выхода поверхностей с оптимальным покрытием

Адсорбент — адсорбат	φ , эВ	Адсорбент — адсорбат	φ , эВ
Be—Cs	1,94	Pt—O	6,55
C—Cs	1,37	Pt—Na	2,10
Ti—Cs	1,32	Pt—K	1,62
Cr—Cs	1,71	Pt—Pb	1,57
Fe—Cs	1,82	Pt—Cs	1,38
Ni—Cs	1,37	Pt—Ba	1,9
Cu—Cs	1,64	Pt—Ba	3,28
Cu—Ba	3,35	Au—O	6,46
Ge—Ba	2,2	Au—O	5,66
Zr—Cs	3,93	Au—Ba	2,3
Mo—Cs	1,54	Au—Ba	3,35
Mo—Th	2,58	W—O—Na	1,72
Ag—Ba	1,56	W—O—K	1,76
Hf—Cs	3,62	Сталь	1,41
Ta—Cs	1,1	12X18H9T—Cs	
Ta—Cs	1,6	Сталь 304—Cs	1,52
W—Li	2,18	Ag ₂ O—Cs	0,75
W—O	6,20	NbC—Cs	1,2
W—Ba	1,75	ZrC—Cs	1,60
W—La	2,2	MO ₂ C—Cs	1,45
W—Th	2,63	Ta ₂ C—Cs	1,4
Re—Cs	1,45	MoSi ₂ —Cs	1,75
Re—Ba	2,3	TaSi ₂ —Cs	1,47
Re—Th	2,58	WSi ₂ —Cs	1,47
Al—BaO	1,80	Ag—BaO	1,32
Ti—BaO	1,58	Ta—BaO	1,58
Cr—BaO	1,72	W—BaO	1,34
Fe—BaO	1,62	W—ThO ₂	2,5
Ni—BaO	1,35	Pt—BaO	1,71
Mo—BaO	1,39	Au—BaO	1,90
Mo—ThO ₂	2,9	LaB ₆ —BaO	2,27—2,07

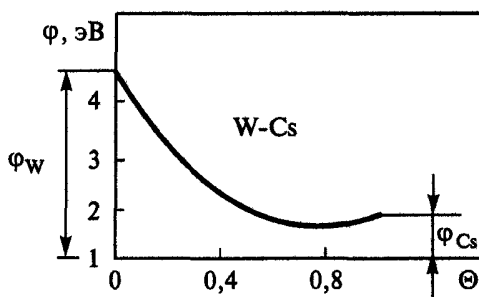


Рис. 7.2.6. Зависимость ϕ системы W — Cs для различных степеней покрытия

Cs—O-активирование предпочтительнее для создания более устойчивого покрытия, чем монослой Cs, для существования которых требуется поддержание контролируемой среды.

При одновременной или последовательной адсорбции атомов Cs и O последний внедряется в поверхность кристаллической решетки под слой Cs, так что создаются диполи с большим моментом, чем при отсутствии O, вследствие чего работа выхода в минимуме снижается на большую величину. Так, ϕ для грани (211) W достигает минимального значения 1,1 эВ при одинаковых степенях покрытия поверхности Cs и O, равных половине монослоя для каждого. Аналогичные эффекты наблюдаются при адсорбции Cs и O на некоторых полупроводниках (например, на грани (100) Si ϕ снижается с 4,5 до 0,9 эВ).

У других полупроводников (например, GaAs) наименьшие значения $\phi = 0,6 \dots 0,7$ эВ, наблюдаются, когда структура получающихся слоев соответствует оксиду Cs₂O.

Покрытие поверхности статистически неравномерно, и работа выхода меняется по поверхности, что проявляется в описанном ниже *эффекте «поля пятен»*.

Значения ϕ для ряда пар адсорбент — адсорбат приведены в табл. 7.2.5.

- Значения работы выхода и электронного сродства данного материала существенно зависят от состояния поверхности (наличие, число и сорт атомов, дефекты в поверхностном монослое, грань кристалла, выходящая на поверхность, температура и др.)

7.3. Контактные явления. Контактная разность потенциалов, поле пятен, барьер Шоттки, p — n -переход

Последовательно проанализированы контактные явления: на границе раздела металл — металл, металл — полупроводник, металл — диэлектрик — полупроводник, а также на неоднородной поверхности.

Контактная разность потенциалов

При контакте двух разнородных металлов 1 и 2 с работами выхода $\varphi_1 < \varphi_2$ ($\mathcal{E}_{F_1} > \mathcal{E}_{F_2}$) (рис. 7.3.1, а) электроны преимущественно перетекают из металла 1 на свободные и ниже расположенные уровни металла 2. В состоянии равновесия уровни Ферми у обоих тел выравниваются, при этом между точками σ и z вакуума у поверхности соприкасающихся тел (вне линии контакта) устанавливается разность потенциалов U_k , называемая *внешней контактной разностью потенциалов*:

$$U_k = \varphi_2 - \varphi_1.$$

Выравнивание \mathcal{E}_F в металлах обеспечивается переходом части электронов ($\Delta n_e \sim 2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$) из приповерхностного слоя, т.е. концентрация электронного газа ($n_e \sim 10^{24} \text{ см}^{-3}$) не отличается от невозмущенной и проводимость контакта не отличается от металлической.

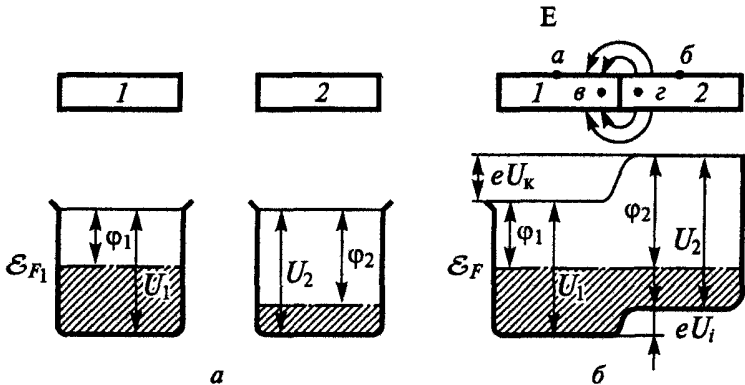


Рис. 7.3.1. Потенциальные диаграммы контакта металл — металл до (а) и после (б) контакта

Для возникновения внешней контактной разности потенциалов (КРП) не обязательно приводить тела в непосредственный контакт. Достаточно создать условия для обмена электронами, например, в результате термоэлектронной эмиссии. В цепи, состоящей из последовательно включенных металлических проводников, значение U_k между крайними телами не зависит от работ выхода промежуточных (рис. 7.3.2).

После выравнивания уровней \mathcal{E}_F обмен электронами определяется разностью кинетических энергий электронов, находящихся на уровне Ферми, т.е. $\mathcal{E}_{F_1} - \mathcal{E}_{F_2}$. Более быстрые электроны переходят из первого тела во второе (так как $\mathcal{E}_{F_1} > \mathcal{E}_{F_2}$), создавая вдоль линии контакта *внутреннюю контактную разность потенциалов*:

$$U_i = (U_1 + U_k - U_2) = (\mathcal{E}_{F_1} - \mathcal{E}_{F_2}).$$

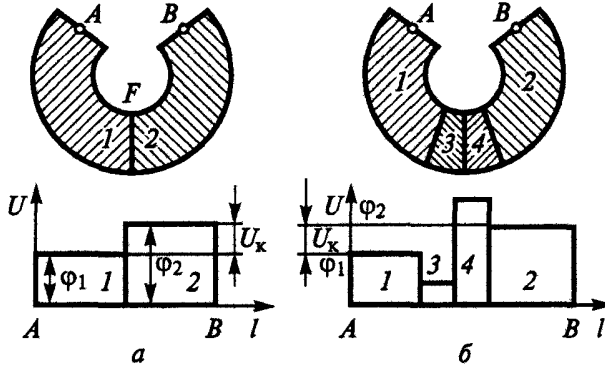


Рис. 7.3.2. К определению контактной разности потенциалов в цепи, образованной двумя (а) и более (б) различными металлами (1—4)

Значения \mathcal{E}_{F_1} и \mathcal{E}_{F_2} определяются концентрациями электронов проводимости; следовательно, U_i создается при диффузии электронов из металла с большей концентрацией электронного газа. В равновесии диффузионный ток равен встречному дрейфовому току, создаваемому полем U_i .

Положение уровня Ферми в металле хотя и слабо, но зависит от температуры (см. разд. 2.1), поэтому зависит от температуры и U_i ; если считать постоянной электронную концентрацию n_{e1} , n_{e2} , то

$$U_i = [(\mathcal{E}_{F_{02}} - \mathcal{E}_{F_{01}}) + (\pi^2/12)(k_B T)(1/\mathcal{E}_{F_{02}} - 1/\mathcal{E}_{F_{01}})],$$

где $\mathcal{E}_{F_{01}} = \mathcal{E}_{F_1}|_{T=0}$; $\mathcal{E}_{F_{02}} = \mathcal{E}_{F_2}|_{T=0}$. Однако в реальных телах еще большее влияние на \mathcal{E}_F (и на U_i) оказывают другие факторы, например, изменение электронной концентрации вследствие температурного расширения решетки (см. разд. 3.3). В металлах U_i не превышает примерно 10^{-2} В, тогда как U_k может достигать нескольких вольт. U_k между электродами может существенно влиять на работу низковольтных газоразрядных устройств (особенно если значения работы выхода изменяются со временем из-за напылений, адсорбции газов и т.д.).

Поле пятен

Поле КРП существует не только между поверхностями разных тел, но и между частями поверхности одного и того же тела, обладающими неодинаковыми ϕ (например, неполное пятнистое покрытие эмиттера монослоем, поликристаллические эмиттеры и т.д.).

Области поверхности тела с той или иной работой выхода называют *пятнами*, а всю поверхность — *пятнистой*. Поле, обусловленное контактной разностью потенциалов между пятнами, называют *полем пятен*.

Значение φ_{\min} и φ_{\max} соответствуют φ массивных однородных образцов при достаточно больших размерах пятен $L \gg L^* \approx 10 \dots 20$ нм (при $L \leq L^*$ понятие локальной работы выхода уже неприменимо). Так как \mathcal{E}_F совпадают, а значения φ_{\min} и φ_{\max} различны, потенциалы поверхностей различаются на $U_K = \varphi_{\min} - \varphi_{\max}$. Уровень вакуума вдали от поверхности (при $x \gg L$) одинаков для пятен с φ_{\max} и φ_{\min} , т.е. перед поверхностью с φ_{\min} возникает запирающее поле, а с φ_{\max} — тянущее электрическое поле пятен (рис. 7.3.3). На больших расстояниях (за пределами действия поля пятен) φ устанавливается на общем среднем уровне $\varphi_{\text{эф}}$, равном разности между уровнем вакуума и \mathcal{E}_F , причем при отсутствии внешнего поля ($E = 0$)

$$\varphi_{\text{эф}} = (1 / \sigma) \int \varphi d\sigma = \varphi_{\min} \sigma_{\min} / \sigma + \varphi_{\max} \sigma_{\max} / \sigma,$$

где σ_{\max} , σ_{\min} — площади поверхности с локальной работой выхода φ_{\max} , φ_{\min} ; $\sigma = \sigma_{\max} + \sigma_{\min}$.

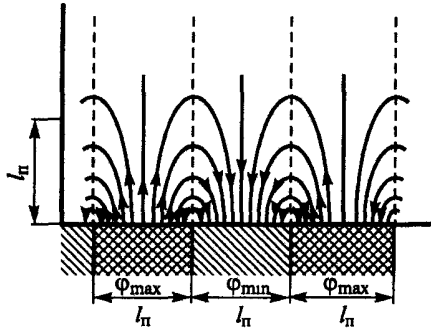


Рис. 7.3.3. Поле пятен над поверхностью с неоднородной работой выхода

Напряженность поля пятен $E_{\Pi} \rightarrow 0$ при $L \rightarrow L^* \gg L_{3.н}$ (где $L_{3.н} \cong a$ — размер действия поля зеркального изображения E_3), т.е.

$$E_{\Pi} \approx (\varphi - \varphi_{\text{эф}}^0) / L \ll \varphi / a \approx E_3.$$

В состоянии равновесия толщина слоя, в котором нескомпенсированная плотность зарядов близка к максимальной, составляет $L' = [2\epsilon_0 \epsilon U_K / (en)]^{1/2}$.

Контакт металл — полупроводник (барьер Шоттки)

При контакте металла с полупроводником (так же, как и при контакте двух металлов) уровни Ферми совпадают, возникает КРП $U_K = \varphi_M - \varphi_{\Pi}$ и происходит сдвиг зонных диаграмм по шкале энергий.

В реальных контактах на зонную диаграмму оказывают влияние диэлектрический зазор между металлом и полупроводником и поверхностные электронные состояния на границе раздела.

Рассмотрим сначала контакт металла с полупроводником n -типа с $\varphi_{\text{п}} < \varphi_{\text{м}}$ (рис. 7.3.4). В равновесии $\mathcal{E}_{F_{\text{п}}}$ и $\mathcal{E}_{F_{\text{м}}}$ выравниваются благодаря преимущественному переходу электронов из полупроводника в металл. Но, в отличие от контакта двух металлов в полупроводниках и диэлектриках, ширина L' переходного слоя, обедненного электронами, значительно больше (10^{-10} м в металле, 10^{-7} м в полупроводнике и до нескольких сантиметров в диэлектрике), так как необходим переход в металл электронов из примерно 10^3 атомных слоев полупроводника ($n_{\text{еп}} \ll n_{\text{ем}}$). В результате в полупроводнике появляется приконтактный слой высокого сопротивления с почти постоянной плотностью положительного заряда — запирающий слой, называемый *барьером Шоттки*, на котором сосредоточено практически все падение приложенного напряжения.

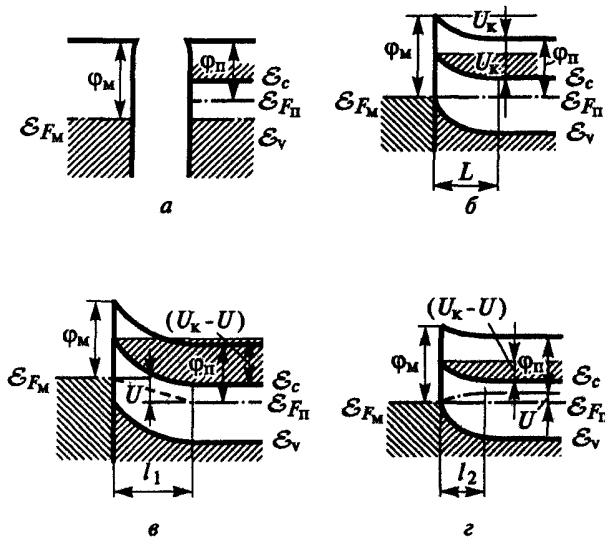


Рис. 7.3.4. Энергетические диаграммы контакта металла с полупроводником n -типа, $\varphi_{\text{п}} > \varphi_{\text{м}}$: a — до приведения тел в контакт; $б$ — контакт в состоянии равновесия; $в, г$ — обратное и прямое включения внешнего напряжения

Если при контакте металла с полупроводником n -типа выполняется условие $\varphi_{\text{п}} > \varphi_{\text{м}}$, то электроны переходят из приконтактного слоя металла в полупроводник, создавая в нем область, обогащенную носителями заряда, — *антизапирающий слой*. В случае приведения в контакт металла и дырочного полупроводника $\varphi_{\text{п}}$ запирающий слой образуется при $\varphi_{\text{т}} < \varphi_{\text{п}}$, антизапирающий — при $\varphi_{\text{т}} > \varphi_{\text{п}}$. Контакты с антизапирающими слоями не обладают выпрямляющими свойствами.

Электроны, переходящие в металл из полупроводника n -типа, оставляют в приграничном слое нескомпенсированный положительный заряд ионизированных доноров и в то же время увеличивают отрицательный

заряд в приконтактном монослое, т.е. между металлом и полупроводником возникает КРП: $U_{\kappa} = \varphi_{\text{м}} - \varphi_{\text{п}}$.

Поле КРП много слабее поля атомов решетки, так что зонная структура не нарушается, однако в запирающем слое зоны искривляются по параболическому закону относительно координаты (как показывает решение уравнения Пуассона для переходной области полупроводника). По мере перемещения из полупроводника в металл электрон движется против сил поля КРП, его потенциальная энергия возрастает, и энергетические зоны, характеризующие зависимость энергии от координаты, искривляются вверх. Поле КРП, как и внешнее поле, сосредоточено в переходной области (запирающем слое), ширина L' которой зависит от разности потенциалов и концентрации свободных носителей заряда в полупроводнике, т.е. от степени легирования.

Запирающий слой обладает выпрямляющими свойствами: при приложении внешнего напряжения U , направленного против контактной разности потенциалов U_{κ} между полупроводником и металлом («прямое включение»), ускоряемые полем свободные носители заряда из металла беспрепятственно проходят запирающий слой, и суммарный ток достаточно велик. При «обратном включении» ускоряются полем относительно немногочисленные основные носители заряда в полупроводнике, причем при $U - U_{\kappa} < 0$ переносит ток лишь часть носителей заряда, преодолевшая барьер $|U - U_{\kappa}|$.

Характер протекания тока через запирающий слой определяется соотношением между шириной слоя L' и длиной свободного пробега l_e электронов.

Диодная модель

При $L' \ll l_e$ электроны не испытывают рассеяния в запирающем слое, который в этом случае отождествляют с вакуумным промежутком. Зависимость силы тока через контакт металл — полупроводник n -типа от приложенного напряжения U имеет вид:

$$I = I_{02} \{ \exp[\pm U / (k_B T)] - 1 \},$$

где знаки «+» и «-» соответствуют прямому и обратному включениям внешнего напряжения; I_{02} — ток из полупроводника в металл. При обратном напряжении, когда выполняется условие $U \gg k_B T$, это выражение сводится к $I = -I_{02}$, т.е. I_{02} — ток насыщения в обратном направлении. Согласно диодной теории,

$$I_{02} = (1/4)en \langle v \rangle \exp[-U_{\kappa} / (k_B T)], \quad (7.3.1)$$

где n и $\langle v \rangle$ — концентрация и средняя тепловая скорость носителей заряда в полупроводнике соответственно.

Диффузионная модель

При $L' \gg l_e$ анализ приводит к выражению, аналогичному (7.3.1), однако ток насыщения при этом меньше, чем в тонком запирающем слое, зависит от приложенного напряжения и равен разности тока, создаваемого электрическим полем, и диффузионного тока, появляющегося вследствие градиента концентрации носителей заряда (концентрация электронов в запирающем слое ниже, чем в объеме полупроводника, поэтому электроны проводимости диффундируют к контакту, тогда как поле КРП ускоряет их в противоположном направлении). В отличие от диодной модели учитывается изменение ширины запирающего слоя при перемене полярности приложенного напряжения.

При обратном включении $L_1 = [2\varepsilon_r\varepsilon_0(U_k + U)/(en)]^{1/2} > L'$. При включении внешнего поля в прямом направлении $L_2 = [2\varepsilon_r\varepsilon_0(U_k + U)/(en)]^{1/2} < L'$. При $U = U_k$ запирающий слой исчезает и удельное сопротивление контакта становится таким же, как и в объеме полупроводника.

p — n -переход

Контакт двух полупроводников, один из которых легирован донорной, другой — акцепторной примесями, называют p — n -переходом (рис. 7.3.5). В равновесии уровни Ферми выравниваются, при этом уходящие из слоя L_n полупроводника n -типа электроны рекомбинируют с дырками из слоя L_p полупроводника p -типа. В итоге по обе стороны от поверхности контакта образуются слои, обедненные основными носителями заряда, которые, несмотря на малую ширину $L \sim 10^{-7}$ м, обладают большим сопротивлением. Приложенное внешнее напряжение целиком сосредотачивается в переходной области. Поле КРП, созданное зарядами неподвижных ионов, искривляет энергетические зоны в пределах p — n -перехода.

Для невырожденных полупроводников КРП

$$U_i = k_B T \ln(n_n/n_p) = k_B T \ln(p_p/p_n),$$

где n_n и p_n — концентрация электронов и дырок полупроводника n -типа, n_p и p_p — p -типа.

Если концентрации примесей в донорном и акцепторном полупроводниках равны соответственно n_d и n_a , то размеры обеих частей перехода относятся как $L_n/L_p = n_a/n_d$. При $L_n = L_p$ переход называют *симметричным*, при $L_n \neq L_p$ переход *несимметричен*. Полная ширина перехода (*резкого перехода*)

$$L = [(2\varepsilon\varepsilon_0/e)(U_k \pm U)(n_n + n_p)/(n_n n_p)]^{1/2};$$

здесь знак «+» соответствует обратному включению («+» на n -области), а «-» — прямому.

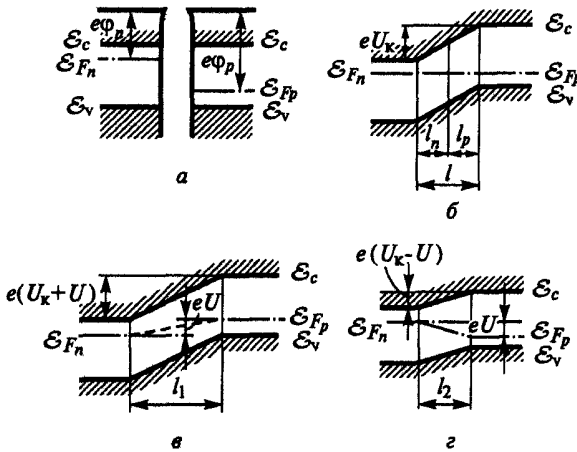


Рис. 7.3.5. Энергетические диаграммы p — n -перехода: a — до приведения тел в контакт; $б$ — контакт в состоянии равновесия; $в, г$ — обратное и прямое включения внешнего напряжения

При приложении к p — n -переходу внешнего напряжения U в обратном направлении для основных носителей заряда потенциальные барьеры увеличиваются на U , т.е. и электроны из полупроводника n -типа, и дырки полупроводника p -типа должны преодолевать поле в переходной области; переносимый ток резко уменьшается. Неосновные носители заряда, наоборот, ускоряются в этом слое, но поток их (определяемый малыми концентрациями n_p и p_n и тепловыми скоростями неосновных носителей заряда) от этого остается практически таким же, что и при $U = 0$. Таким образом, при «обратном» включении ток через p — n -переход очень мал, для невырожденных полупроводников он оценивается по формуле

$$I = I' \{ \exp[-eU/(k_B T)] - 1 \},$$

$$I' = e(L_n n_p / \tau_n + L_p p_n / \tau_p),$$

где L_n и τ_n — диффузионная длина (расстояние от контактной границы, где концентрация носителей зарядов уменьшается в e раз) и время жизни для электронов в p -области, L_p и τ_p — для дырок в n -области.

Внешняя разность потенциалов, приложенная в «прямом» направлении (« $-$ » на p -области и « $+$ » на n -области) (рис. 7.3.5, $г$), снижает потенциальный барьер или даже ускоряет основные носители зарядов, т.е. сопротивление p — n -перехода быстро падает с ростом U . Сила тока при «прямом» включении

$$I = I' \{ \exp[eU/(k_B T)] - 1 \}.$$

Уравнение вольт-амперной характеристики p — n -перехода:

$$I = e(L_n n_p / \tau_n + L_p p_n / \tau_p) \{ \exp[\pm eU/(k_B T)] - 1 \}.$$

Пробой p — n -перехода

Пробой p — n -перехода — резкое увеличение обратного тока при некотором обратном напряжении — может происходить по четырем механизмам: туннельному, лавинному, тепловому и поверхностному. *Туннельный (зинеровский) пробой* происходит при напряженности поля $E = 10^7 \dots 10^8$ В/м в условиях узких переходов вследствие туннельного эффекта (имеющего место как для электронов, так и для дырок). *Лавинный пробой* обусловлен ударной ионизацией атомов полупроводника, вызванной ускорением в поле перехода неосновных носителей заряда с лавинным нарастанием числа электронов и дырок при достаточно широком переходе. При *тепловом пробое* омический нагрев от обратного тока повышает температуру в области перехода, что приводит к увеличению числа неосновных носителей, росту обратного тока и омического нагрева. *Поверхностный пробой* обусловлен влиянием поверхностных зарядов и диэлектрических свойств окружающей среды на высоту и форму потенциального барьера в месте выхода p — n -перехода на поверхность полупроводника и, следовательно, на условия возникновения ударной ионизации и туннельного просачивания электронов.

- При контакте разнородных материалов уровни Ферми выравниваются. Возникающее при этом поле контактной разности потенциалов значительно меньше полей в кристалле и не влияет на локальную зонную структуру (относительное положение зон), но приводит к пространственному изгибу зон (изменению уровней отсчета).

8. Электронные эмиссии и эмиссии атомных частиц

8.1. Классификация и общее уравнение эмиссии

Рассмотрены общий подход к описанию электронных эмиссий и связь с понятиями, приближениями и модельными представлениями твердотельной электроники.

Квантово-механическое описание состояния электронов в различных системах, подобное приведенному в гл. 1—7, позволяет объяснить явления на границах раздела всех структур, необходимые для рассмотрения физических основ эмиссионной электроники, т.е. испускания (эмиссии) электронов, ионов, нейтральных частиц, происходящего на границе твердого тела с вакуумом (газом или газоразрядной плазмой) при воздействии на поверхность эмиттера постоянного или высокочастотного электрического поля, фотонных, тепловых, электронных и ионных потоков, механической обработки и т.д. (рис. 8.1.1).

Самопроизвольной (спонтанной) эмиссии электронов (ЭЭ) из твердого тела препятствует наличие на границе потенциального порога U_0 , причины и закономерности образования которого описаны в гл. 7.

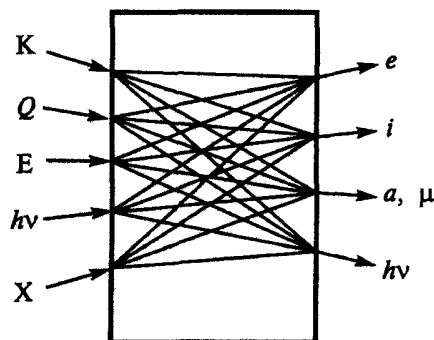


Рис. 8.1.1. Виды энергетического воздействия: K — кинетическое (заряженных и нейтральных частиц); Q — тепловое; E — электростатическое; $h\nu$ — фотонное; X — химическое, и вызываемые ими эмиссии: e — электронов; i — ионов; a, μ — атомов и молекул; $h\nu$ — фотонов

Полевая (или автоэлектронная, спонтанная) эмиссия (ПЭ) возможна при превращении потенциального порога в потенциальный барьер (см. разд. 8.3), сквозь который электроны могут туннелировать вследствие чисто квантово-механического эффекта. Электроны за пределами барьера приобретают энергию от поля, и чем больше напряженность внешнего электрического поля, тем круче с изменением расстояния от поверхности изменяется потенциальная энергия электрона $U(x) = -eEx$ в этом поле и тем уже потенциальный барьер, а следовательно, выше плотность тока электронной полевой эмиссии $j_{пэ}$, зависящая от квантово-механического коэффициента прозрачности барьера. Внешнее электрическое поле не только приводит к трансформации потенциального порога в барьер, но и уменьшает его высоту (*эффект Шоттки*), что также способствует росту $j_{пэ}$.

Электрическое поле по поверхности твердого тела может быть образовано не только из-за внешней разности потенциалов, ускоряющей электроны между катодом и анодом, но также вследствие поля положительных ионов у поверхности катода. Такой слой ионов формируется у эмиттера, например, при испарении части вещества эмиссионного катода при его разогреве собственным током. Последующая ионизация испарившихся атомов приводит к созданию у поверхности слоя плотной неравновесной газоразрядной плазмы, а сильное электрическое поле в пограничной области эмиттер — плазма локализуется в пределах радиуса Дебая, что вызывает дополнительное усиление ПЭ. Этот процесс перехода к аномально высоким плотностям эмиссионного тока имеет резкий взрывной характер и, как правило, заканчивается вакуумным пробоем (дугой). Стадии испускания электронов из металла или полупроводника в промежутке между окончанием нормальной полевой электронной эмиссии и началом вакуумной дуги называют *взрывной эмиссией* (ВЭ).

В полупроводниках электрическое поле проникает в глубь эмиттера, что обуславливает, во-первых, изменение характера зоны структуры приповерхностной области (изгиб зон) и, во-вторых, разогрев электронного газа в зоне проводимости (электроны, отбирая энергию от поля на длине свободного пробега, испытывают квазиупругое рассеяние на фононах, что резко меняет направление импульса электронов (рассеяние носит, как правило, сферически-симметричный характер), а энергию электрона изменяет мало. При этом средняя энергия электронов возрастает, и температура электронного газа отличается от температуры решетки — происходит эмиссия «горячих» электронов (ЭГЭ) из холодного полупроводникового катода. Ток ЭГЭ будет тем больше, чем меньше значение χ , так как выйти в вакуум могут лишь электроны, энергия движения которых в направлении нормали x $\mathcal{E}_x > \chi$.

При достаточно больших значениях χ (≥ 1 эВ) и невысоких напряженностях поля ($E \leq 10^5 \dots 10^7$ В/м) $j_{ЭГЭ} \approx 0$, так как на длине свободного

пробега ($l_e \approx 10^{-8}$ м) электрон не может набрать энергию, превышающую $0,1 \dots 1$ эВ.

Особым классом эмиттеров являются полупроводниковые катоды, у которых дно зоны проводимости в объеме эмиттера оказывается расположенным выше уровня вакуума — эмиттеры с отрицательным электронным сродством, из которых возможно испускание не только «горячих», но и термализованных (холодных) электронов; их возбуждение в зону проводимости может быть осуществлено не только при световом облучении или электронной бомбардировке, но и при инжекции электронов из приповерхностного p — n -перехода.

В металлы электрическое поле проникает на глубину, не превышающую одного-двух атомных слоев (около 10^{-10} м), и в обычных условиях в металлах из-за высокой концентрации электронов невозможно повысить T_e за счет энергии поля. Однако, покрыв диэлектрическую подложку тонкой металлической пленкой с «островковой» структурой, можно создать специальный эмиттер. Размеры металлических «островков» не должны при этом превышать $l_0 \approx 10$ нм, т.е. $l_0 < l_e$. В таких диспергированных пленках электрическое поле создается при напряжении между наносимыми на пленку сплошными металлическими контактами. ЭГЭ диспергированных катодов осуществляют и при помещении эмиттера в СВЧ-поле достаточной напряженности ($E_{\text{СВЧ}} \geq 10^5$ В/м).

В области частот электромагнитного поля, соответствующих оптическому диапазону ($\nu \approx 10^{15} \dots 10^{16}$ Гц), энергия кванта $h\nu$ может быть больше работы выхода ϕ . Явление испускания твердыми телами электронов под воздействием энергии световых квантов называют *фотоэлектронной эмиссией* (или внешним фотоэффектом) — ФЭЭ. В собственных полупроводниках и диэлектриках ФЭЭ наблюдается, если $h\nu_0 \geq \Delta\mathcal{E}_g + \chi$. Возможна также ФЭЭ с донорных уровней, а также из заполненных электронами поверхностных состояний. Особый интерес представляет ФЭЭ из эмиттеров с отрицательным (или нулевым) электронным сродством χ , когда в вакуум могут выходить термализованные электроны.

С повышением напряженности поля световой волны (плотности фотонов, падающих на эмиттер) вероятность поглощения электроном твердого тела одновременно двух или более фотонов может оказаться весьма заметной, что соответствует многофотонному фотоэффекту. При достаточно низких частотах из-за малости энергии одного кванта (например, на СВЧ-поля $h\nu \approx 10^5 \dots 10^6$ эВ) взаимодействие электромагнитной волны с электронами твердого тела следует рассматривать чисто классически, т.е. как непрерывный процесс ускорения электрона в поле СВЧ-волны. Именно так описывается процесс эмиссии «горячих» электронов под действием СВЧ-поля из полупроводников и «островковых» эмиттеров.

Бомбардируя твердое тело электронами с энергией $\mathcal{E} > e\phi$ (в металлах) или $\mathcal{E} > \Delta\mathcal{E}_g + \chi$ (в диэлектриках и полупроводниках), наблюдают *вто-*

ричную электронную эмиссию (ВЭЭ). При энергиях \mathcal{E} , меньших пороговых значений, наблюдается лишь упругое или квазиупругое (с возбуждением фононов) отражение первичных электронов от мишени.

При нагреве твердого тела увеличивается плотность фононов и фонон-электронных столкновений, что приводит к расширению энергетического спектра электронов (в металлах — появление максвеллообразного «хвоста» у фермиевской функции распределения электронов по энергиям). Появляется значительное число электронов с $\mathcal{E}_e > \varphi$ — происходит *термоэлектронная эмиссия* (ТЭЭ).

Энергия, необходимая для ЭЭ, может быть сообщена им также ионами, обладающими достаточной для этого кинетической энергией. При этом возникает *кинетическая ионно-электронная эмиссия* (КИЭЭ).

Потенциальная ионно-электронная эмиссия (ПИЭЭ) — явление вырывания электронов из твердого тела медленными положительно заряженными ионами при их нейтрализации на поверхности твердого тела. Если, например, дискретный незанятый уровень энергии иона лежит ниже дна зоны проводимости металла, то энергия, выделяющаяся при переходе электрона из металла в ион, может быть передана любому из электронов твердого тела или испущена в виде кванта. В первом случае происходит *оже-переход*, в результате которого при выполнении соответствующих энергетических условий электрон эмиттирует в вакуум.

Эмиссия электронов может возникать также в результате различного вида предварительной обработки поверхности твердого тела: механической и термической, пластической деформации, окисления, адсорбции, воздействия ионизирующего излучения и др. Это *экзоэлектронная эмиссия* (ЭЭЭ) (первоначально считалось, что ее механизм связан с энергией экзотермических превращений, т.е. реакций, идущих с выделением теплоты). ЭЭЭ можно наблюдать и при фазовых превращениях вещества (плавлении и кристаллизации), также она происходит с поверхности сегнетоэлектриков при их поляризации. Эмиссию экзоэлектронов можно стимулировать, подогревая образец или облучая его светом. В первом случае говорят о термостимулированной, во втором — о фотостимулированной электронной экзоэмиссии. Исследование этих видов эмиссии показывает, что испускание экзоэлектронов можно связать с релаксационными процессами на реальной поверхности твердого тела, покрытой различными адсорбированными или оксидными пленками. Обычно источниками электронов при экзоэлектронной эмиссии являются поверхностные уровни, уровни примесей, ловушки электронов, центры окраски. Распад таких возбужденных центров приводит к эмиссии электронов вследствие оже-процесса.

К комбинированным (гибридным) видам эмиссии относят также полевую электронную эмиссию с разогретого катода, т.е. *термоавтоэлектронную эмиссию* (ТАЭЭ), полевую электронную эмиссию с облучаемой

светом поверхности катода, т.е. *фотоавтоэлектронную эмиссию* (ФАЭЭ), «полевую горячую» электронную эмиссию из полупроводниковых катодов, вторичную электронную эмиссию, усиленную электрическим полем, фотоэлектронную эмиссию, усиленную полем, термостимулированную вторичную электронную эмиссию и др.

В соответствующих условиях с поверхности твердого тела могут эмитировать не только электроны, но и тяжелые заряженные частицы — атомы, молекулы, ионы; этот процесс принято называть *распылением*. Воздействуя на поверхность металла или полупроводника пучком атомов (молекул), можно наблюдать процесс превращения части атомных частиц нейтрального пучка в ионный (процесс поверхностной ионизации). В зависимости от свойств и скоростей покидающих поверхность частиц и свойств самой поверхности могут образовываться как нейтральные, так и положительные и отрицательные ионы. Выбивание ионов при облучении мишени пучком ионов того же или другого сорта иногда также называют *ионно-ионной вторичной эмиссией* (ИИВЭ).

В эмиссионных процессах участвуют как возбужденные (т.е. получившие дополнительную энергию), так и невозбужденные частицы. К последнему случаю относится полевая эмиссия. Возбуждение может быть равновесным, когда при ненулевой температуре равновесная функция распределения частиц по энергиям имеет высокоэнергетичный «хвост» (ТЭЭ, испарение), и неравновесным, когда внешнее воздействие создает надтепловые частицы (ФЭЭ, ВЭЭ, распыление и др.).

О теории электронных эмиссий

Во многих случаях ЭЭ практически не меняет структуры и свойств твердого тела, и при анализе эмиссионных процессов применимы понятия, приближения и подходы, использованные для характеристики твердого тела и его поверхности.

Эмиссия высокоэнергетических электронов и атомных частиц ($\mathcal{E} \gg \varphi$) определяется кристаллической структурой, пространственным распределением плотности заряда внутренних и валентных электронов и энергиями их связи.

Эмиссия электронов из полупроводников и диэлектриков во многом зависит от особенностей электронной зонной структуры и характеристик рассеяния квазичастиц.

В случае ЭЭ из металлов основную роль обычно играют профиль потенциала у поверхности и свойства вырожденного электронного газа, описываемые в терминах функции распределения Ферми — Дирака, причем неплохие результаты дает применение простой модели Зоммерфельда.

Рассмотрим иерархию приближений при описании эмиссии электронов из металла.

После наложения внешнего взаимодействия электроны перемещаются из области, занимаемой эмиттером, в правое полупространство, в результате возникает измеряемый в квазистационарных условиях ток эмиссии. В частности, в случае ФЭЭ роль внешнего воздействия выполняет переменное поле электромагнитной волны, а в случае ПЭ — постоянное внешнее электрическое поле (роль внешнего, зависящего от времени поля может играть и поле тепловых флуктуаций).

Формально приведенную схему рассмотрения можно представить следующим образом: ось x направлена по нормали к поверхности эмиттера, а положению условной границы раздела соответствует значение $x = 0$. После включения воздействия в области $x > 0$ возникают электроны, описываемые волновыми функциями с не затухающей при $x \rightarrow \infty$ асимптотикой, которым соответствует отличный от нуля ток. Чтобы определить при $t > t_0$ в области вне источника искомую волновую функцию $\psi(v, \mathbf{r}, t)$, где v — индекс, характеризующий начальное (при $t \leq t_0$) состояние, и $\mathbf{r} = \{x, y, z\}$ — радиус-вектор, необходимо решить динамическую, в общем случае — многочастичную, квантово-механическую задачу.

Функции $\psi(v, \mathbf{r}, t)$ отвечают вычисляемые по обычным квантово-механическим формулам поток заряда \mathbf{j} и поток вероятности (парциальный эмиссионный ток, соответствующий состоянию v) γ в направлении нормали к поверхности x :

$$\mathbf{j} = -e\gamma[\psi] = -[i\hbar e/(2m)](\psi\partial\psi^*/\partial x - \psi^*\partial\psi/\partial x) + [e/(mc)]A_x\psi^*\psi, \quad (8.1.1)$$

где A_x — x -составляющая потенциала внешнего поля. В (8.1.1) предполагается усреднение по координатам z и y . Полный электрический эмиссионный ток, подсчитываемый как число электронов, проходящих через единицу площади поверхности источника в единицу времени, равен по абсолютной величине

$$\mathbf{j} = e \int \gamma(v, x, t) W(v) dv,$$

где $W(v)$ задает статистическую вероятность распределения начальных состояний, характеризующихся полным комбинированным индексом v . Исходя лишь из принципов нерелятивистской квантовой механики, анализ состояния твердого тела во внешнем поле и нахождение функции ψ проводят на основе решения многочастичного уравнения Шредингера с гамильтонианом

$$\mathcal{H} = -\sum_q \hbar^2 \nabla_q^2 / (2m_q) + (1/2) \sum_{q \neq i} e_i e_q / (4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_q - \mathbf{r}_i|) + \mathcal{H}_{int},$$

где суммы по q берут по всем частицам (электронам и ядрам) с массой m_q и координатами \mathbf{r}_q . Первый член уравнения — это обычный оператор кинетической энергии, второй описывает кулоновское взаимодействие, третий (\mathcal{H}_{int}) — взаимодействие с внешним возмущающим полем. Из-за сложности получающихся уравнений Шредингера такой подход

практически не удается использовать для динамических расчетов. Более реален подход, основанный на предположениях: о разделении движений электронов и ионов (поскольку $m \ll M$); о распределении электронов на внутренние и валентные (см. разд. 1.1); об объединении ядер и внутренних электронов в единые частицы — ионы (см. разд. 1.1). Переход к одноэлектронному уравнению Шредингера на самосогласованном потенциальном рельефе (см. разд. 1.2) имеет вид

$$-\hbar^2/(2m_e)\nabla^2\psi + [U(\mathbf{r}) + \mathcal{E}_{int}]\psi = \mathcal{E}\psi.$$

Периодический потенциал $U(\mathbf{r})$, который подсчитывают для системы в отсутствие \mathcal{E}_{int} , учитывает взаимодействие электрона с ионной решеткой и усредненным зарядом остальных электронов.

Если вместо рассмотрения волновых функций применить понятие о квазисвободных электронах и использовать заранее рассчитанные дисперсионные зависимости (см. разд. 2.3), то задача сведется к анализу вырощенной плазмы твердого тела и прохождения электронов через потенциальный порог, или барьер. Суммарный эмиссионный ток вычисляют по формуле

$$\mathbf{j} = e \int D \mathbf{v}_x dN, \quad (8.1.2)$$

где D — коэффициент прохождения, учитывающий условия выхода электрона через приповерхностный потенциальный рельеф, интегрирование проводят по всем электронам; \mathbf{v}_x — нормальная к поверхности составляющая скорости электронов внутри металла. С учетом определенных функции распределения и числа состояний ζ (см. разд. 1.2) можно записать

$$dN = f(p_x, p_y, p_z) d\zeta(p_x, p_y, p_z). \quad (8.1.3)$$

Если плотность тока эмиссии мала по сравнению с хаотическими потоками электронов (что, как правило, выполняется с хорошей точностью), то функцию распределения можно считать равновесной и соответствующей функции распределения Ферми — Дирака:

$$f(\mathcal{E}) = 1/(\exp[(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)/(k_B T)] + 1).$$

Тогда удобнее перейти к координатам \mathcal{E}_x, p_y, p_z или $\mathcal{E}, p_{\parallel}$, где p_{\parallel} — касательная к поверхности составляющая импульса электрона в металле. Плотность тока

$$\mathbf{j} = e \int \mathbf{v}_x D f_F(\mathcal{E}) g(\mathcal{E}, p_{\parallel}) d\mathcal{E} dp_{\parallel}, \quad (8.1.4)$$

где $g(\mathcal{E}, p_{\parallel})$ — плотность состояний для данной энергии и p_{\parallel} , определяемая из дисперсионных соотношений для квазисвободных электронов $\mathcal{E} = \mathcal{E}(p_x, p_y, p_z)$, из которых также находят \mathbf{v}_x .

Дальнейшее упрощение предполагает замену реальной дисперсионной зависимости на параболу, характеризующую свободные частицы:

$$\mathcal{E} = (p_x^2, p_y^2, p_z^2)/(2m), \quad (8.1.5)$$

т.е. переход к модели Зоммерфельда, в которой рассматривается вырожденный газ электронов в одномерном потенциальном ящике с плоским дном (см. рис. 7.1.6). В этой модели все выкладки значительно упрощаются, и применимы простые феноменологические рассуждения. Плотность тока, например, можно представить в виде

$$j = e \int_{-\infty}^{\infty} D(\mathcal{E}_x) (d\gamma_x/d\mathcal{E}_x) d\mathcal{E}_x, \quad (8.1.6)$$

где $\mathcal{E}_x = p_x^2/(2m)$ — компоненты кинетической энергии, связанные с нормальным к поверхности движением электрона (от нее зависит D); $d\gamma_x$ — поток электронов, падающих на поверхность изнутри с энергиями $\mathcal{E}_x \dots \mathcal{E}_x + d\mathcal{E}_x$. Чтобы получить выражение для $d\gamma_x/d\mathcal{E}_x$, интегрируют $dN(p_x, p_y, p_z)$ по p_y и p_z с учетом (8.1.3) и (8.1.5). Число электронов с импульсами $p_x, p_x + dp_x$

$$\begin{aligned} dn_x &= dp_x \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(p_x, p_y, p_z) d\zeta(p_x, p_y, p_z) = \\ &= dp_x \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (2/\hbar^3) dp_y dp_z / \left\{ \exp\{[(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/(2m) - \mathcal{E}_F]/(k_B T)\} + 1 \right\}. \end{aligned}$$

Интегрируя, можно получить

$$dn_x = (4\pi m/\hbar^3) k_B T \ln\{1 + \exp[-(\mathcal{E}_x - \mathcal{E}_F)/(k_B T)]\} dp_x.$$

Значения $d\gamma_x$ и dn_x связаны соотношением

$$d\gamma_x = v_x dn_x$$

т.е.

$$d\gamma_x/d\mathcal{E}_x = v_x (dn_x/dp_x) (dp_x/d\mathcal{E}_x) = dn_x/dp_x,$$

откуда

$$d\gamma_x/d\mathcal{E}_x = (4\pi m/\hbar^3) k_B T \ln\{1 + \exp[-(\mathcal{E}_x - \mathcal{E}_F)/(k_B T)]\}. \quad (8.1.7)$$

Формулу (8.1.7) можно упростить в предельных случаях. Если $\mathcal{E}_x - \mathcal{E}_F < 0$ и $|\mathcal{E}_x - \mathcal{E}_F| \gg k_B T$, то

$$d\gamma_x/d\mathcal{E}_x = (4\pi m/\hbar^3) (\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_x). \quad (8.1.8)$$

Если $\mathcal{E}_x - \mathcal{E}_F > 0$ и $|\mathcal{E}_x - \mathcal{E}_F| \gg k_B T$, то, пользуясь малостью экспоненты, логарифм можно заменить пределом $\lim_{\alpha \rightarrow 0} [\ln(1 + \alpha)] = \alpha$, тогда

$$d\gamma_x/d\mathcal{E}_x = (4\pi m/\hbar^3) k_B T \exp[-(\mathcal{E}_x - \mathcal{E}_F)/(k_B T)]. \quad (8.1.9)$$

Для получения окончательных зависимостей плотности тока в модели

Зоммерфельда достаточно задать выражение для $D = D(x)$ (различное для разных типов эмиссии: ТЭЭ, ПЭ, ФЭЭ и др.), подставить в (8.1.6) выражение для $d\gamma_x/d\mathcal{E}_x$ (8.1.5) или его предельные случаи (8.1.8) или (8.1.9) и проинтегрировать.

- В приближении модели Зоммерфельда для металла различные типы эмиссии электронов описываются общим уравнением. Отклонения от модели Зоммерфельда связаны в основном с особенностями дисперсионных соотношений для квазисвободных электронов.

8.2. Термоэлектронная эмиссия

С помощью основных модельных представлений твердотельной электроники проанализированы закономерности термоэлектронной эмиссии из металлов и полупроводников; рассмотрены также некоторые характеристики эффективных термокатодов газоразрядной техники.

Термоэмиссия

Термоэлектронная эмиссия — это испускание электронов нагретым телом. Возможность ТЭЭ связана с нагревом электронного газа до температур, при которых «хвост» равновесной функции распределения электронов по энергиям $f_F(\mathcal{E})$ продлевается в область энергий $\mathcal{E} > \mathcal{E}_F$ (рис. 8.2.1). ТЭЭ возможна при любой температуре $T > 0$ К (например, у полупроводников с малым χ или $\chi < 0$ при $T \approx 300$ К плотность тока $j \approx 10^{-16} \dots 10^{-12}$ А/см²). В газоразрядных устройствах с подогреваемым катодом ТЭЭ определяет основные процессы генерации электронов.

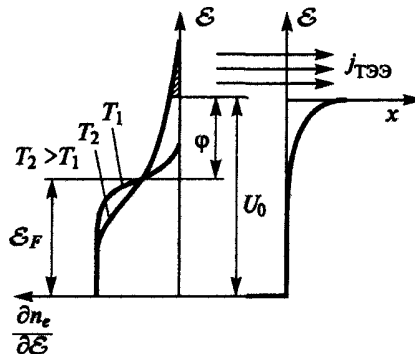


Рис. 8.2.1. Схема термоэмиссии

При взаимодействии квантово-механических частиц с потенциальной ступенькой высотой ΔU происходит частичное (при большей, чем ΔU , энергии движения частицы в направлении поверхности \mathcal{E}_x) или полное

(при \mathcal{E}_x меньшей ΔU) отражение, так что за поверхность раздела выходит парциальный поток

$$\gamma = D p_x / m^* = D(\mathcal{E}_x) \sqrt{2\mathcal{E}_x / m^*}.$$

Функцию D (см. разд. 2.2) можно описать ступенчатой функцией вида $D = D \approx 1$ при $\mathcal{E}_x > \phi$, $D = 0$ при $\mathcal{E}_x < \phi$. При ТЭЭ средний коэффициент отражения электронов от потенциального порога $\langle R \rangle = (1 - \langle D \rangle)$ считают не зависящим ни от энергии электронов, ни от напряженности внешнего поля. Таким образом, вычисление плотности тока термоэмиссии в модели Зоммерфельда сводится к взятию интеграла (8.1.4) с $d\gamma_x/d\mathcal{E}_x$, задаваемой по (8.1.5) или (8.1.7) (поскольку $\mathcal{E}_x - \mathcal{E}_F = \phi \gg k_B T$), а коэффициент прохождения (прозрачности) D учитывается в пределах интегрирования:

$$j_{\text{ТЭЭ}} = e \int_{\phi}^{\infty} (4\pi m / \hbar^3) k_B T \exp[-(\mathcal{E}_x - \mathcal{E}_F) / (k_B T)] d\mathcal{E}_x.$$

В результате получают формулу Ричардсона — Дэшмана, связывающую ток термоэмиссии с температурой и работой выхода поверхности:

$$j = A_0 T^2 \exp[-\phi / (k_B T)], \quad (8.2.1)$$

где $A_0 = 4\pi m e k_B^2 / \hbar^3 \approx 120,4 \text{ A} / (\text{см}^2 \cdot \text{K}^2)$ — универсальная постоянная для всех термокатодов (постоянная Зоммерфельда). Плотности тока, вычисленные по (8.2.1) при различных значениях T и ϕ , представлены на рис. 8.2.2.

Формула Ричардсона — Дэшмана описывает эмиссию, соответствующую равновесию границы раздела конденсированного тела (описываемого в рамках модели Зоммерфельда) с вакуумом или газом. Чтобы подчеркнуть это обстоятельство, иногда приводят вывод этой формулы с точки зрения термодинамики.

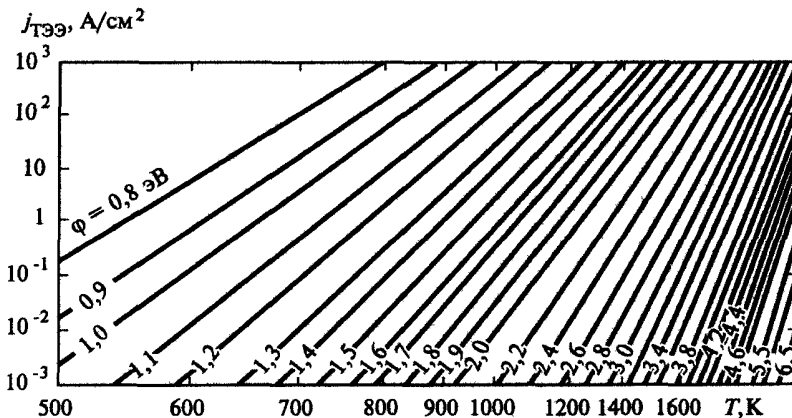


Рис. 8.2.2. Термоэмиссионная плотность тока при различных значениях ϕ и T

Причиной отклонений от зависимости (8.2.1) для реальных эмиттеров является, во-первых, отличие плотности состояний от плотности, задаваемой простейшей моделью свободных электронов вблизи уровня энергии $\mathcal{E}_x = U_0$, соответствующего энергии покоящегося электрона вне тела. Если в этой области находится запрещенная зона, т.е. значение $g = \partial \zeta / \partial \mathcal{E}$ мало, то мала и j , что можно учесть изменением значения фактора A_0 на $A < A_0$; при большем значении g , очевидно, $A > A_0$. Во-вторых, если в этой области спектра g резко меняется на расстояниях порядка $k_B T$, то при разных температурах из-за различий в заселении состояний (определяемом функцией распределения электронов $f_F = f_F(T)$) функция $g(\mathcal{E}, p_{\parallel}) = \partial \zeta(\mathcal{E}, p_{\parallel}) / \partial \mathcal{E}$, усредненная по энергии, соответствующей эмитируемым электронам (а следовательно, и A), может сложным образом зависеть от температуры.

В том случае, если в кристалле мала плотность состояний с энергией $\mathcal{E}_x = U_0$ и импульсом, направленным к поверхности ($p_{\parallel} = 0$), но $g(\mathcal{E}, p_{\parallel} \neq 0) \gg g(\mathcal{E}, p_{\parallel} = 0)$, то выходить из металла могут только электроны с $p_{\parallel} \neq 0$, т.е. с $\mathcal{E}_e - \mathcal{E}_F > \phi$; это ведет к увеличению эффективной работы выхода $\phi' = \phi + \delta\phi$, которую следует применять в (8.2.3) (ϕ' уже не соответствует «глубине потенциальной ямы»), к появлению у ϕ' дополнительной (к зависимости $\phi(T)$) температурной зависимости и анизотропии (разные ϕ' для разных граней кристалла и разных значений азимутального угла).

Таким образом, термоэмиссионный ток с плоской идеальной поверхности металла, граничащей с вакуумом (газом), определяется законом Ричардсона — Дэшмана (8.1.6), с параметрами A и ϕ , в общем случае зависящими от T и обычно определяемыми экспериментально для данного эмиттера. Разделить температурную зависимость энергетического параметра ϕ и уровень значений A сложно: влияние их на термоэмиссионный ток практически неразличимо. Действительно, разложив зависимость $\phi = \phi(T)$ в ряд Тейлора вблизи некоторого значения T_0 $\phi(T) = \phi(T_0) + (d\phi/dT)_{T_0} (T - T_0) + \dots$ и ограничившись двумя первыми членами ряда

$$\phi(T) = \phi(T_0) + \alpha(T - T_0) \quad (8.2.2)$$

(где $\alpha = (d\phi/dT)_{T_0}$ — температурный коэффициент работы выхода), подставив (8.2.2) в (8.2.1), будем иметь

$$j_{ТЭЭ} = AT^2 \exp[-\phi_0 / (k_B T)],$$

где $A = A_0 \exp[-\alpha/k_B]$; $\phi_0 = \phi(T_0) - \alpha T_0$. Тогда получим

$$\begin{aligned} j_{ТЭЭ} &= AT^2 \exp(-\phi_0 / (k_B T) + \alpha/k_B) = \\ &= [A \exp(\alpha/k_B)] T^2 \exp[-\phi_0 / (k_B T)], \end{aligned}$$

что выглядит как изменение постоянной A . Значения A и ϕ_0 в пределах

справедливости (8.2.2) не зависят от T . Величину A называют *ричардсоновской термоэлектронной постоянной*, а φ_0 — *приведенной, или ричардсоновской, работой выхода*. Для определения A (не универсальной для всех катодов в отличие от A_0) и φ_0 строят зависимость $\lg(j_{ТЭЭ}/T^2)$ от обратной температуры источника — прямую Ричардсона (рис. 8.2.3).

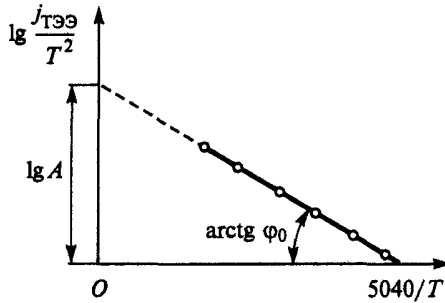
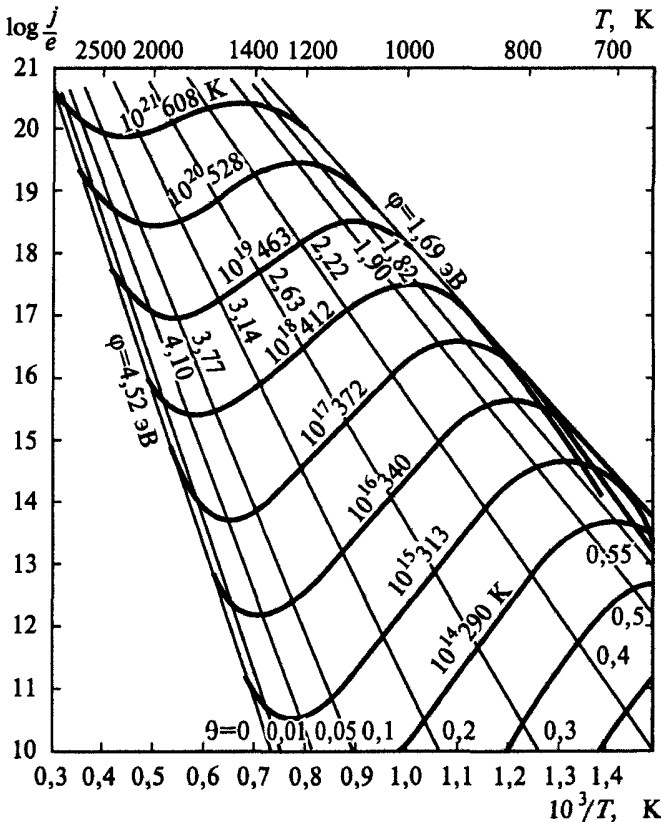


Рис. 8.2.3. Прямая Ричардсона

Рис. 8.2.4. S-образная j — T -диаграмма системы W—Cs

Для вычисления $j_{ТЭЭ}$ практически безразлично, какая пара величин — ϕ_0 и $\alpha(T)$ (при $A = A_0$) или ϕ и A — задана для данного кристалла в данном температурном диапазоне. Способ задания ϕ оказывается существенным, когда эту величину используют при расчете, например, контактной разности потенциалов (КРП). Так, определяемая по КРП *термодинамическая работа выхода* ϕ_s не зависит от особенностей функции плотности состояний, и отличается от ϕ' ; к отличиям ϕ_s от ϕ приводят и применение $A = A_0$, и учет рассмотренных выше особенностей на $\phi = \phi(T)$.

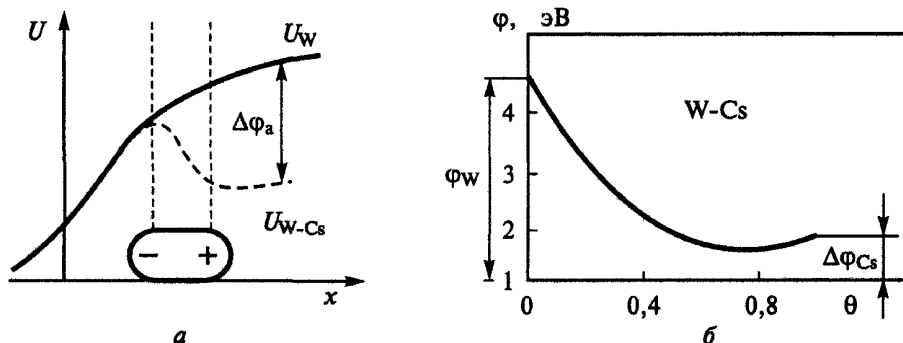


Рис. 8.2.5. Изменение профиля потенциала при адсорбции Cs на поверхности W (а) и зависимость ϕ системы W—Cs для различных степеней покрытия (б)

Работа выхода существенно меняется при адсорбции на поверхности эмиттера чужеродных атомов (см. разд. 7.2). Так, при адсорбции атомов щелочных металлов происходит заметное снижение ϕ , причем зависимость $\phi(\theta)$ имеет минимум (см. рис. 7.2.6). При увеличении температуры эмиттера, находящегося в насыщенных парах щелочного металла, степень покрытия θ снижается (из-за десорбции), и с учетом немонотонности функции $\phi = \phi(\theta)$ и сильной зависимости j от ϕ получается S-образная зависимость плотности термоэмиссионного тока $j_{ТЭЭ} = j(T)$, описываемая j — T -диаграммой (рис. 8.2.4, 8.2.5).

Эффект Шоттки

Вольт-амперная характеристика (ВАХ) тока ТЭЭ не имеет явного участка насыщения: увеличение анодного напряжения приводит к непрерывному росту $j_{ТЭЭ}$ как у металлических, так и у полупроводниковых катодов. Это связано с тем, что вследствие повышения напряженности электрического поля у поверхности катода происходит непрерывное снижение потенциального барьера (эффект Шоттки). Природа этого эффекта связана со снижением на величину $\Delta\phi_{ш}$ (рис. 8.2.6) высоты потенциального барьера на поверхности (снижением работы выхода) при сложении потенциала внешнего поля ($-eEx$) и невозмущенного распределения потенциала на границе металл — вакуум, определяемого силами

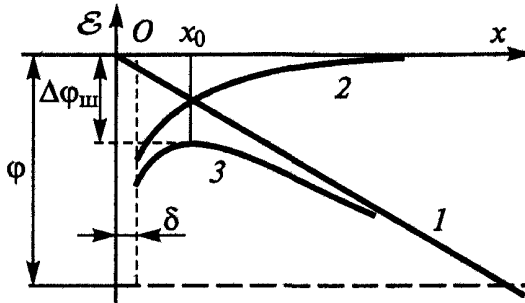


Рис. 8.2.6. Эффект Шоттки: 1 — потенциал постоянного внешнего поля напряженностью E ; 2 — потенциал сил зеркального изображения; 3 — суммарный потенциал

зеркального изображения. Для определения $\Delta\varphi_{\text{ш}}$ необходимо найти максимум функции суммарного потенциала $U_{\Sigma}(x) = -eEx - e^2/(4\pi\epsilon_0 4x)$. Координата максимума $x^* = \sqrt{e/(16\pi\epsilon_0)}$, отсюда снижение потенциального барьера

$$\Delta\varphi_{\text{ш}} = -U(x^*) = e\sqrt{eE/(4\pi\epsilon_0)},$$

или $\Delta\varphi_{\text{ш}} = 3,79 \cdot 10^{-4} (E)^{1/2}$ ($\Delta\varphi_{\text{ш}}$ — в В, E — В/см).

С учетом эффекта Шоттки ток термоэмиссии определяют из уравнения Ричардсона — Шоттки:

$$j_{\text{ТЭЭ}} = AT^2 \exp[-(\varphi - \Delta\varphi_{\text{ш}})/(k_B T)]. \quad (8.2.3)$$

При росте E наблюдаются слабые периодические отклонения в зависимости $j = j(E)$ (рис. 8.2.7), с амплитудой примерно $10^{-2} \dots 10^{-1}$ от монотонной составляющей: происходит интерференция электронных волн, отраженных от «горба» потенциала и от поверхности металла, и коэффициент прозрачности барьера $\langle D(E) \rangle$ оказывается немонотонной функцией его толщины. При этом

$$\ln[j(\mathcal{E})/j(0)] = e\sqrt{eE}/(k_B T) + \ln[\langle D(E) \rangle / \langle D(0) \rangle].$$

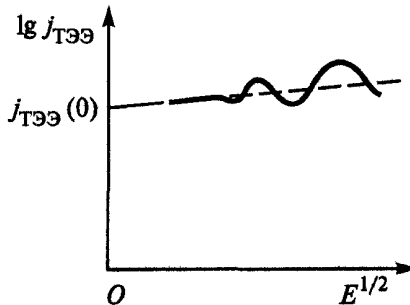


Рис. 8.2.7. Осцилляции $j(E)$

При $E_k \approx 3 \cdot 10^8$ В/м размер барьера Шоттки на порядок превышает постоянную решетки, и в силу взаимодействия электрона с поверхностью металла можно еще рассматривать как силу электрического изображения. При $E > E_k$ наряду с надбарьерным прохождением начинает проявляться туннелирование электронов сквозь барьер — к термоэмиссионному току добавляется ток полевой эмиссии.

Для катодов с пятнистой поверхностью (см. разд. 7.3) при $E \leq 10^6$ В/м ВАХ существенно отличаются от шоттковских прямых, задаваемых (8.2.3) (аномальный эффект Шоттки). Это связано с образованием над такой поверхностью поля КРП— E_{Π} (поле пятен, см. разд. 7.3), которое накладывается на внешнее электрическое поле E (см. рис. 7.3.3). Пятнистость поверхности катода может быть связана либо с его поликристаллическим строением (на поверхность выходят грани с разными значениями φ), либо с формированием на поверхности монокристалла (грань с определенным значением φ) несплошного слоя адсорбированных атомов.

Если поле пятен не скомпенсировано по всей поверхности катода внешним полем, ток $j(E)$ не подчиняется закономерностям, характерным для нормального эффекта Шоттки.

Так как $E_{\Pi} < E_3$ (где E_3 — поле сил зеркального изображения), аномальный эффект Шоттки проявляется при значительно меньших E , чем нормальный. Если $E > E_{\Pi}$, то снимается дополнительный потенциальный барьер поля пятен для эмиссии электрона с поверхности с минимальной работой выхода φ_{\min} ; плотность тока с этой поверхности определяют по (8.2.3) с φ , равной не $\varphi_{\text{эф}}$, а φ_{\min} . Для ТЭЭ из областей поверхности с φ_{\max} действие поля пятен и внешнего поля сводится к обычному эффекту Шоттки, достаточно слабому при $E = E_{\Pi}$. Эмиссионные токи чувствительны к значению $\varphi_{\text{эф}}$, а малой эмиссией из областей с φ_{\max} можно пренебречь; суммарный ток j_{Σ} соответствует $\varphi_{\text{эф}} \geq \varphi_{\min}$. Поэтому при $E \approx E_{\Pi}$ $j_{\text{ТЭЭ}}$ сильнее зависит от E , чем при нормальном эффекте Шоттки. При постоянном значении E с ростом T также происходит изменение $\varphi_{\text{эф}}$: при постоянных φ_{\min} , φ_{\max} , A_{\min} , A_{\max} , $A_{\text{эф}}$ равенство

$$j_{\text{ТЭЭ}} = j_{\min} + j_{\max} \equiv \sigma_{\min} A_{\min} T^2 \exp[-\varphi_{\min}/(k_B T)] + \\ + \sigma_{\max} A_{\max} T^2 \exp[-\varphi_{\max}/(k_B T)] = \sigma A_{\text{эф}} T^2 \exp[-\varphi_{\text{эф}}/(k_B T)]$$

удовлетворяется только при переменном значении $\varphi_{\text{эф}}$.

Термоэмиссия из полупроводников

В собственных полупроводниках ТЭЭ затруднена, она существенно выше в полупроводниках с донорной примесью — снижается потенциальный барьер, так как \mathcal{E}_F располагается недалеко от дна зоны проводимости. Если при этом реализованы условия понижения χ , и особенно в случае отрицательного χ , то токи ТЭЭ могут достигнуть относительно

больших значений при сравнительно низких температурах, тогда ограничения на значение $j_{TЭЭ}$ связаны с омическим перегревом катода. Эти особенности используют при создании эффективных термоэммиттеров, где применяют оксиды металлов со стехиометрическим избытком атомов металла (донорные уровни создаются нарушениями стехиометрического состава, а имеющийся у поверхности избыток ионизованных атомов металла приводит к образованию тянущего поля, уменьшающего χ).

Случаю оксидного катода наиболее полно соответствует схема полупроводника с относительно широкой зоной запрещенных значений энергии и с донорной примесью (уровень \mathcal{E}_d) расположенной близко к зоне проводимости (рис. 8.2.8). Концентрация примеси (N_d) значительно меньше полного числа состояний (N_c). Ее уровни расположены таким образом, что $\Delta\mathcal{E}_d = \mathcal{E}_c - \mathcal{E}_d \gg k_B T$ во всем температурном диапазоне. Например, для ВаО $\Delta\mathcal{E}_g = 4$ эВ; в объеме кристалла при избытке Ва формируются донорные центры, расположенные на 1,2 и 2,0 эВ ниже дна зоны проводимости.

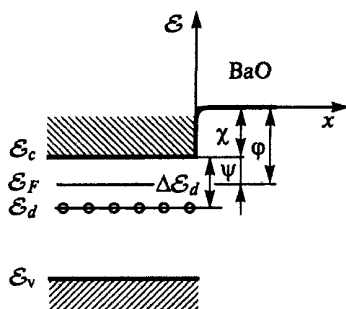


Рис. 8.2.8. Потенциальная диаграмма ВаО с локальными донорными центрами в объеме

Под действием поля изменяется концентрация электронов в приповерхностном слое и происходит изгиб зон в области, толщина которой x равна радиусу экранирования Дебая r_D (рис. 8.2.9). Для полупроводников с концентрацией электронов $n_e = 10^{14} \dots 10^{18} \text{ см}^{-3}$ $r_D \approx 0,01 \dots 1 \text{ мкм}$ ($10^2 \dots 10^4$ атомных слоев). Такая большая глубина проникновения поля приводит к тому, что сила взаимодействия вылетающего из полупроводника электрона со своим электрическим изображением при малом расстоянии x от поверхности полупроводника будет меньше $e^2/(4\pi\epsilon_0 \cdot 4x^2)$, так как индуцированный в полупроводнике заряд уже нельзя считать расположенным на поверхности. По этой причине в полупроводниках $x_k = 10^{-8} \dots 10^{-7} \text{ м}$.

Внутренняя работа выхода поверхностного слоя уменьшается на величину $\psi_{\text{пов}} = \psi_{\text{об}} - \Delta\psi$ с соответствующим изменением поверхностной электропроводности кристалла. Поскольку Ва на поверхности кристалла

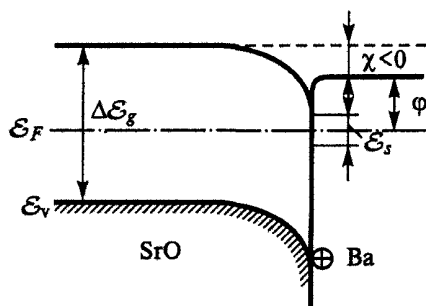


Рис. 8.2.9. Потенциальная диаграмма при адсорбции Ba на поверхности SrO

находится в ионной форме (или сильно поляризован), должна появляться и дипольная составляющая, уменьшающая значение χ : $\phi = \phi_0 - \Delta\phi$, где ϕ_0 — внешняя работа выхода слоя неполяризованных атомов Ba.

На поверхности оксидного слоя образуются локальные донорные центры, в результате ионизации которых могут появляться электроны как в зоне проводимости поверхностного слоя кристалла, так и у его поверхности. При не очень высоких температурах, когда донорные уровни еще не полностью ионизованы и можно пренебречь прохождением электронов из валентной зоны в зону проводимости, выражение для тока ТЭЭ из полупроводника без учета эффекта Шоттки имеет вид

$$j_{\text{ТЭЭ}} = A_2 N_d^{1/2} T^{1/2} \exp[-(\chi + \Delta\mathcal{E}_d/2)/(k_B T)],$$

где $A_2 = 2e(2\pi m_e^*)^{1/4} k_B^{5/4} / (g_i^{1/2} h^{3/2})$, g_i — статистический вес состояний в этой зоне (у дна зоны проводимости).

С ростом поверхностной концентрации доноров изгиб зон увеличивается, уровень доноров приближается к зоне проводимости. Концентрация доноров в поверхностном слое становится существенно больше объемной. Это позволяет рассматривать поверхность кристалла как «квазиизолированную» со своим уровнем Ферми, расстояние которого от уровня вакуума дает высоту поверхностного потенциального барьера. В поверхностном слое полупроводника формируется зона с локальными донорными центрами, расположенными близко к зоне проводимости, но достаточно далеко от уровня вакуума ($d\mathcal{E}_d \ll \chi$). В этом случае уже при относительно невысоких температурах наступает полная ионизация примеси; уровень Ферми, отсчитанный от уровня вакуума, записывается как

$$\mathcal{E}_F = \chi + k_B T \ln(N_c / N_d) = \phi, \quad N_c = 2(2\pi m_e k_B T / h^2)^{3/2}.$$

Концентрация электронов в поверхностной зоне проводимости $N_e = N_d$. Зависимость тока эмиссии от температуры имеет вид

$$\begin{aligned} j_{\text{ТЭЭ}} &= (4\pi e m_e k_B^2 T^2 / h^3) \exp\{-[\chi + k_B T \ln(N_c / N_d)] / (k_B T)\} = \\ &= e [k_B / (\pi m_e)]^{1/2} T^{1/2} N_d \exp[-\chi / (k_B T)]. \end{aligned}$$

Описанные механизмы изменения потенциальной диаграммы приповерхностной области полупроводниковых эмиттеров могут приводить к отрицательному χ , что резко увеличивает плотность эмиссионного тока. Так, в Ва—SrO поверхностные состояния образуют уровень на 0,1 эВ ниже \mathcal{E}_F , что приводит к снижению дна валентной зоны в приповерхностной области примерно на 2,7 эВ, $\chi \approx -1,5$ эВ и $\phi = 1$ эВ (рис. 8.2.10). С ростом T (уменьшением Θ) ϕ растет (рис. 8.2.11).

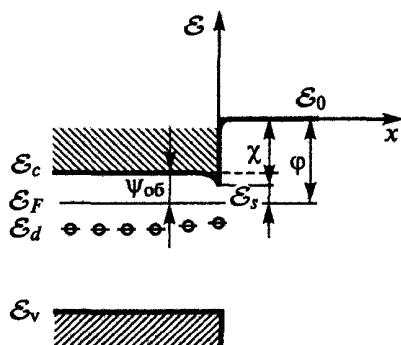


Рис. 8.2.10. Потенциальная диаграмма поверхности оксидного катода

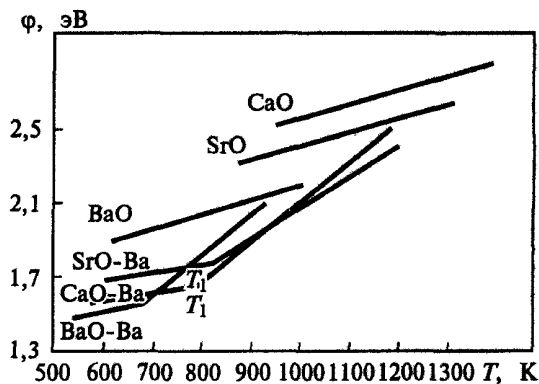


Рис. 8.2.11. Температурная зависимость ϕ для оксидных катодов

На рис. 8.2.12 приведены для сравнения температурные зависимости плотностей термоэлектронных токов для металлов (W, Mo), пленочных катодов (W—Th), L-катода, прессованного металлопористого катода Ni—Ba, оксидного катода и гексаборида лантана LaB₆ и др.

Оксидные катоды

Стехиометрические оксиды щелочно-земельных металлов (рис. 8.2.13, а) по своим свойствам близки к диэлектрикам и обладают плохими эмиссионными свойствами. После активирования — создания избытка

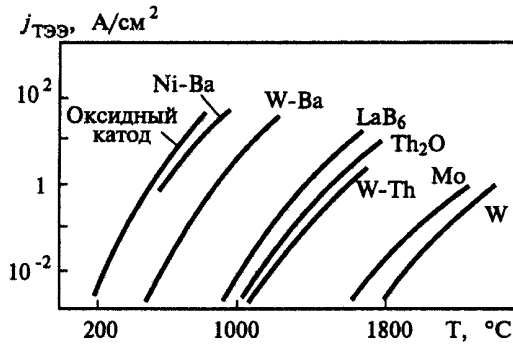


Рис. 8.2.12. Характеристики термоэмиссионных катодов

атомов металла (рис. 8.2.13, б) — оксиды становятся полупроводниками *n*-типа с высокой эмиссионной способностью. Причиной большой эффективности оксидного катода при относительно невысоких температурах (до 900..1300 К) и работе в вакууме или неокислительной среде может быть образование очень малого или даже отрицательного электронного сродства $\chi_{эф} < 0$ (например, для $BaSrO_2$ — на поверхности зерен SrO при их активировании адсорбированными атомами Ba), так что токи ограничиваются электросопротивлением оксидного слоя. В активированном Ba(O)-катоде в области низких температур энергия активации проводимости равна примерно 0,1 эВ, а в области высоких температур эта энергия составляет около 1 эВ. В полупроводниках с $\Delta\mathcal{E}_g > 1$ эВ основным механизмом термического возбуждения электронов и дырок является механизм, связанный с промежуточным переходом на дефекты, в том числе поверхностные состояния. Это согласуется со схемой на рис. 8.2.10. Здесь низкотемпературная проводимость связана с поверхностными состояниями (атомы Ba на зернах SrO), а высокотемпературная — с термоэлектронной эмиссией через вакуум пор (при $T = 1000$ К оксидный катод может обеспечить $j_{ТЭЭ} \approx 25$ А/см²).

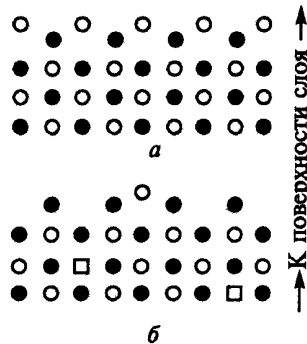


Рис. 8.2.13. Состав поверхностного слоя оксида щелочно-земельного металла: а — стехиометрического состава; б — прокаленного в вакууме; О — кислород; • — щелочно-земельный металл; □ — вакантные узлы на месте ионов кислорода

Большая пористость таких катодов (20..80%) вызывает также эффект возрастания эффективной эмитирующей площади катода при «провисании» внешнего тянущего поля в поры, что может быть одной из причин аномального эффекта Шоттки, характерного для катода с неоднородной поверхностью. Причиной наблюдаемого при импульсном режиме работы эффекта резкого возрастания $j_{ТЭЭ}$ может быть вторичная электронная эмиссия в порах катода, возникающая вследствие ускорения сильным полем термоэлектронов до энергии $\mathcal{E}_p > \mathcal{E}_p^1$, где \mathcal{E}_p^1 — первая критическая энергия (см. разд. 8.5).

Для оксидных катодов распределение эмитированных электронов по энергиям не соответствует максвелловскому спектру $N(\mathcal{E})$ с температурой, равной температуре металлической подложки катода, — температура электронного газа T_e на несколько сотен градусов превышает температуру подложки. Характерное для оксидного катода явление искрения обусловлено перегревом оксидного покрытия джоулевой теплотой отбираемого термотока. Оно приводит к носящему взрывной характер тепловому пробою покрытия и позволяет достичь токов насыщения на ВАХ для хорошо активированных оксидных катодов. В режиме коротких (микросекундных) импульсов при достаточно высоких значениях анодного напряжения плотности токов, отбираемых с оксидного катода, достигают 200 А/см^2 .

Долговечность работы катода в значительной степени зависит от испаряемости компонентов оксидов (табл. 8.2.1), а при больших плотностях тока — от наличия искрения (микровзрывов оксидной пленки, связанных с омическим перегревом в наименее проводящих компонентах покрытия, обычно прилегающих к металлу и образованных соединениями с участием примесей).

Таблица 8.2.1

Температурная зависимость давления p пара оксидов щелочно-земельных металлов

Оксид	$\lg p$	Теплота испарения, кДж/моль	Интервал температур, К
CaO	$-27400T^{-1} + 12,25$	523,3	1600—1750
SrO	$-23400T^{-1} + 10,62$	448	1400—1650
BaO	$-20000T^{-1} + 11,72$	383,5	1100—1500

Чистометаллические термокатоды

Из чистых металлов в качестве материалов для ТЭЭ катодов при работе на высокой рабочей температуре в относительно неактивной среде (водород, азот, инертные газы) применяют в основном тугоплавкие W, Ta, Mo, Re, несмотря на относительно большую ϕ : они обладают малой

испаряемостью (рис. 8.2.14), а в условиях высоких температур ($T \approx 3...4$ кК) процессы термического испарения часто являются определяющими в эрозии катодов. Испарившийся металл, ионизуясь в прикатодной зоне (часто до 100%), может возвращаться на катод под действием электрического поля, поэтому испарившиеся в пятне атомы часто не распространяются в глубь разряда, а локализуются в тонком слое вблизи поверхности катода, и износ электрода непосредственно под пятном дуги может быть очень мал. Наличие легкокипящих примесей в материале катода приводит к их испарению в зоне высоких температур и кипению металла, причем газовая фаза увлекает за собой капли основного материала, что резко увеличивает эрозию катода.

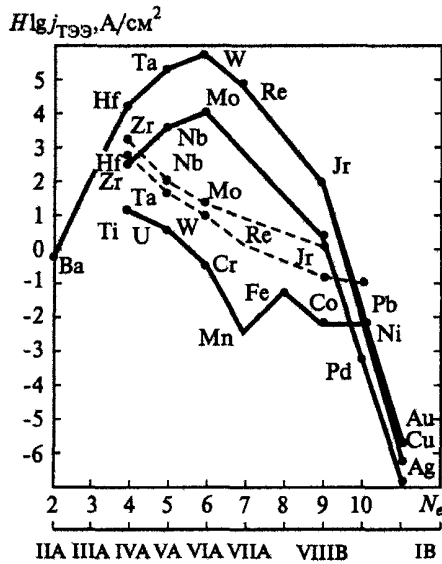
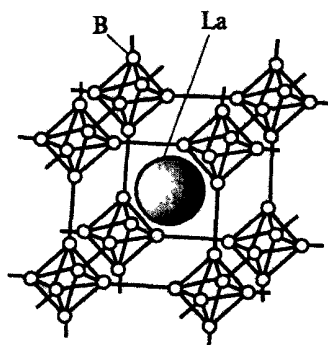


Рис. 8.2.14. Плотность тока эмиссии при $0,9T_{пл}$ (сплошные линии) и при 2000 К (штриховые линии) для некоторых металлов

Ресурс службы металлических катодов при наличии в среде паров воды определяется не только скоростью испарения эмитирующего вещества, но и скоростью протекания так называемого водяного цикла: диссоциация $H_2O \rightarrow 2H + O$, окисление металла, испарение оксида, конденсация его на холодных поверхностях, восстановление металла в водороде.

Гексаборид лантана

В качестве стабильных источников ТЭЭ, работающих в жестких условиях (сильная ионная бомбардировка, высокие электрические поля и т.д.), применяют катоды из имеющего свойства металла соединения — LaB_6 (температура плавления $T_m = 2473$ К) (рис. 8.2.15).

Рис. 8.2.15. Кристаллическая структура LaB_6

По своим характерным особенностям: отсутствию процесса активирования, устойчивости к ионной бомбардировке и воздействию химически активных компонентов остаточных газов и т.д. — катоды LaB_6 сходны с чисто металлическими катодами. В то же время структуру поверхности кристалла LaB_6 можно представить как монослойную пленку лантана на поверхности кристалла. Энергия связи La на поверхности LaB_6 высока ($\approx 7,1$ эВ), что обеспечивает устойчивость пленки La при высоких температурах. При высоких температурах LaB_6 образует относительно легкоплавкие эвтектики со многими тугоплавкими металлами (кроме графита).

Возобновляемые катоды в среде углеродосодержащих газов

В $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$, $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ и т.д. в ряде режимов наблюдается не уменьшение, а увеличение массы катода: на поверхности катода образуется слой графита. Для обеспечения баланса атомов в условиях интенсивного испарения используют охлаждение. Теоретически ресурс таких катодов неограничен.

Пленочные катоды

Как отмечалось выше, адсорбция монослоев щелочных и щелочно-земельных металлов существенно снижает ϕ , т.е. на несколько порядков увеличивает $j_{\text{TЭЭ}}$. Используют пары W—Cs, W—Ba, W—Th; покрытие Cs получают созданием насыщенных паров в вакуумном объеме, а Ba и Th — термодиффузией примеси из объема W на поверхность.

Термохимические катоды

Для работы в окислительных и восстановительных средах (воздух, кислород, углекислый газ, метан, водяной пар и т.д.) используют катоды на основе металлов (Zr, Hf, Nb, Ti, Ta, Th, ...), которые при взаимодей-

ствии с плазмообразующими газами дают плотные пленки соединений, защищающие металл от разрушения. Термохимические катоды (ТХК) обладают высокими эмиссионными свойствами и термической устойчивостью (оксиды, нитриды, карбиды) — табл. 8.2.2. Однако существенно меньшая теплопроводность Zr и Hf в сравнении с W и ряд других негативных свойств ограничивают оптимальные токи на уровне 100...300 А.

Таблица 8.2.2

Некоторые свойства электродных материалов ТХК

Параметры	Zr	Hf	ZrN	HfN	Zr ₂ O	Hf ₂ O	ZrC	HfC
T_m , кК	2,07— —2,12	2,4—2,5	3,24— —3,58	3,25— —3,58	2,85— —3,17	3,08— —3,3	3,9	4,16
$T_{кип}$, кК	3,85— —3,97	5,7	—	—	4,57— —5,1	5,7	—	—
λ , $\frac{Вт}{(м \cdot К)}$	10	22	10	10	1,93	1,6	20,5	—
$\sigma^{-1} \times 10^{-8}$, Ом · м	40—45	32—37	21	33	10^4	$6 \cdot 10^4$	63	109
ϕ , эВ	3,7—4	3,2—3,9	3,8—5,8	3,8—5,8	3,8—4	3,2—3,5	3,2—3,5	3,2—4
$\alpha \times 10^{-6}$, 1/К	9,4	6,8	8,6	7,4	20	9,4	7	7
ρ , г/см ³	6,45	13,3	7,35	13,84	5,56	9,68	6,7	12

Полые катоды

Отличительной особенностью их является форма эмиттера. Эмиссия происходит с внутренней поверхности полости; одно из преимуществ полых катодов — уменьшение скорости уноса массы из-за переконденсации.

■ Термоэлектронная эмиссия объясняется наличием высокоэнергетичного «хвоста» в равновесной функции распределения электронов.

На термоэмиссионный ток существенно влияют даже относительно небольшие изменения работы выхода, которая чувствительна к чистоте и состоянию поверхности.

Тянущее электрическое поле увеличивает термоэмиссионный ток, особенно на пятнистых поверхностях.

В полупроводниках с донорной примесью и отрицательным электронным сродством (оксиды металлов) термоэмиссионные токи уже при температурах порядка 500...700°С достигают высоких значений.

8.3. Полевая (автоэлектронная) эмиссия

Рассмотрены полевая эмиссия из металлов и полупроводников, влияние полевой и термоавтоэмиссии на тепловой баланс катода. Описаны особенности взрывной эмиссии электронов.

Электрическое поле создает область пониженного потенциала, непосредственно прилегающую к поверхности, причем потенциальная ступенька на границе эмиттера со средой трансформируется в достаточно узкий барьер, через который возможно туннелирование электронов с уровнем вблизи \mathcal{E}_F (рис. 8.3.1). Вероятность туннелирования электрона при этом может быть весьма малой, однако плотности тока полевой эмиссии (ПЭ) здесь обеспечиваются большим числом электронов в приповерхностном поле.

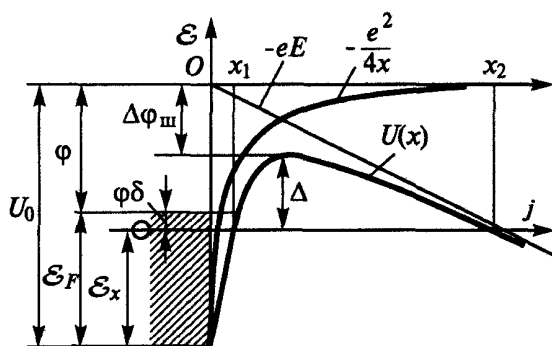


Рис. 8.3.1. Потенциальная диаграмма при полевой эмиссии металла в модели Зоммерфельда

Для определения плотности тока ПЭ в рамках модели Зоммерфельда необходимо в формулу (8.1.2) подставить выражение для потока электронов $dv_x/d\mathcal{E}_x$ (8.1.7), определить выражение для прозрачности потенциального барьера $D(\mathcal{E}_x)$ и проинтегрировать по \mathcal{E}_x . Как было показано в разд. 1.2, при $D \ll 1$

$$D \approx \exp \left[- (2\sqrt{2}m_e/\hbar) \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{\Delta(x)} dx \right], \quad \Delta(x) = U(x) - (U_0 - \mathcal{E}_x), \quad (8.3.1)$$

где $U(x)$ — потенциальная энергия; \mathcal{E}_x — кинетическая энергия движения в направлении нормали; интегрирование ведут по области, для которой $\mathcal{E}_x \geq U(x)$, т.е. $U(x_1) = U(x_2) = \mathcal{E}_x$. Потенциальный рельеф у поверхности металла определяется силами зеркального изображения (см. разд. 1.7), соответствующий потенциал $U_{z.и} = -e^2/(4x)$. Потенциал сил, действующих со стороны тянущего поля E , $\Delta U_E = -eE_x$, т.е. результирующий потенциальный рельеф $U(x) = -e^2/(4x) - eE_x$. Подставив $U(x)$ в (8.3.1), получают

$$D(\mathcal{E}_x) \approx \exp\left(-2\sqrt{2m_e/\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{U_0 - e^2/(4x) - eEx - \mathcal{E}_x} dx\right).$$

Интегрирование приводит к следующему выражению:

$$D(\mathcal{E}_x) \approx \exp\{-[8\pi\sqrt{2m_e}/(3he)][(U_0 - \mathcal{E}_x)^{3/2}/E]\Theta(\xi)\}, \quad (8.3.2)$$

где $\Theta(\xi)$ — функция Нордгейма, (рис. 8.3.2, табл. 8.3.1), выражающаяся через эллиптические интегралы. Если ξ заметно отличается от нуля и от единицы, ее считают близкой к параболе $\Theta(\xi) \approx 0,955...1,03\xi^2$.

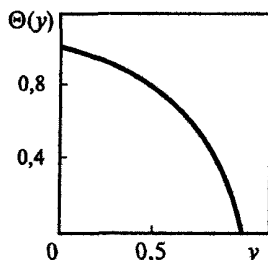


Рис. 8.3.2. Функция Нордгейма

Таблица 8.3.1

Функция Нордгейма $\Theta(y)$

y	$\Theta(y)$	y	$\Theta(y)$
0	1,0000	0,6	0,5768
0,1	0,9817	0,7	0,4504
0,2	0,9370	0,8	0,3117
0,3	0,8718	0,9	0,1613
0,4	0,7888	1	0
0,5	0,6900		

Аргумент $\xi = \Delta\phi_{\text{ш}}/(U_0 - \mathcal{E}_x) = e\sqrt{eE}/(U_0 - \mathcal{E}_x)$ — отношение снижения ϕ из-за эффекта Шоттки $\Delta\phi_{\text{ш}}$ (см. разд.8.1) к ϕ для электрона с данной \mathcal{E}_x .

Для описания ПЭ в рамках модели Зоммерфельда с учетом влияния температуры в (8.1.2) нужно подставить (8.1.7) и (8.3.2):

$$j_{\text{ПЭ}} = e \int \exp\{-[8\pi\sqrt{2m_e}/(3he)][(U_0 - \mathcal{E}_x)^{3/2}/E]\Theta(\xi)\}(4\pi m/h^3) \times \\ \times k_B T \ln\{1 + \exp[-(\mathcal{E}_x - \mathcal{E}_F)/(k_B T)]\} d\mathcal{E}_x. \quad (8.3.3)$$

При полевой эмиссии $\mathcal{E}_x < \mathcal{E}_F$ (см. рис. 8.2.1), т.е. можно использовать предельное выражение (8.1.8) и пренебречь наличием высокоэнергети-

чного «хвоста» спектра электронов с $\mathcal{E}_x > \mathcal{E}_F$. Отсюда с учетом сильной зависимости $D = D(\mathcal{E}_x)$ следует, что основной вклад в полевой эмиссионный ток вносят электроны с $\mathcal{E}_x \leq \mathcal{E}_F$, т.е. $\delta = (\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_x)/\varphi \ll 1$.

Записав (8.3.3) с учетом этих двух замечаний и разложив подынтегральное выражение по степеням $\delta \ll 1$, получают формулу Фаулера — Нордгейма для тока ПЭ:

$$j_{\text{ПЭ}} = B_0 (E^2/\varphi) \exp[-\varphi^{3/2} \Theta(\Delta\varphi_{\text{ш}}/\varphi)/(E/E_0)], \quad (8.3.4)$$

где $B_0 = e^2/(8\pi h)$; $E_0 = [8\pi/(3he)]\sqrt{2m_e}$, или (при параболической аппроксимации $\Theta = \Theta(\xi)$)

$$j_{\text{ПЭ}} = 1,4 \cdot 10^{-6} (E^2/\varphi) \cdot 10^\mu, \\ \mu = 4,39/\sqrt{\varphi} - 2,82 \cdot 10^7 (\varphi^{3/2}/E),$$

где φ — в эВ, E — в В/см, $j_{\text{ПЭ}}$ — в А/см². При $E = 6 \cdot 10^7$ В/см и $\varphi = 4,5$ эВ ток ПЭ может достигать 10^7 А/см². Из (8.3.4) следует, что зависимость $j_{\text{ПЭ}}$ от E в координатах $\ln j_{\text{ПЭ}} - E^{-1}$ изображается прямой линией. Небольшое отклонение этой зависимости от линейной в области больших полей (рис. 8.3.3) объясняется влиянием объемного заряда эмитированных электронов: плотный отрицательный объемный заряд уменьшает электрические поля у поверхности эмиттера и, следовательно, обуславливает более слабую зависимость ПЭ от приложенной разности потенциалов U .

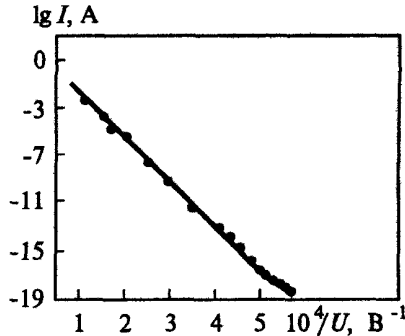


Рис. 8.3.3. Полевой эмиссионный ток

Для идеальной поверхности отклонения от закона Фаулера — Нордгейма вызываются также следующими причинами: во-первых, отклонением $g = g(\mathcal{E}, p_{\parallel})$ от плотности состояний для свободных электронов, особенно в том случае, когда $g \approx 0$ при $p_{\parallel} = 0$; это дает эффективное увеличение φ , как и в ТЭЭ, что сказывается на ширине и высоте потенциального барьера и затрудняет туннелирование. Во-вторых, возможно по-

явление зависимости $B = B(E)$ из-за резкого изменения $g = g(\mathcal{E})$: ширина спектра эмитируемых электронов составляет $\Gamma \cong E/(8\phi)^{1/2*}$, так что при вариации поля изменяется средняя плотность состояний, т.е. значение B . В-третьих, существенную роль играет отличие пси-функций электронов металла от пси-функций свободных электронов. В-четвертых, при больших токах возможны также коллективные эффекты, например, связанные с тем, что туннелирующие электроны с энергией $\mathcal{E}_{e0} < \mathcal{E}_F$ оставляют в металле «дырки», при рекомбинации которых с электронами, имеющими $\mathcal{E} > \mathcal{E}_{e0}$, энергетически возможно образование вторичных электронов с $\mathcal{E} > \mathcal{E}_F$. Эти «горячие» электроны, туннелируя через барьер со значительно большей вероятностью, создают высокоэнергетичный «хвост» в распределении эмитированных электронов.

На реальных поверхностях имеются примеси и микронеровности, вызывающие локальные неоднородности поля, от которых сильно зависит ток ПЭ.

Влияние температуры на полевую эмиссию

При $T > 0$ происходит «размытие» распределения Ферми, и электроны из высокоэнергетичного «хвоста» имеют большую вероятность туннелирования и потому вносят заметный вклад в эмиссионный ток (термоавтоэлектронная эмиссия). В том случае, если характерная ширина температурного «расплывания» распределения электронов меньше ширины Γ полосы спектра, дающей основную часть эмитируемых электронов, т.е.

$$k_B T / \Gamma = 2k_B T \sqrt{2m\phi} / (eE\hbar) < 1,$$

вычисление, аналогичное приведенному выше, но без замены (8.1.7) на (8.1.8) дает температурную зависимость плотности тока в виде

$$j_{\text{ТАЭЭ}} = j_{\text{ПЭ}} (\pi k_B T / \Gamma) / [\sin(\pi k_B T / \Gamma)]. \quad (8.3.5)$$

При $j = 10^6$ А/см² в случае $\phi = 4,5$ эВ увеличение $j_{\text{ПЭ}}$ составляет 10 % при 661 К, а в случае $\phi = 2,0$ — при 278 К. Критерий справедливости (8.3.5) выражается как $k_B T / \Gamma < 1$, что допускает, например, значения $j(T)/j(0) \leq 10$. При малых T , разлагая $\sin(\pi k_B T / \Gamma)$ в ряд, из (8.3.5) можно получить

$$j(T)/j(0) \approx 1 + (1/6)(\pi k_B T / \Gamma)^2 \approx 1 + 1,40 \cdot 10^8 (\phi/E^2) T^2,$$

где ϕ — в эВ, E — в В/см, T — в К.

При $k_B T / \Gamma > 1$ к собственно полевому току, обусловленному туннельным механизмом, добавляется ток термоэлектронной эмиссии, схема вычислений остается той же, хотя такого компактного выражения получить не удастся. Соответствующие зависимости $j = j(E, \phi, T)$ показаны на

рис. 8.3.4. В пределе $k_B T / \Gamma \gg 1$ имеется термоэмиссия с учетом эффекта Шоттки. В общем случае следует рассматривать все указанные вклады (рис. 8.3.5).

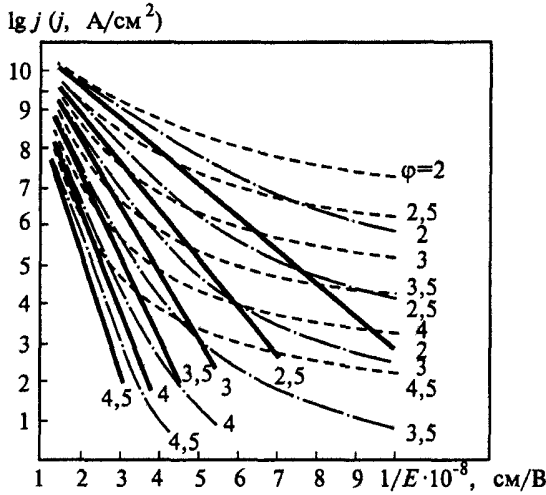


Рис. 8.3.4. Термоавтоэмиссионный ток: сплошные линии — $T = 0$, штрихпунктирные — $0,129$ эВ, штриховые — $0,215$ эВ

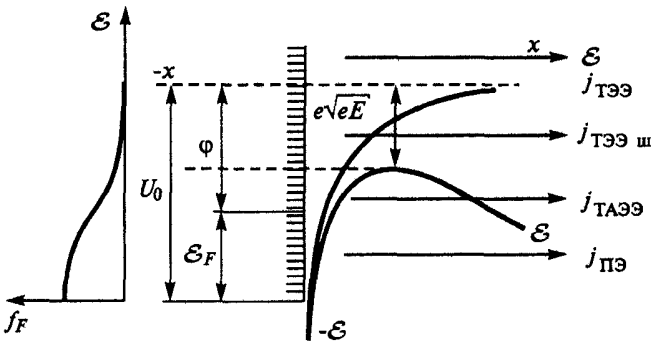


Рис. 8.3.5. Потенциальная диаграмма при полевой и термоэмиссии из металла

Если поверхность металла покрыта пленкой адсорбата (рис. 8.3.6), то электроны туннелируют сквозь слой адатомов, который представляет собой потенциальную яму с набором собственных дискретных уровней, что приводит к появлению в энергетическом спектре ПЭ резонансных пиков, соответствующих увеличению вероятности выхода тех электронов металлической подложки, энергии которых совпадают с энергиями свободных уровней в атомной потенциальной яме (например, при адсорбции Cs на W спектр эмитированных электронов имеет полуширину $0,05$ эВ).

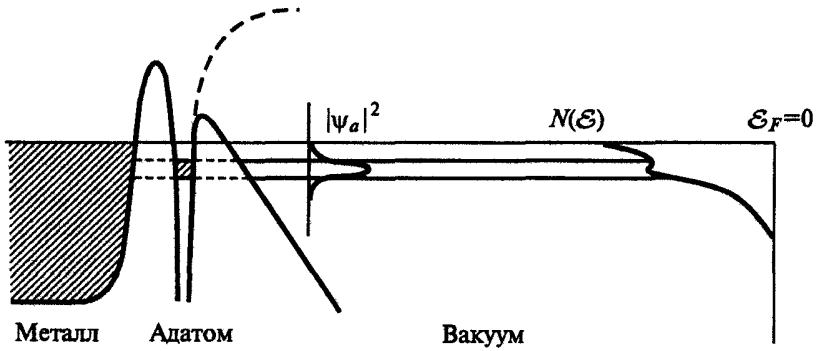


Рис. 8.3.6. Схематическое изображение энергетического спектра полевых электронов, эмитируемых металлом, покрытым адсорбированными частицами

Полевая эмиссия из полупроводников

Внешнее электрическое поле проникает в глубь полупроводника на расстояния, определяемые радиусом Дебая $r_D = [2\epsilon\epsilon_0 k_B T / (e^2 n_e)]^{1/2}$, что приводит к изгибу зон у поверхности (рис. 8.3.7). В результате зона проводимости приближается к ϵ_F , заселенность ее растет, и к току ПЭ j_v из валентной зоны (в которой электронов много, но велик потенциальный барьер) добавляется эмиссия из зоны проводимости j_c . В дебаевском приповерхностном слое полупроводника образуется избыточный отрицательный заряд, компенсирующий внешнее поле. При относительно небольших токах, когда поток эмитированных электронов составляет малую долю потока, подходящего к поверхности и отражающегося от потенциального барьера, применимо приближение нулевого тока (отбор тока не меняет равновесного состояния электронного газа).

Степень вырождения электронного газа вблизи поверхности характеризуется энергетическим интервалом θ_S между дном зоны проводимости на поверхности и уровнем Ферми ϵ_F (см. рис. 8.3.7).

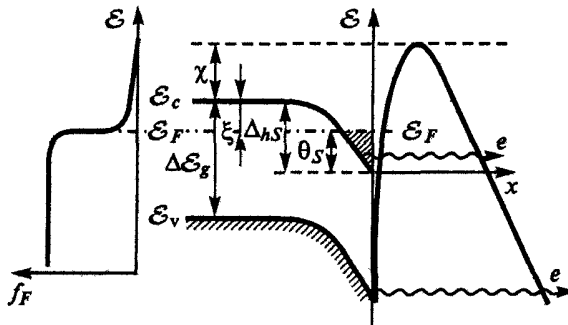


Рис. 8.3.7. Потенциальная диаграмма при ПЭ из полупроводников при отсутствии насыщения

Если уровень Ферми на поверхности попадает внутрь зоны проводимости, так что $\theta_S > \mathcal{E}_c$, то полупроводник вырожденный. Если же $\theta_S + 2k_B T < \mathcal{E}_c$, то электронный газ не вырожден, тогда для свободных электронов справедливо распределение Больцмана. Нахождение θ_S сводится к решению уравнения Пуассона с заданными граничными условиями, значение $\theta_S(\mathcal{E})$ определяет $f(\mathcal{E})$ в интеграле для плотности тока эмиссии (см. разд. 8.1).

Фактически прозрачность барьера D зависит лишь от нормальной к поверхности составляющей импульса p_x и определяется формулой (8.3.2), в которой следует домножить аргумент функции Нордгейма $\Theta(\xi)$ на фактор

$$v = [(\epsilon - 1)/(\epsilon + 1)]^{1/2},$$

где ϵ — статическая диэлектрическая постоянная полупроводника. Подынтегральное выражение в (8.1.4) имеет резкий максимум, расположенный в окрестности $\mathcal{E} = \mathcal{E}_F$ при $\theta_S > \mathcal{E}_c$ или у дна зоны проводимости при $\theta_S < \mathcal{E}_c$. В окрестности этого максимума подынтегральная функция разлагается в ряд Тейлора и почленно интегрируется. Результаты можно суммировать следующим образом:

1. При $\theta_S > 0$

$$j_c = A_0 T^2 \exp[-\omega^{1/2} \varphi^{3/2} \Theta(\xi)/\psi^2] [\exp(-C_1 \theta_S)/(C_1 k_B T)^2] \times \\ \times \frac{\pi C_1 k_B T}{\sin(\pi C_1 k_B T)} (1 + C_1 \theta_S) - (C_1 k_B T)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n \exp[-n\theta_S/(k_B T)]}{n(n + C_1 k_B T)},$$

где $C_1 = 3/2 \omega^{1/2} \varphi^{1/2} t(\psi/\varphi)/\psi^2$; $\omega = 96,73v^4$ [эВ]; $\psi = 3,79 \cdot 10^{-4} v E^{1/2}$ [эВ]; $t(\xi) = \Theta(\xi) - 2/3\xi(d\Theta/d\xi)$. Здесь $\Theta(\xi)$ — табулированная функция Нордгейма от аргумента $\xi = \psi/\varphi = eV E^{1/2}/\varphi$. Функция $t(\xi)$ плавно изменяется в пределах от 1 до 1,1107 при изменении ξ от нуля до единицы. Область применимости последнего выражения ограничена вариацией E в пределах $2,6 \cdot 10^6 \varphi^{1/2} T/300 < E < 6,95 \cdot 10^6 (\varphi/v)^2$, где E — в В/см; φ — в эВ. Температура T в этом выражении не должна превосходить

$$T^* = \varphi k_B^{-1} [3/2 (\omega/\varphi)^{1/2} + 2\sqrt{3}((\omega/\varphi)^{1/4}) + (4\sqrt{2}/\pi + 3/2)]^{-1} \quad (8.3.6)$$

(для $\varphi = 4,5$ эВ и $v = 1$ $T^* = 2900$ К).

2. Если $\theta_S < 0$, условием чего служит соотношение $E < E_{кр} = 2,6 \cdot 10^6 \varphi^{1/2} T/300$ (φ — в эВ, T — в К, E — в В/см), то плотность тока

$$j_c = A_0 T^2 \exp[-b_0 + \theta_S/(k_B T)] H[(c_0 k_B T, \theta_S/(k_B T)], \quad (8.3.7)$$

где $b_0 = \omega^{1/2} \chi^{3/2} \Theta(\psi/\chi)/\psi^2$; $c_0 = 3/2 \omega^{1/2} \varphi^{1/2} t(\psi/\chi)/\psi^2$; ω и ψ определены выше. Вид безразмерной функции $H(c_0 k_B T, \theta_S/k_B T)$ показан на

рис. 8.3.8. Пределы применимости выражения (8.3.7) по E получают из (8.3.4) при замене ϕ на χ .

По той же схеме вычисляют и ток из валентной зоны j_v (с учетом поправки на эффективную массу):

$$j_v = A_0 T^2 (c_v k_B T)^{-2} \exp(-b_v) [1 - \gamma_p^{-1} + R(c_v k_B T)],$$

где

$$R(c_v k_B T) = (c_v k_B T)^2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n / n [\gamma_p / (n + \gamma_p c_v k_B T) - 1 / (n + c_v k_B T)] \exp[-n(\theta_S + \Delta \mathcal{E}_g) / (k_B T)];$$

b_v и c_v совпадают с b_0 и c_0 из (8.3.7), если в последних заменить χ на $\chi + \Delta \mathcal{E}_g$; $\gamma_p = 1 + m_h^* / m_e^*$; m_h^* — эффективная масса дырки.

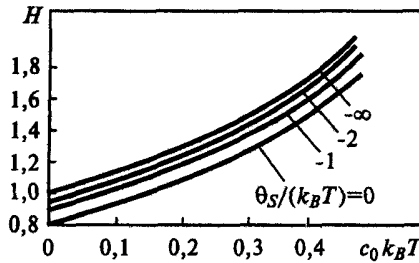


Рис. 8.3.8. Функция H для расчета ПЭ из полупроводников

При $\theta_S + \Delta \mathcal{E}_g > 2k_B T$ дырки в приповерхностной области не вырождены, $R(c_v k_B T) \ll 1$ и вкладом слагаемого R можно пренебречь; j_v в отсутствие вырождения дырок не зависит от температуры ($j_v > j_c$ при $\theta_S \gg k_B T$, например, при наличии поверхностных отрицательно заряженных состояний).

При больших значениях j наступает «насыщение» эмиссионного тока, выражающееся в появлении «плато» на ВАХ (рис. 8.3.9); при этом за счет j уменьшается n_e у поверхности, электрическое поле глубже проникает в эмиттер, и эмиссионный ток ограничивается процессами генерации и транспорта электронов к поверхности. Энергия электронов в объеме полупроводника увеличивается (за счет E) и для «горячих» электронов D может доходить до единицы, особенно в полупроводниках с $\chi \leq 1$ эВ. На участке «плато» полупроводниковый катод может быть хорошо управляемым источником тока, поскольку ток эмиссии здесь определяется не сложными поверхностными, а объемными процессами. При высоких напряжениях $U > U^*$ генерация зарядов интенсифицируется вследствие ударной ионизации свободными электронами, ускоренными электрическим полем и полевой ионизацией электронов на донорных уровнях, в результате происходит резкий рост j , предшествующий тепловому

разрушению полупроводника. Характерные экспериментальные ВАХ полевой эмиссии представлены на рис. 8.3.10.

Если условия эмиссии из зоны проводимости и валентной зоны примерно одинаковы, то спектр эмитированных электронов состоит из двух пиков, расстояние между которыми равно $\Delta\mathcal{E}_g$ (рис. 8.3.11).

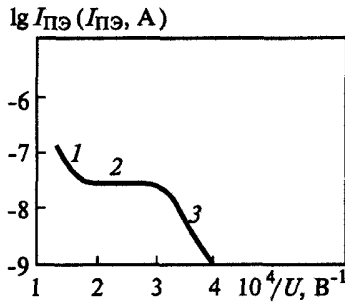


Рис. 8.3.9. Характерная ВАХ ПЭ из полупроводника:
1 — область эмиссии из валентной зоны; 2, 3 — из зоны проводимости

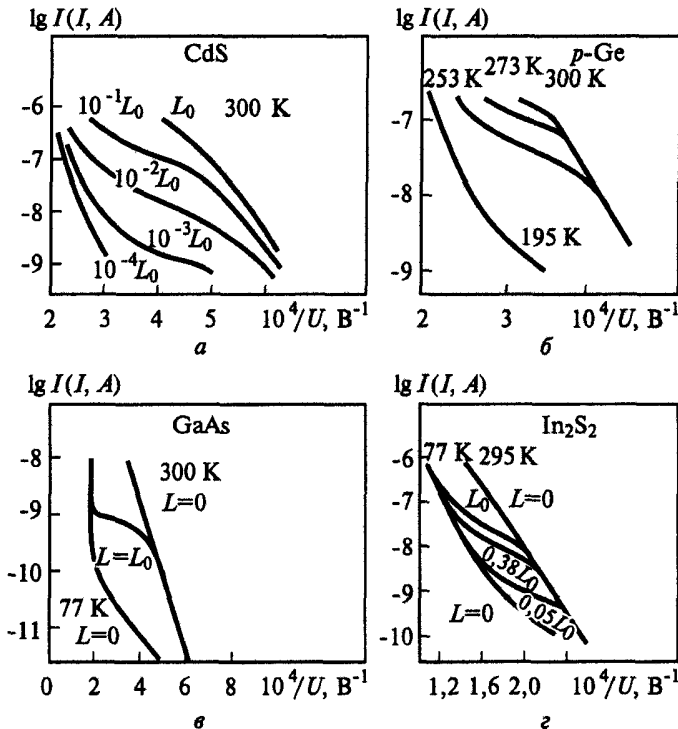


Рис. 8.3.10. Влияние освещения и напряжения на ВАХ полупроводников (L — интенсивность облучения): а — для CdS при $T = 300$ K; б — для p -Ge при $L = 0$; в — для GaAs; г — для In_2S_3

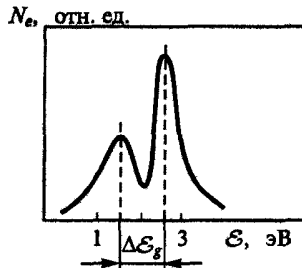


Рис. 8.3.11. Спектр эмитированных электронов для Si *n*-типа

При эмиссии электронов из зоны проводимости уширение спектра с ростом E связано с эмиссией «горячих» электронов, а с ростом T — с увеличением вероятности заселения электронами энергетических состояний, лежащих выше дна зоны проводимости (при отсутствии вырождения) или выше \mathcal{E}_F (наличие вырождения). Уширение энергетических спектров электронов наблюдается лишь при отклонении ВАХ от линейной. При $\Delta\mathcal{E} > \Delta\mathcal{E}_g$ наблюдается резкое возрастание ПЭ, связанное с ударной ионизацией. Наблюдаются также дополнительные пики полевой электронной эмиссии из поверхностных состояний.

Туннелирование электронов практически безынерционно, однако установление диффузионно-дрейфового равновесия при протекании ПЭ в полупроводнике характеризуется конечными временами релаксации, поэтому имеются переходные процессы при импульсной подаче анодного напряжения в областях 2 и 3 ВАХ (см. рис. 8.3.9). В области 1 $j_{ПЭ}$ не зависит от времени, в области 2 — спадает, а в области 3 в течение импульса она возрастает при неизменном напряжении U . В области 2 это объясняется процессами заполнения и опустошения центров захвата электронов в приповерхностном объемном заряде, а также поверхностных состояний (постепенное опустошение этих центров вызывает спад тока). Рост тока в области 3 связан с процессом размножения электронов в сильном внутреннем поле. Гистерезис при выключении и повторном включении поля или освещении эмиттера связан с конечным временем заполнения электронных ловушек (акцепторных состояний). Времена релаксации тока $\tau = 10^{-5} \dots 10^{-3}$ с зависят от их концентрации, T и U .

Изменение температуры эмиттера при полевой и термоэмиссии. Эффект Ноттингема

При высоких значениях $j_{ПЭ}$ меняется тепловой баланс катода (эффект Ноттингема). Причина заключается в том, что электроны, покидающие металл, и электроны, поступающие из объема, имеют различные средние энергии, $\langle \mathcal{E}' \rangle$ и $\langle \mathcal{E}_n \rangle$ соответственно; разница $\langle \mathcal{E}' \rangle - \langle \mathcal{E}_n \rangle$ передается кристаллической решетке, т.е. образуются источники и стоки теп-

лоты; $\langle \mathcal{E}_n \rangle = -\phi$, так как распределение подвижных электронов симметрично относительно уровня Ферми, т.е. мощность потока тепловой энергии, уносимая через единицу поверхности,

$$w = j/e(\langle \mathcal{E}' \rangle + \phi).$$

При ТЭЭ, когда поверхность покидают самые быстрые электроны, $w < 0$, т.е. поверхность охлаждается. При максвелловском распределении эмитированных электронов по энергиям средняя энергия электрона $\langle \mathcal{E}' \rangle = 2k_B T$, мощность поверхностного охлаждения

$$w = -j_{ТЭЭ}/e(2k_B T + \phi)$$

(на охлаждение поверхности накладывается омический нагрев). При ПЭ эмитируют электроны с $\mathcal{E} < \mathcal{E}_F$, $\langle \mathcal{E}' \rangle = -\phi - \Gamma$, мощность нагрева поверхности при автоэмиссии (за счет прихода более высокоэнергетичных электронов из объема металла) составляет

$$w = j_{ПЭ}\Gamma/e.$$

В случае ТАЭЭ при $k_B T/\Gamma < 1$ энергетический спектр плотности тока покидающих поверхность электронов имеет вид

$$P(\mathcal{E}') = j_{ТАЭЭ} \exp[(\mathcal{E}' + \phi)/\Gamma] / \{e\Gamma [1 + \exp[(\mathcal{E}' + \phi)/(k_B T)]]\}$$

(рис. 8.3.12); это выражение симметрично относительно уровня Ферми, $\mathcal{E}_F = -\phi$ при $\Gamma = 2k_B T$, т.е. при температуре $T = T^* [1/(2\phi)^{1/2}]^2$ (температура инверсии) тепловой эффект эмиссии равен нулю.

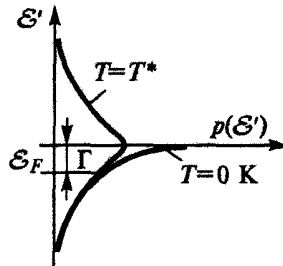


Рис. 8.3.12. Энергетическое распределение эмитированных электронов при ПЭ и ТАЭЭ

Интерполяционная формула, учитывающая поток энергии при ТАЭЭ, имеет вид

$$w = -(j_{ТАЭЭ}/e)\pi k_B T \operatorname{ctg}[\pi T/(2T^*)].$$

При $T < T^*$ преобладает ПЭ-механизм и эмиттер нагревается пропорционально j . С возрастанием T фактор $T \operatorname{ctg}[\pi T/(2T^*)]$ убывает, мощность w также становится меньше; при $T = T^*$ имеем $w = 0$, а при $T > T^*$, когда преобладающей становится ТЭЭ, $w < 0$.

Эффективные полевые эмиттеры

Полевые катоды изготавливают в виде поверхностей с большой кривизной — игл (острий), лезвий, выступов. Для острейного катода в диоде с плоским анодом E слабо зависит от расстояния анод—катод и в очень большой степени от радиуса кривизны r острия. При $r \cong 10^{-6}$ м значение E , требующееся для ПЭ, соответствует $U \sim 10^4$ В (рис. 8.3.13).

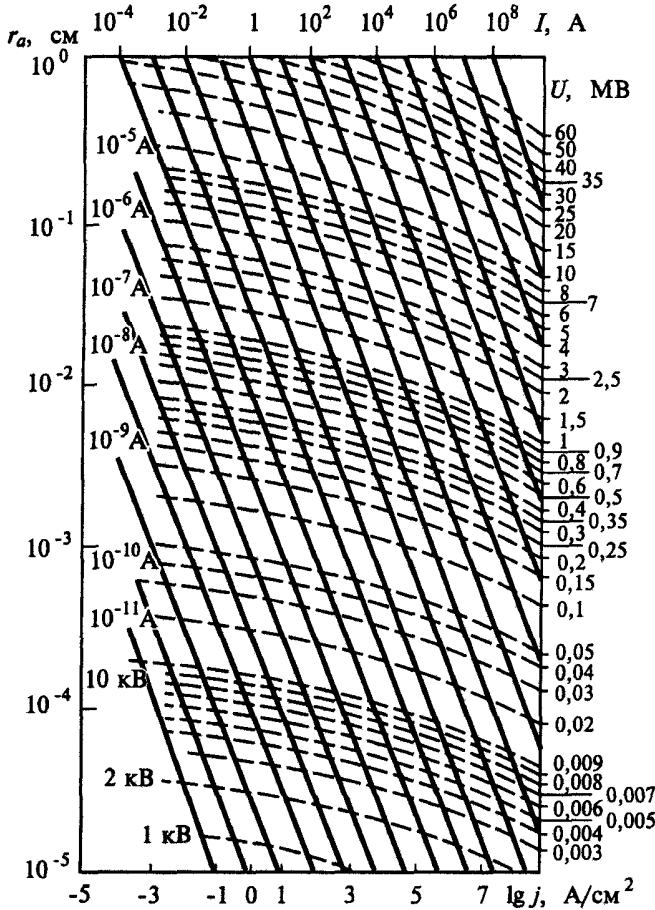


Рис. 8.3.13. Номограмма тока ПЭ и анодного напряжения полевого эмиссионного одноострийного катода с радиусом закругления острия r_a (см) и плотностью тока ПЭ j (А/см²)

Долговечность катода определяется распылением и окислением при высокой температуре. Пленочный катод обеспечивает более стабильный ток полевой электронной эмиссии: у острейного катода увеличение радиуса $r_2 > r_1$ приводит к снижению напряженности поля и, следовательно-

но, к снижению электронного тока (рис. 8.3.14). Ресурс можно обеспечить снижением давления остаточных газов (что снижает скорость распыления) и уменьшением анодного напряжения.

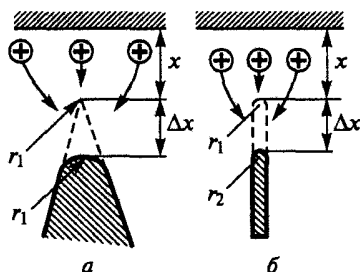


Рис. 8.3.14. Схема разрушения автокатодов ионами остаточных газов: а — острый катод; б — пленочный катод

Преимуществами металлических катодов являются: 1) безынерционность; 2) высокие плотности тока (в импульсе до $10^7 \dots 10^9$ А/см²); 3) малые размеры катода; 4) низкий разброс электронов по энергиям; 5) высокая крутизна ВАХ. Основной недостаток — нестабильность $j_{ПЭ}$, обусловленная адсорбцией остаточных газов и распылением. Максимально достижимое значение плотности тока

$$j_m = \pi e m_e \mathcal{E}_F^2 / h^3.$$

На практике j_m зависит от длительности отбора эмиссионного тока (длительность импульса анодного напряжения) и лежит в пределах $10^7 \dots 10^9$ А/см². Основной причиной, ограничивающей j_m , является тепловое разрушение эмиттера собственным током.

Наиболее распространенным металлом для острых катодов является W (как наиболее тугоплавкий). Применяют также Re (имеющий меньшую сорбционную активность, что увеличивает стабильность ПЭ) и Ta (обладающий пластичностью, т.е. технологичностью, и термостойкостью) (рис. 8.3.15).

Основные особенности ПЭ-полупроводников: 1) $j_{ПЭ}$ значительно меньше, чем при эмиссии из металлов; 2) ВАХ нелинейны, имеют область насыщения; 3) в области насыщения имеются термо- и фоточувствительность (см. рис. 8.3.9).

В стационарном режиме после создания атомарно-чистой поверхности при давлении остаточных газов 10^{-7} Па получены плотности тока $(1 \dots 10) \cdot 10^5$ А/см². Практическое значение полупроводниковых полевых катодов состоит в том, что в режиме насыщения ПЭ они не требуют хороших вакуумных условий ($p \leq 10^{-4}$ Па) и работают стабильно в течение больших интервалов времени (до сотен часов).

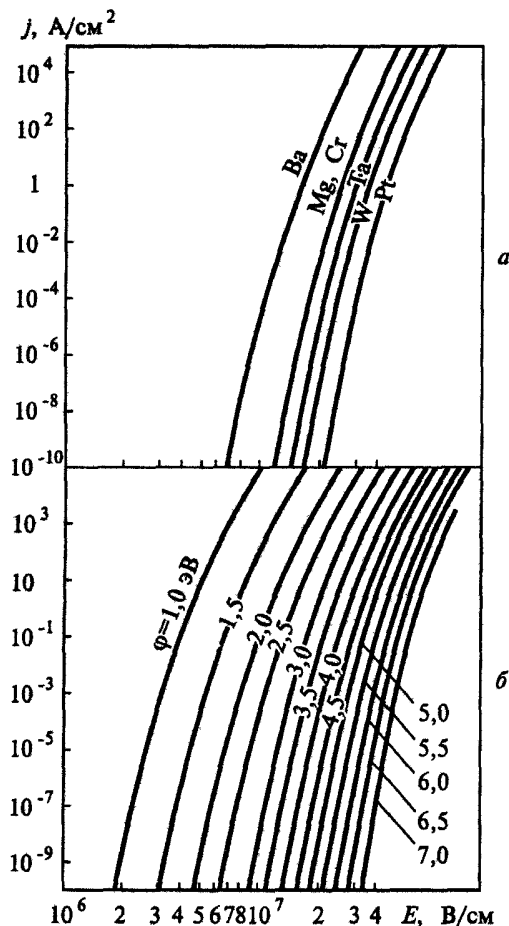


Рис. 8.3.15. Зависимость $j_{\text{ПЭ}}$ от E для некоторых металлов (а) и эмиттеров с различной работой выхода (б)

Взрывная эмиссия электронов

Если анодное напряжение неограниченно возрастает, то полевая электронная эмиссия всегда переходит во взрывную эмиссию, т.е. происходит разрушение острейного эмиттера собственным эмиссионным током, сопровождающееся резким (на 2—3 порядка) возрастанием тока. Интервал времени задержки t_3 между подачей импульса напряжения и взрывом острья зависит от j и E (рис. 8.3.16) и определяется временем нагрева острья под действием омического тепловыделения и эффекта Ноттингема: $t_3 \approx 55\rho C_p / (j^2 \rho^*)$, где ρ — плотность; C_p — теплоемкость металла; ρ^* — коэффициент температурной зависимости электроспро-

тивления (электропроводность $\sigma = 1/(\rho^*T)$; для W, например, $j^2t_3 = 4,5 \cdot 10^9 \text{ A}^2 \cdot \text{с}/\text{см}^4$). Электровзрыв происходит при локальной напряженности поля $E_0 = \beta U/d$, превышающей критическую E^* ; здесь $\beta \approx 30 \dots 300$ — коэффициент усиления электрического поля из-за микронеровностей эмиттера (например, для плоских алюминиевых электродов $\beta = 80 \dots 170$); d — расстояние между катодом и анодом. Значение E^* не зависит от геометрии разрядного промежутка и слабо зависит от материала катода; для W, например, $E^* = (6,5 \pm 1) \cdot 10^7 \text{ В}/\text{см}$; для других материалов E^* находится в диапазоне $(5 \dots 11) \cdot 10^7 \text{ В}/\text{см}$.

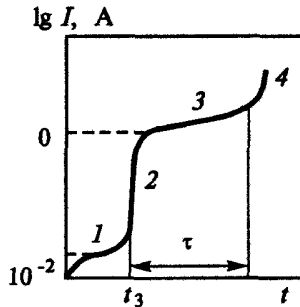


Рис. 8.3.16. Динамика тока взрывной эмиссии

Механизм взрывной эмиссии состоит в следующем: взрыв острейшего эмиттера (или микровыступов на плоском катоде вакуумного промежутка) сопровождается возникновением у поверхности катода плотного плазменного сгустка, который вследствие быстрого разделения в нем зарядов создает у поверхности катода большой положительный объемный заряд, являющийся, в свою очередь, источником дополнительного поля.

Таким образом, возрастание тока на участке 2 на рис. 8.3.16 (при $t > t_3$) связано с ПЭ в поле объемного заряда. Предельная длительность импульса тока взрывной эмиссии τ определяется скоростью разлета плазмы $v_{пл}$ и межэлектродным расстоянием d : $\tau = d/v_{пл}$ (при $v_{пл} \approx (2 \dots 3) \cdot 10^4 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ и d порядка миллиметров величина τ соответствует десятым долям микросекунды). Источником взрывной эмиссии могут быть не только металлические, но и полупроводниковые острия (Ge, Si и др.), а также жидкометаллические катоды. Взрывные катоды обычно конструктивно не отличаются от полевых, они работают при $U \approx 10^4 \dots 10^7 \text{ В}$ и $\tau \approx 10^{-7} \dots 10^{-9} \text{ с}$, обеспечивая $j \approx 10^7 \dots 10^9 \text{ А}/\text{см}^2$ и ток (с одного острия) порядка 10^3 А , причем выход атомов составляет примерно $10^{-8} \text{ кг}/\text{Кл}$, что соответствует приблизительно 10^{-2} атомов на электрон пучка. Микроострия образуются вновь после электровзрыва на соседних участках поверхности, и после первых нескольких импульсов тока эмиссионные характеристики взрывного катода стабилизируются.

- Закон Фаулера — Нордгейма определяет тенденции изменения плотности тока ПЭ из металлов в пределах многих порядков величины по j . Количественно большую неопределенность вносит концентрация поля на трудноконтролируемых микронеоднородностях рельефа поверхности. ПЭ из полупроводников в режиме плато ограничивается скоростью генерации и транспорта тепловых квазисвободных электронов в объеме и относительно слабо зависит от E . Полевая эмиссия сопровождается нагревом, а термоэмиссия — охлаждением поверхности.

8.4. Фотоэлектронная эмиссия

Рассмотрены основные закономерности фотоэлектронной эмиссии металлов, диэлектриков и полупроводников и факторы, влияющие на эмиссионные характеристики в припороговой области частот.

Испускание электронов из твердого тела под действием электромагнитного излучения называют фотоэлектронной эмиссией (ФЭЭ), или внешним фотоэффектом. Основные закономерности в ФЭЭ связаны с тем, что, во-первых, фототок $j_{\text{ФЭЭ}} \sim I^n$, где I — интенсивность излучения; n — число квантов, поглощаемых одним электроном; при малых и умеренных значениях I $n = 1$, тогда указанное выражение переходит в закон Столетова: $j_{\text{ФЭЭ}} \sim I$; во-вторых, максимальная энергия \mathcal{E}_{max} эмитируемых электронов не зависит от интенсивности излучения, $\mathcal{E}_{\text{max}} = h\nu - \phi$ — закон Эйнштейна для ФЭЭ, откуда следует определение длинноволновой (красной) границы фотоэффекта как частоты $\omega_0 = \phi/\hbar$, при которой энергия эмитируемых электронов равна нулю. ФЭЭ возможна лишь при $\omega > \omega_0$.

Об истинном пороге ФЭЭ $h\nu_0$ можно говорить только при $T = 0$. Максимальная энергия \mathcal{E}_{max} эмитируемых электронов \mathcal{E}_{max} для металлов соответствует фотовозбуждению электронов с уровня Ферми: $h\nu_0 = \phi$ (рис. 8.4.1, а). Для полупроводников и диэлектриков порог ФЭЭ связан с возбуждением электронов с верха валентной зоны; $h\nu_0 = \Delta\mathcal{E}_g + \chi$, где $\Delta\mathcal{E}$ ширина запрещенной зоны; χ — сродство к электрону (рис. 8.4.1, б). При наличии примесных уровней (дырочный полупроводник), лежащих в запрещенной зоне, красная граница снижается: $h\nu_0 = \Delta\mathcal{E}_g - \mathcal{E} + \chi$ (рис. 8.4.1, в).

На нее также может оказывать влияние и ФЭЭ с поверхностных состояний полупроводника и обусловленный ими загиб зон вблизи поверхности: $h\nu_0 = \mathcal{E} + \Delta U + \chi$ (рис. 8.4.1, г).

При больших интенсивностях излучения наблюдается отклонение от закона Эйнштейна, связанное с конечной вероятностью поглощения одним электроном нескольких фотонов, — многофотонная (нелинейная) ФЭЭ:

$$(\mathcal{E}_{\text{max}})_n = n\hbar\omega - \phi.$$

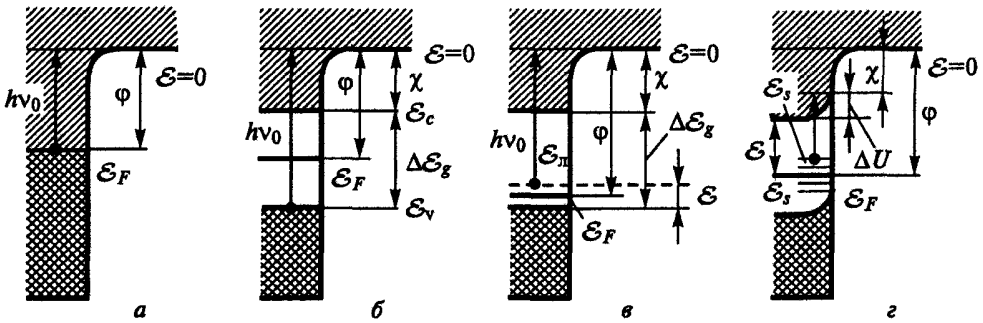


Рис. 8.4.1. Энергетические диаграммы твердого тела с указанием красной границы $h\nu_0$ фотозлектронной эмиссии

При нелинейной ФЭЭ не существует строго определенной красной границы, так как при $(\mathcal{E}_{\max})_n \rightarrow 0$ $\omega_{0n} \rightarrow \phi/n\hbar$; порядок многоквантового фотозффекта n определяется выражением

$$n = \text{Int}[1 + \phi/(\hbar\omega)],$$

где $\text{Int}(x)$ — целая часть числа x .

ФЭЭ является практически безынерционной, при низких интенсивностях излучения временной выход $j(t)$ соответствует временной зависимости светового потока $I(t)$; при многоквантовой ФЭЭ импульс фототока τ_ϕ оказывается короче импульса излучения τ_n вследствие нелинейности люкс-амперной характеристики:

$$\tau_\phi = \tau_n / (n)^{1/2}.$$

Эмиссионные свойства фотокатодов характеризуются квантовым выходом Y (электронов на квант), спектральной чувствительностью S_λ (А/Вт) и интегральной чувствительностью S (А/Вт или А/лм). *Квантовый выход*

$$Y = N_e / N_\phi$$

есть число эмитируемых фотоэлектронов N_e , приходящихся на каждый из падающих на поверхность катода фотонов N_ϕ . *Спектральная чувствительность* S_λ выражается отношением фототока насыщения j и мощности падающего на фотокатод монохроматического излучения. *Интегральная чувствительность* — отношение фототока насыщения к интенсивности потока излучения стандартного источника излучения. Практически важной характеристикой фотокатодов является плотность темнового тока j_T , т.е. плотность тока ТЭЭ при рабочей температуре с не облучаемого светом катода (этот ток является источником шума при измерении слабых световых потоков).

Для количественного исследования ФЭЭ необходимо знать не только

число падающих на эмиттер квантов, но и число отраженных от эмиттера или прошедших через него (в случае полупрозрачных фотокатодов), т.е. практически важна для этих целей величина, выражающая отношение числа испущенных электронов к числу квантов, поглощенных в слое фотокатода, из которого возможен выход электронов. Глубина выхода электронов из металлов составляет несколько атомных слоев.

Энергетический спектр $N(\mathcal{E})$ фотоэлектронов, эмитированных из металла в видимой и ближней ультрафиолетовой областях, имеет вид кривой с максимумом и в припороговой области ($\omega \approx \omega_0$) слабо изменяется от металла к металлу. Энергии \mathcal{E} электронов занимают область от нуля до \mathcal{E}_{\max} , определяемого из эйнштейновского соотношения. Если частота света ν превышает некоторое характерное для каждого металла значение $\nu = \nu^*$, то вид спектра заметно изменяется, что может быть объяснено включением нового канала неупругих потерь энергии фотоэлектронами при их выходе из эмиттера. Таким каналом может являться, например, возбуждение плазменных колебаний электронов проводимости.

При больших интенсивностях светового потока, которые можно получить с помощью лазера, наблюдается *нелинейная ФЭЭ*. Для наносекундных импульсов света область регистрации многофотонной эмиссии из металлов ограничена сверху интенсивностями примерно $2 \dots 5$ мВт/см². При больших интенсивностях заметный вклад в измеряемый ток дает ТЭЭ, возникающая при нагреве катода. Переход к пикосекундным импульсам позволяет наблюдать нелинейную фотоэлектронную эмиссию для $n = 2 \dots 5$ при лазерной интенсивности примерно 1 Вт/см².

Особенностью пикосекундного диапазона длительностей импульсов является возможность эмиссии «горячих» электронов. В таком режиме облучения при достаточно большой интенсивности света электронный газ не успевает обмениваться энергией с решеткой и из-за малой теплоемкости нагревается практически безынерционно, что затрудняет наблюдение нелинейной ФЭЭ отдельно от эмиссии «горячих» электронов. Напряженность E поля световой волны может оказаться столь большой ($\geq 10^9$ В/м), что вырывание электронов из металла будет происходить вследствие их туннелирования сквозь потенциальный барьер за время, меньшее периода поля. В этом случае зависимость тока от напряжения получается такой же, как для тока полевой эмиссии в постоянном поле. Таким образом, при высоких интенсивностях света можно наблюдать переход от нелинейной ФЭЭ к эмиссии «горячих» электронов или ТЭЭ, а также к ПЭ. Возможно также, что механизм ФЭЭ при таких интенсивностях является двухстадийным, например, при поглощении света в металле могут возбуждаться поверхностные плазмоны $\hbar\omega_{ps}$, распад которых приводит к появлению эмиссионного тока (плазменная фотоэлектронная эмиссия).

Фотоэлектронная эмиссия металлов

При описании взаимодействия излучения с металлами (см. разд. 6.3) выделяют три характерных интервала частот ω : 1) $\omega < \tau^{-1}$ ($\tau \sim 10^{-13}$ с — время релаксации возбужденных состояний в зоне проводимости) — дальний ИК- и СВЧ-диапазоны, фототоки малы, здесь коэффициент отражения $R \approx 1$; 2) $\tau^{-1} < \omega < \omega_{pl}$ (ближний ИК-, видимый и УФ-); 3) $\omega > \omega_{ps}$ (ВУФ), излучение практически не отражается и проникает на значительные расстояния (в единицах a) в глубь металла. При переходе через границу этой области спектра $\omega \equiv \omega_{pl}$ фототок резко возрастает; частоту, соответствующую началу этого роста, иногда называют второй красной границей фотоэффекта. При дальнейшем увеличении ω (до рентгеновского диапазона) излучение в значительной мере поглощается в объеме, и образующиеся высокоэнергетичные электроны не выходят из тела из-за столкновений.

В общем случае фотовозбуждение носит коллективный характер. Например, при $\omega > \omega_{pl}$ возможна ФЭЭ через предварительное возбуждение плазмонов с последующей передачей энергии плазмонов эмитируемому электрону. Даже при поглощении фотона одним электроном из-за его дelokализации по пространству фотовозбуждение чувствительно к состоянию конечного объема тела. Фотоэмиссию определяет приповерхностный слой, толщина которого — это наибольшая из характерных длин: пробега фотона (при объемном фотоэффекте), размера волновой функции фотоэлектрона и (при фотовозбуждении через плазмон) длины пробега плазмона.

Спектр излучения делится на припороговую и внепороговую области. В первой, прилегающей к частоте ω_0 и имеющей ширину от десятых до единиц электронвольт, ФЭЭ определяется электронами, не испытывшими после фотовозбуждения неупругих взаимодействий: отдавшие часть энергии возбужденные электроны не могут покинуть металл. Основную роль играют общие для всех металлов закономерности ФЭЭ, описываемые феноменологической теорией Фаулера. Фотоэмиссия во второй, внепороговой, области частот происходит, в основном, с участием фотоэлектронов, уже претерпевших неупругие рассеяния внутри металла, а также вторичных электронов, получивших достаточную для эмиссии энергию вследствие этих рассеяний. Многочастичные эффекты и межзонные переходы также имеют место при внепороговых энергиях квантов. Таким образом, здесь существенны индивидуальные особенности строения кристаллов различных металлов.

В припороговой области, согласно теории Фаулера, на поверхности происходит одноэлектронное поглощение фотонов (одного или n), вследствие этого электронный газ у поверхности металла состоит из смеси газов: с нормальным распределением по энергиям (распределением Ферми) и возбужденного с распределениями Ферми, сдвинутыми на $\hbar\omega$ (для однофотонного поглощения $n = 1$), на $2\hbar\omega$ ($n = 2$) и т.д. (рис. 8.4.2).

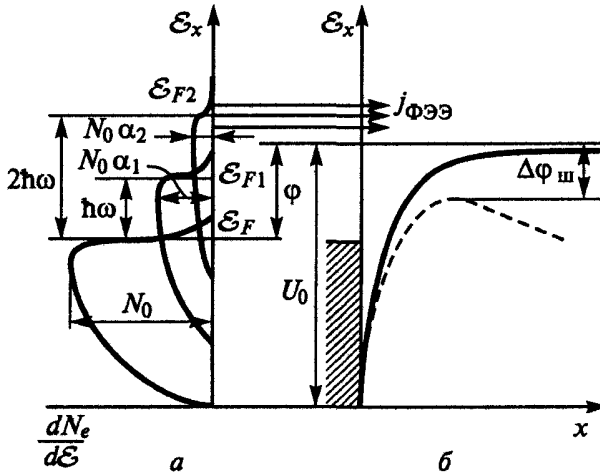


Рис. 8.4.2. Фотоэффект из металлов в модели Зоммерфельда: *a* — распределение по E_x невозмущенных фотовозбужденных электронов; *b* — потенциальный рельеф у поверхности (штриховая линия — при наличии тянущего электростатического поля)

В пространстве импульсов это распределение вытянуто в направлении действия переменного электрического поля электромагнитной волны. Для модели Зоммерфельда и однофотонного поглощения в этом случае отношение чисел возбужденных и невозбужденных электронов, движущихся в направлении x ,

$$\alpha_1 = [2e^2 \mathcal{E}_F E_x^2 / (\epsilon m_e \hbar^2 \omega^4)] \sqrt{\pi^2 m_e^* e^4 / (8\hbar^2 \mathcal{E}_F)}, \quad (8.4.1)$$

где E_x — амплитуда x -составляющей электрического поля внутри металла. Для случая n -фотонного поглощения

$$\alpha_n \approx [e^2 E_x^2 / (m_e^* \hbar \omega^3)]^{n-1} \alpha_1, \quad (8.4.2)$$

причем $\alpha_n \ll \alpha_{n-1}$. Эмиссионный ток для n -квантового фотоэффекта из (8.4.2)

$$j_n = (e4\pi m k_B^2 T^2 \alpha_n / \hbar^3) \int \ln\{1 + \exp[-(\mathcal{E}_x - \mathcal{E}_{Fn}) / (k_B T)]\} \times \\ \times d[(\mathcal{E}_x - \mathcal{E}_{Fn}) / (k_B T)] \quad (8.4.3)$$

(отличия от случая ТЭЭ заключаются в сдвиге на $n\hbar\omega$ и нормировке на α_n); $\mathcal{E}_{Fn} = \mathcal{E}_F + n\hbar\omega$ (см. рис. 8.4.1). Для аналитического представления интеграла

$$f(\beta) = \int \ln(1 + e^t) dt \quad (8.4.4)$$

подынтегральное выражение раскладывают в ряд и интегрируют почленно:

$$f(\beta) = \begin{cases} \exp(\beta) - \exp(2\beta)/2^2 + \exp(3\beta)/3^3 - \dots & \text{при } \beta < 0; \\ \beta^2/2 + \pi^2/6 - \exp(-\beta) + \\ + \exp(-2\beta)/2^2 - \exp(-3\beta)/3^2 + \dots & \text{при } \beta > 0; \\ \pi^2/12 & \text{при } \beta = 0. \end{cases} \quad (8.4.5)$$

Окончательно выражение для плотности фототока при $n = 1$ в припороговой области энергии квантов ($\omega = \omega_0$) принимает вид

$$j_1 = A_0 T^2 \alpha_1 f[\hbar(\omega - \omega_0)/(k_B T)] \quad (8.4.6)$$

— формула Фаулера. Аналогично записывают выражение для тока n -фотонной ФЭЭ

$$j_n = A_0 T^2 \alpha_n f[\hbar(n\omega - \omega_0)/(k_B T)], \quad (8.4.7)$$

справедливое в окрестности порога $\hbar\omega = \varphi/n$. Из (8.4.3), (8.4.4) в случае нулевого фотонного поглощения, т.е. невозбужденного электронного газа ($n = 0$, $\alpha_0 = 1$), получают формулу Ричардсона — Дэшмана для ТЭЭ. При $T \rightarrow 0$ и $\omega \geq \omega_0$ из (8.4.4), (8.4.6)

$$j_1 = A_0 T^2 \alpha_1 [\hbar(\omega - \omega_0)/(k_B T)^2] = A_0 \alpha_1 \hbar^2 (\omega - \omega_0)^2 / k_B^2, \quad (8.4.8)$$

т.е. зависимость фототока от энергетического расстояния до порога квадратична. При $\omega \leq \omega_0$ и $T \rightarrow 0$

$$j_1 = A_0 T^2 \alpha_1 \exp[\hbar(\omega - \omega_0)/(k_B T)] \rightarrow 0,$$

т.е. при малых температурах ω_0 действительно является красной границей фотозффекта. При $T > 0$ понятие красной границы становится условным, так как при $\omega \leq \omega_0$ существует конечный фототок, связанный с фотовозбуждением электронов из высокоэнергетичного «хвоста» функции распределения. Температурная зависимость фототока существенна в допороговой области $\omega \leq \omega_0$, но резко ослабляется при переходе через ω_0 . Поэтому при $\omega > \omega_0$ сохраняется квадратичная спектральная зависимость (8.4.8).

В соответствии с (8.4.6) значение ω_0 определяют по измеренной спектральной зависимости фототока при $T > 0$. Для этого (8.4.6) записывают в виде

$$\ln(j_1/T^2) = B + \Phi[\hbar(\omega - \omega_0)/(k_B T)] = B + \Phi(\beta), \quad (8.4.9)$$

где $B = \ln \alpha_1 A_0$, а $\Phi(\beta) = \ln f(\beta)$ — функция Фаулера, одинаковая для всех металлов. Для нахождения ω_0 сдвигают кривую Фаулера по оси абсцисс на отрезок, равный $\hbar\omega_0/(k_B T)$ (рис. 8.4.3) — метод изотермических кривых Фаулера.

Согласно (8.4.6), при $n = 1$ $f_{\text{ФЭЭ}}$ пропорционален числу фотонов N_Φ ($N_\Phi \sim E^2$). Для $n > 1$, согласно (8.4.6), (8.4.7) и (8.4.2), $j_n \sim E_x^{2n}$, т.е. $j_n \sim N_\Phi^n$ (рис. 8.4.4).

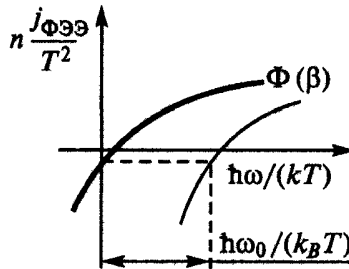
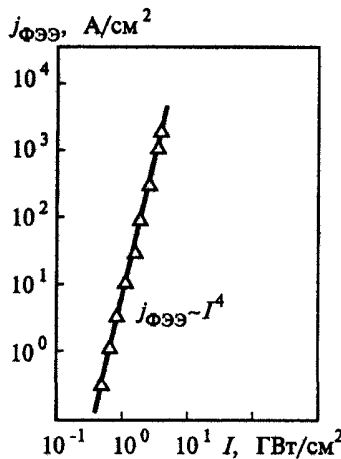


Рис. 8.4.3. Функция Фаулера и определение красной границы ФЭЭ

Рис. 8.4.4. Зависимость плотности фототока от интенсивности света для W. Степень нелинейности люкс-амперной характеристики $n = 4$

При наложении тянущего электрического поля ($E \leq 10^7$ В/м) изменения сводятся к снижению ϕ вследствие эффекта Шоттки, что смещает ω_0 в длинноволновую область на $\Delta\phi_{\text{ш}}$ (см. рис. 8.4.1). Фототок в этом случае определяют из (8.4.6) или (8.4.7) при замене $\hbar\omega$ на $\hbar\omega - \Delta\phi_{\text{ш}}$.

Значения α_1 из (8.4.1) и α_n из (8.4.2) определяются E_x , которая зависит от коэффициента отражения R , угла ψ между плоскостью поляризации и плоскостью падения и угла падения излучения на поверхность θ :

$$E_x = E_0 \sin \theta \sin \psi \sqrt{1 - R(\theta, \omega)},$$

где E_0 — амплитуда электрического поля падающего излучения. Отсюда α_n , а следовательно, j_n , зависят от θ и ψ (*векториальный эффект, поляризационная селективность*, рис. 8.4.5). В частности, для одноквантового фотоэффекта (8.4.1), (8.4.9) дают $j \sim \sin^2 \psi$ (рис. 8.4.6). Этот эффект характерен для гладких (на размерах порядка длины волны) поверхностей.

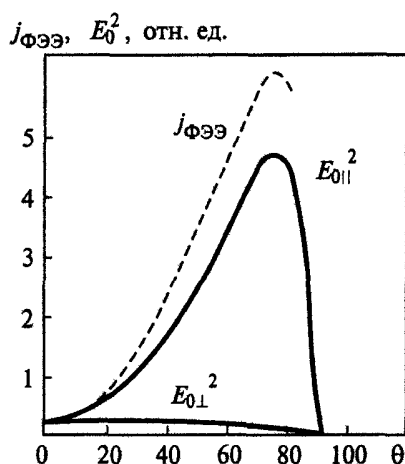


Рис. 8.4.5. Зависимости $E_{0\parallel}^2(\theta)$ и $E_{0\perp}^2(\theta)$ (сплошные линии) и $j_{ФЭЭ}(\theta)$ при $\lambda = 43,9$ нм для фотокатода из Рт, покрытой пленкой К (векториальный эффект)

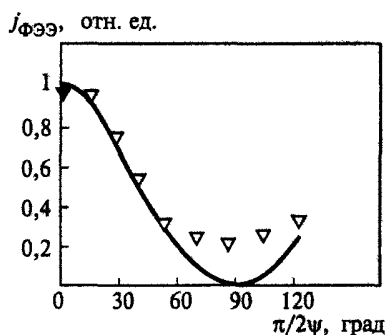


Рис. 8.4.6. Поляризационная селективность

Если плотность состояний квазисвободных электронов для начальных или конечных возбужденных состояний в металле значительно отличается от таковой для свободных частиц, то это различие пропорционально сказывается на значении α_n . Если $g = 0$ при $p_{\parallel} = 0$, то выходить могут только электроны, подходящие к поверхности под углами к нормали, что дает сдвиг порога ω_0 в коротковолновую область (примерно на 0,1 эВ).

В отличие от припороговых частот во внепороговой области спектральные закономерности фотоэффекта более сложны и в большей степени отражают индивидуальные особенности строения кристаллов. Это обусловлено, во-первых, неупругими взаимодействиями фотоэлектронов в объеме металла (столкновения с электронами проводимости) и, во-вторых, коллективными механизмами фотовозбуждения (возбуждение объ-

емных плазмонов), и соответственно может дать вклад в фотоэмиссионный ток, если $\hbar\omega > \hbar\omega_* = \hbar(\omega_{pl} + \omega_0)$. Начиная с ω_* в энергетическом распределении фотоэлектронов появляется максимум в области низких энергий (из-за фотоэлектронов, потерявших энергию при возбуждении плазмона).

Парные электрон-электронные взаимодействия приводят к перераспределению энергии между фотоэлектронами и электронами, первоначально находившимися ниже по спектру энергии. При этом потеря энергии составляет несколько электронвольт. Результирующее распределение эмитированных электронов в этом случае имеет пологий и широкий максимум в области низких энергий вследствие вклада рассеянных электронов. В зависимости от $\hbar\omega$ этот максимум обусловлен либо только неупруго рассеянными первичными электронами, либо также возбужденными в результате рассеяния вторичными электронами.

Фотоэмиссия из d -зоны, дающей большую плотность состояний в узком диапазоне энергий, может быть причиной узкого максимума в энергетическом распределении фотоэлектронов. Межзонные электронные переходы в объеме металла могут привести к заметному уменьшению $Y(\omega)$ при соответствующих резонансных частотах: основная часть поглощенных квантов вызывает электронные переходы из глубоких зон на энергетические уровни в диапазоне $\mathcal{E}_F < \mathcal{E} < 0$, и выходит лишь небольшая часть фотоэлектронов ($\mathcal{E} > 0$).

Фотоэлектронная эмиссия из полупроводников и диэлектриков

В этом случае уже при относительно малых энергиях определяющими становятся коллективные эффекты, что ограничивает возможность применения простых одноэлектронных моделей.

Фотоэмиссионная работа выхода соответствует границе непрямых переходов и составляет $\hbar\omega_0 = \Delta\mathcal{E}_g + \chi$ (рис. 8.4.7, 8.4.8); ω_0 и χ зависят не только от объемных свойств кристалла, но и среды, в которую происходит эмиссия, а также от свойств границы раздела.

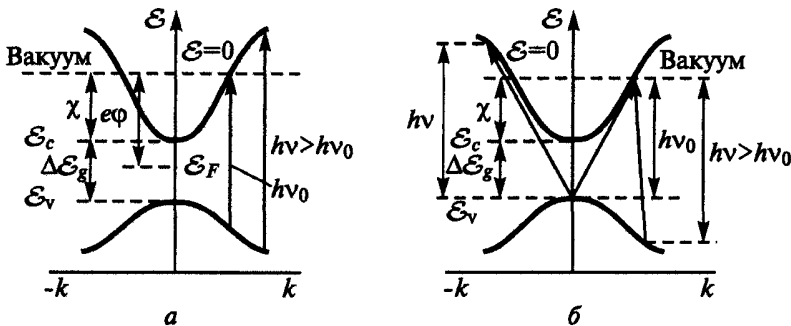


Рис. 8.4.7. Прямые (а) и непрямые (б) межзонные переходы при фотоэмиссии

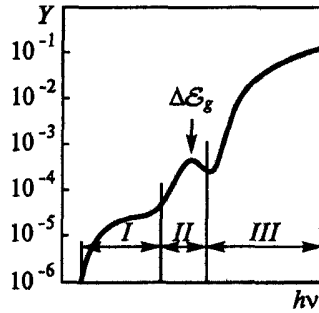


Рис. 8.4.8. Обобщенная спектральная характеристика диэлектриков

Известно, что трехчастичные процессы, как правило, имеют значительно меньшую вероятность, чем парные, а потому в непрямозонных полупроводниках (Si, Ge и др.) в той области энергии квантов $\hbar\omega_0 < \hbar\omega < \hbar\omega_v$, где возможны лишь не прямые переходы, фототок намного меньше, чем при $\hbar\omega > \hbar\omega_v$, где в фотопоглощение включаются прямые переходы.

В полупроводниках у порога $g(\mathcal{E}_v)$ обращается в нуль (рис. 8.4.9) (в металлах она почти постоянна при пороговой энергии \mathcal{E}_F); это вызывает изменение (относительно металлов) в характере зависимости фотоэмиссионного тока j от энергетического расстояния до порога фотоэффекта: при эмиссии в вакуум вблизи ω_0 (непрямые переходы) $j \sim (\omega - \omega_0)^{1.5}$, а вблизи ω_v (прямые переходы) — $j \sim (\omega - \omega_v)$.

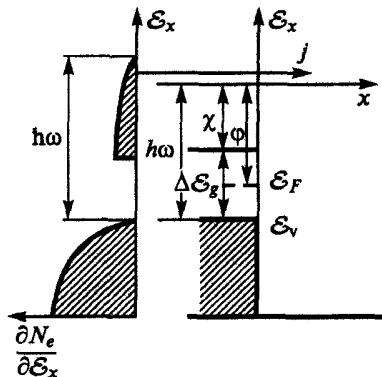


Рис. 8.4.9. Фотоэффект из полупроводников

Значительную роль могут играть поверхностные состояния. Если энергии локализованных вблизи поверхности электронов оказываются в запрещенной зоне, соответствующий порог сдвинут в сторону $\omega < \omega_0$. Наличие заряда на поверхностных состояниях приводит (как и приложение внешнего поля) к искривлению зон вблизи поверхности полупро-

водника, что сказывается на ФЭЭ, если область изгиба зон, определяющаяся дебаевской длиной полупроводника, оказывается меньше или сравнима с другими характерными размерами задачи.

В частности, у полупроводников с $\chi \leq 0$ в вакуум выходят не только равновесные «горячие электроны», но и более многочисленные термализованные, медленные электроны зоны проводимости, глубина выхода которых равна длине диффузии электрона до рекомбинации с дыркой (около 10^{-6} м), что гораздо больше глубины выхода «горячих» электронов (порядка длины потери энергии до уровня χ , равной $(5 \dots 10) \cdot 10^{-9}$ м). В прямозонных полупроводниках (например, GaAs) сразу за порогом $\hbar\omega_0$ возможны парные фотопроцессы, излучение поглощается в тонком слое, и квантовый выход существенно выше ($Y(\omega) \geq 0,01 \dots 0,1$). Предпочтительны фотокатоды из прямозонных полупроводников. Тогда красная граница фотоэмиссии соответствует ширине запрещенной зоны. На фототок влияют также электрон-дырочная рекомбинация, квазиупругое рассеяние на фононах и примесях, отражение от потенциального рельефа на поверхности и др.

У диэлектриков собственное поглощение лежит в УФ- или ВУФ-областях спектра (5...12 эВ). В видимой и УФ-областях фототок наблюдается только у кристаллов с дефектами (*F*-центры и т.п.). Значения Y в этой части спектра (область *I* на рис. 8.4.8) малы ($10^{-6} \dots 10^{-4}$). В области экситонного поглощения (область *II* на рис. 8.4.8) Y достигает $10^{-4} \dots 10^{-3}$: происходит ионизация *F*-центров экситонами, движущимися по кристаллу. В области *III* Y возрастает до 0,1...0,5 вследствие возбуждения фотоэлектронов из валентной зоны в зону проводимости на уровни с $\mathcal{E} \geq \chi$.

Высокие значения Y у диэлектриков (NaCl, KCl, RbI, BaO, MgO, ...) связаны, во-первых, с тем, что потери энергии при движении «горячих» электронов из объема к поверхности малы (из-за большой энергии рождения электрон-дырочной пары $\mathcal{E}^* = 2\Delta\mathcal{E}_g$ и отсутствия электронов в зоне проводимости возможны лишь взаимодействия с фононами). Во-вторых, эти кристаллы, как правило, имеют низкие значения χ (0,1...1 эВ). В области $\hbar\nu = 10 \dots 20$ эВ на кривой $Y(\hbar\nu)$ наблюдается ряд максимумов и минимумов коррелирующих с ходом кривой оптического поглощения, т.е. ФЭЭ ограничена процессами фотовозбуждения электронов, а не процессами их выхода. Потери энергии резко возрастают при энергии «горячих» электронов $k_B T > \mathcal{E}^*$, так как в этом случае фотоэлектроны возбуждают электроны валентной зоны. При $\mathcal{E}^* < \hbar\nu < \mathcal{E}^* + \chi$ такое рассеяние уменьшает Y . При $\mathcal{E}^* + \chi < \hbar\nu < \mathcal{E}^* + 2\chi$ один из электронов сможет покинуть катод, а при $\hbar\nu > \mathcal{E}^* + 2\chi$ в вакуум могут выйти оба электрона. Поэтому при $\hbar\nu > \mathcal{E}^*$ в спектре фотоэлектронов резко уменьшается число быстрых электронов и увеличивается число медленных. Аналогичное изменение спектра происходит и тогда, когда источником электронов становятся зоны ниже валентной.

ФЭЭ из металлов, полупроводников и диэлектриков можно наблюдать также в рентгеновском диапазоне спектра. Фотоэлектроны могут вырываться жесткими квантами из различных оболочек атомов вплоть до К-оболочки. При заполнении вакансий, возникающих в низколежащих оболочках, происходит испускание рентгеновских фотонов и оже-электронов.

Энергетические спектры фотоэлектронов, в особенности в момент их фотовозбуждения, содержат данные о начальных и конечных состояниях возбуждаемых электронов. Так как при движении к поверхности возбужденные электроны претерпевают неупругие рассеяния с потерями энергии, носителями информации о начальных состояниях являются только те электроны, которые при выходе из твердого тела не испытали такого рассеяния. Это реализуется для электронов, выходящих с глубин, не превышающих их средней длины свободного пробега l по отношению к неупругому электрон-электронному рассеянию. Зависимость $l(\mathcal{E})$ для всех веществ приближенно изображается универсальной кривой (рис. 8.4.10).

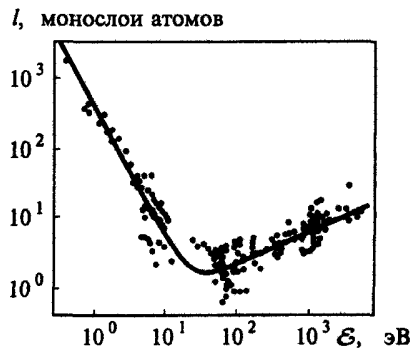


Рис. 8.4.10. Зависимость средней длины свободного пробега электрона по отношению к неупругому электрон-электронному рассеянию от энергии электрона

Видно, что в области малых \mathcal{E} , когда электроны возбуждаются видимым или ближним УФ-излучением, глубины их выхода без потерь энергии могут составлять сотни, десятки нанометров и, следовательно, соответствовать режиму объемной ФЭЭ.

Эффективные фотокатоды

Фотокатоды (фотоэммитеры) обычно представляют собой подложку из металла или диэлектрика, на которую нанесена фоточувствительная пленка, защищенная от воздействия среды. Фотоэмиссионные материалы, как правило, полупроводники, представляют собой соединения, в состав которых входят щелочные металлы.

Фотоэлектронные материалы подразделяют на следующие группы: 1) антимониды одно- и многощелочные: Cs_3Sb , K_3Sb , K_2CsSb , Na_2KSb , Na_2KSb , Rb_2CsSb ; 2) висмута-цезиевые и висмута-серебряно-кислородно-цезиевые: $\text{Bi}-\text{Cs}$, $\text{Bi}-\text{Ag}-\text{O}-\text{Cs}$; 3) серебряно-кислородно-цезиевые катоды: $\text{Ag}-\text{O}-\text{Cs}$; 4) теллуриды: $\text{Cs}-\text{Te}$, $\text{Rb}-\text{Te}$; 5) галогениды LiF , KF , RbBr , CsBr , KCl , CsCl , CsY ; 6) полупроводниковые соединения типа $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$. Характеристики ряда фотокатодов представлены на рис. 8.4.11 — 8.4.19.

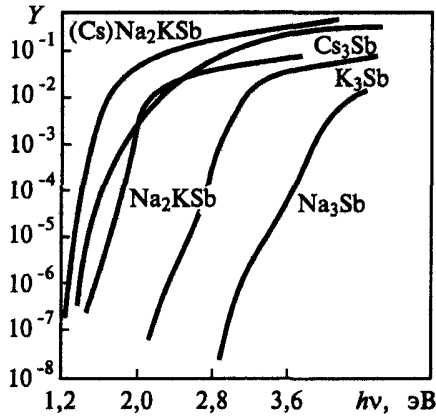


Рис. 8.4.11. Спектральные характеристики квантового выхода сурьмяно-щелочных фотокатодов

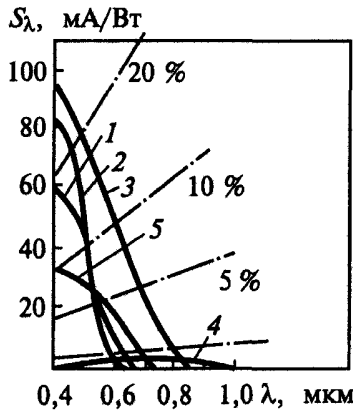


Рис. 8.4.12. Спектральная характеристика — чувствительность фотоэммитеров: 1 — CsSb ; 2 — K_2CsSb ; 3 — $(\text{Cs})\text{NaKSb}$; 4 — $\text{Ag}-\text{J}-\text{Cs}$; 5 — $\text{Bi}-\text{Ag}-\text{O}-\text{Cs}$

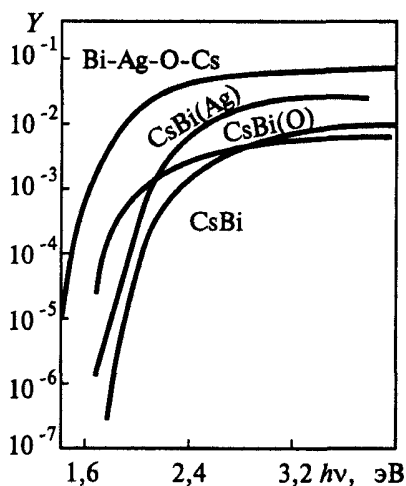


Рис. 8.4.13. Спектральные характеристики квантового выхода фотоэмиссии висмут-цезиевых фотокатодов

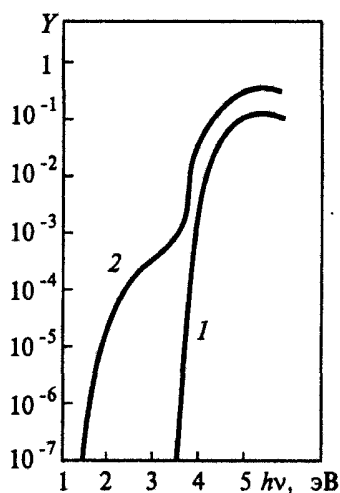


Рис. 8.4.14. Спектральная характеристика квантового выхода фотоэмиссии Cs_2Te -фотокатода: 1 — без избытка Cs; 2 — с избытком Cs

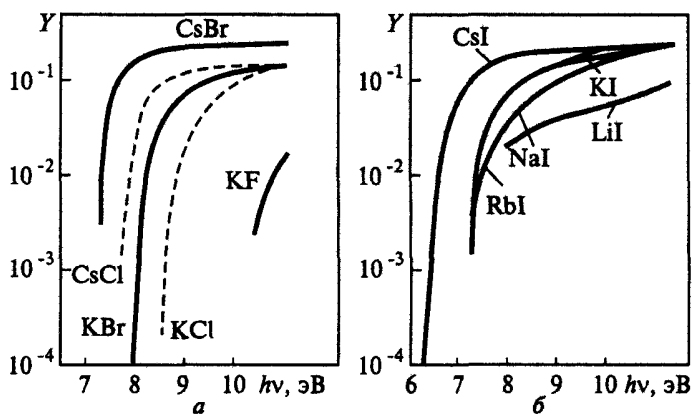


Рис. 8.4.15. Спектральные характеристики квантового выхода фотоэмиссии щелочно-галогидных соединений (а, б)

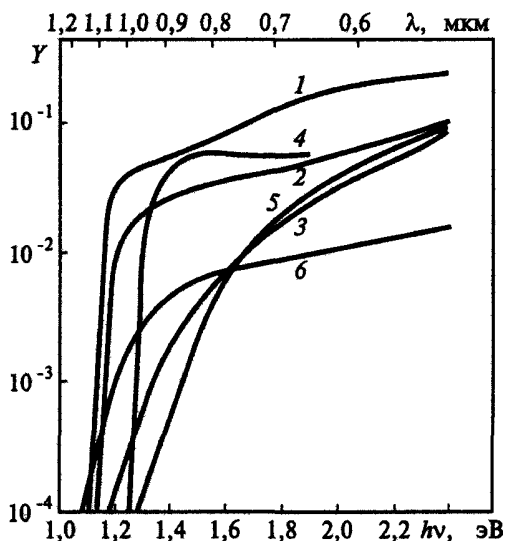


Рис. 8.4.16. Спектральные характеристики квантового выхода фотоэмиссии фотокатодов с отрицательным сродством к электрону на основе твердых растворов соединений: 1 — $\text{InAs}_{0,13}\text{P}_{0,87}$ (ширина запрещенной зоны $\Delta E_g = 1,17$ эВ); 2 — $\text{GaAs}_{0,82}\text{Sb}_{0,18}$ ($\Delta E_g = 1,17$ эВ); 3 — $\text{In}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ ($\Delta E_g = 0,9$ эВ); 4 — $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,95}\text{As}$ ($\Delta E_g = 1,32$ эВ); 5 — $\text{In}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{As}$ ($\Delta E_g = 0,8$ эВ); 6 — $\text{In}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{As}$ ($\Delta E_g = 0,96$ эВ)

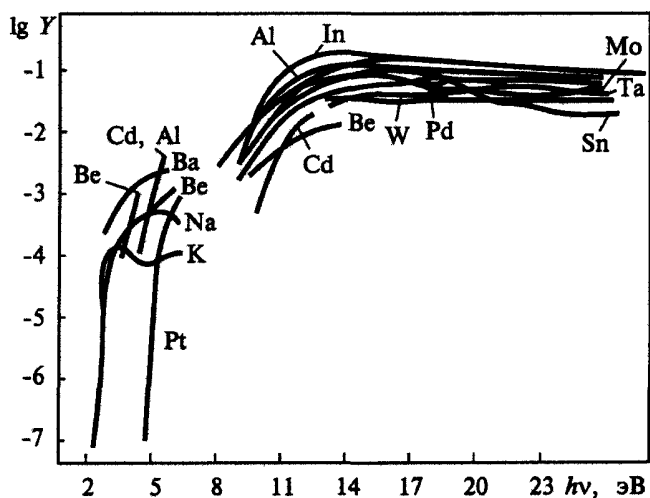


Рис. 8.4.17. Спектральная чувствительность металлов

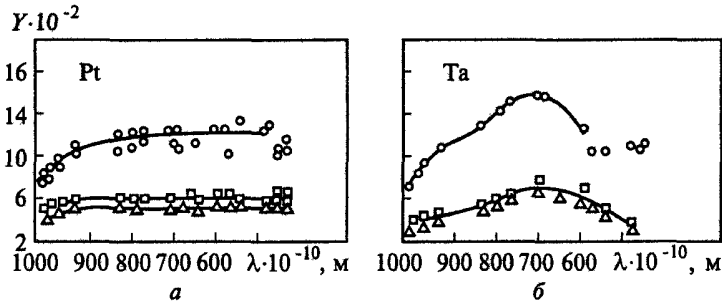


Рис. 8.4.18. Спектральные характеристики Pt (а) и Ta (б) в вакуумном ультрафиолетовом диапазоне: \circ, Δ — необезгаженные и обезгаженные металлы; \square — после пребывания на воздухе

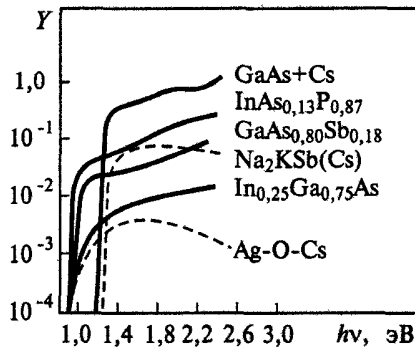


Рис. 8.4.19. Спектральные характеристики ряда эмиттеров с отрицательным электронным средством

Нелинейные оптические явления под воздействием излучения большой мощности

Интенсивные световые потоки вызывают изменение параметров поверхности, что влияет на сам процесс распространения излучения. При этом уравнения, описывающие взаимодействие излучения с веществом, становятся нелинейными (соответствующие явления называют нелинейными).

При поглощении энергии излучения происходит нагрев приповерхностных слоев твердого тела, с чем связаны несколько нелинейных эффектов: 1) коэффициент отражения R в видимом ИК- и ближнем УФ-диапазонах для металлов зависит от электропроводности, а $\sigma = \sigma(T)$. Поэтому при нагреве увеличивается доля поглощенного металлом излучения ($1 - R$). При оплавлении происходит скачкообразное увеличение σ , что увеличивает ($1 - R$) (рис. 8.4.20); 2) оплавление и возбуждение волн по жидкому металлу меняют форму поверхности, что

также уменьшает R . 3) В полупроводниках и диэлектриках коэффициент поглощения $\alpha \sim (\hbar\omega - \Delta\mathcal{E}_g)^r$, $r = 0,5 \dots 1,5$; при нагреве ширина запрещенной зоны $\Delta\mathcal{E}_g$ уменьшается (вследствие расширения решетки): $\Delta\mathcal{E}_g(T) = \Delta\mathcal{E}_g(T=0\text{K}) - \delta T$ ($\delta = 4,4 \cdot 10^{-4}$ эВ/К для Ge, $4 \cdot 10^{-4}$ для Si, $4,9 \cdot 10^{-4}$ для GaAs), и с ростом T увеличивается α .

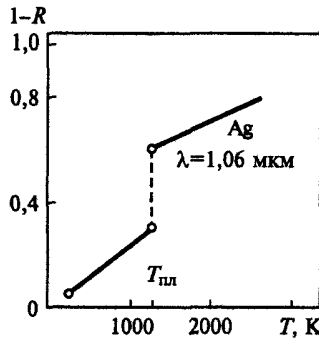


Рис. 8.4.20. Температурная зависимость доли поглощенного излучения

Многие нелинейные оптические явления связаны с нетепловым воздействием излучения: 1) При воздействии на полупроводник или диэлектрик мощных потоков с $\hbar\omega > \Delta\mathcal{E}_g$ из-за конечного времени жизни электронов в зоне проводимости $\tau \approx 10^{-9} \dots 10^{-8}$ с их концентрация может достигать $10^{20} \dots 10^{21}$ см $^{-3}$, так что свойства поверхности приближаются к свойствам металла — происходит *металлизация полупроводника*. В частности, существенным становится взаимодействие излучения со свободными электронами, при этом увеличивается значение α и уменьшается R (так, для Ge при $q = 10^7$ Вт/см $(1-R)$ увеличивается вдвое при $\alpha \approx 10^4 \dots 10^5$ см $^{-1}$). 2) При распространении мощного излучения в области прозрачности диэлектриков для веществ, у которых изменение показателя преломления N при данных частотах ω связано с ориентацией молекул, под действием электрического поля световой волны увеличивается действительная часть N : $n = n_0 + n_2 E^2$, что приводит к изменению фазовой скорости волны в среде $v_\phi = c/n$. Если в пучке фотонов значения E максимальны в его центре, то чем ближе луч к оптической оси, тем больше n и меньше v_ϕ , что искажает фазовый фронт и поворачивает лучи — происходит *самофокусировка света* в веществе (рис. 8.4.21). 3) При бриллюэновском рассеянии (см. разд. 4.3) переменное электрическое поле световой волны в результате электрострикции вызывает переменную деформацию, возбуждая акустические волны частотой примерно 10^9 Гц и давлением $p = (\epsilon_0 \epsilon / 2) \rho (d\epsilon / dp) E^2$, достигающим приблизительно

10^6 Па (здесь ρ — плотность, ϵ — действительная часть диэлектрической проницаемости). Когда такая гиперзвуковая волна доходит до поверхности или дефекта структуры, энергия когерентных акустических колебаний превращается в тепловую, причем из-за малого объема тепловыделения плотность мощности обычно велика, что приводит к локальному перегреву прозрачных материалов. 4) При больших плотностях потоков излучения в полосе прозрачности диэлектрика растет вероятность межзонного перехода и результате многофотонного поглощения.

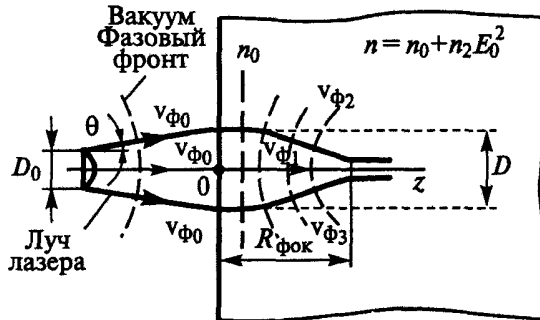


Рис. 8.4.21. Самофокусировка излучения

Локальный нагрев приводит к разрушению облучаемых твердых тел. Характер повреждения — выброс материала с поверхности, образование внутренних пустот, плавление и испарение, растрескивание и др. — зависит от конкретных условий. Процессы разрушения обычно связаны с проявлением одного или нескольких описанных выше нелинейных механизмов.

В случае оплавления жидкий металл может выплескиваться с большим выходом массы в капельной фазе, происходит парообразование.

Температурный профиль в облучаемом теле

Для металлов глубина проникновения излучения \propto^{-1} обычно намного меньше характерного расстояния, на которое поглощенная энергия распространяется электронной теплопроводностью, $L_\lambda \equiv \sqrt{a\tau}$, где $a = \lambda / (\rho c_p)$ — коэффициент температуропроводности (для металлов $a \sim 0,1 \dots 1$ см²/с); τ — время импульса ($\tau \geq 10^{-6}$ с, $L_\lambda \geq 10$ мкм); однако L_λ , как правило, намного меньше характерной толщины образца L (приближение поверхностного источника). В осесимметричном случае с поверхностным источником теплоты $w_0 = w_0(r, t)$ расчетные уравнения имеют вид

$$\partial T / \partial t = a \nabla^2 T; \quad -\lambda \partial T / \partial x (x = 0, t) = (1 - R) w_0(r, t);$$

$$T(x = \infty, t) = 0, \quad T(x, t = 0) = 0;$$

здесь x — осевая, r — радиальная координаты. В предположении не зависящих от T коэффициентов R , λ , a и отсутствия фазовых переходов в теле и на поверхности пространственно-временное распределение температуры имеет вид

$$T = [(1 - R)w_0/2\lambda] \int I_0(ur)I_1(ur) \times \\ \times \{ \exp(-ux) \operatorname{erfc}(x/(2\sqrt{at}) - u \cdot 2\sqrt{at}) - \\ - \exp(ux) \operatorname{erfc}[x/(2\sqrt{at}) + u \cdot 2\sqrt{at}] \} du/u,$$

где $I_0(y)$ и $I_1(y)$ — модифицированные функции Бесселя;

$$\operatorname{erfc}(y) = 1 - \operatorname{erf}(y) = (2/\sqrt{\pi}) \int_y^{\infty} \exp(-y^2) dy$$

— дополнительный интеграл вероятностей. Если радиус луча $r_0 \gg x_\lambda$, то в одномерной постановке

$$T(x, t) = 2(1 - R)w_0\sqrt{at} \operatorname{ierfc}(x/2\sqrt{at})/\lambda,$$

где $\operatorname{ierfc}(y) = \int_y^{\infty} \operatorname{erfc}(y) dy$. Температура поверхности металла меняется со

временем как

$$T(0, t) = 2(1 - R)w_0\sqrt{at}/(\sqrt{\pi}\lambda).$$

Отсюда поток мощности, соответствующий началу оплавления поверхности за время τ ,

$$w_0^* = T_m \sqrt{\pi}\lambda/[2(1 - R)\sqrt{at}],$$

где T_m — температура плавления. Например, для стали при $\tau = 10^{-3}$ с $w_0^* \approx 5 \cdot 10^4$ Вт/см². Поток, при котором достигается температура кипения T_k , определяется аналогично:

$$w_0^{**} = T_k \sqrt{\pi}\lambda/[2(1 - R)\sqrt{at}].$$

Для количественного соответствия реальных тепловых параметров расчетным требуется учет нелинейных явлений. Например, вследствие температурного изменения $(1 - R)$ и λ значение $w_0^*/w_0^{**} \approx 1,5 \dots 3$ (тогда как $T_k/T_m \approx 2 \dots 5$).

- Фототок вызывается нормальной к поверхности составляющей поля электромагнитной волны. Фотоэмиссия металлов в области красной границы фотоэффекта описывается теорией Фаулера. Квантовый выход металлов в зоне ультрафиолетовой прозрачности у

порога $\omega \geq \omega_{ps}$ значительно больше, чем перед порогом (вторая красная граница фотоэффекта).

У диэлектриков и полупроводников фотоэффект в припороговой области связан с электрон-фотон-фононными процессами, квантовый выход мал. При повышении ω до включения прямых переходов фототок резко растет. При высоких интенсивностях излучения происходят многофотонное поглощение, нагрев поверхности, самофокусировка, перегрев электронного газа и др.

8.5. Эмиссия «горячих» электронов

Рассмотрена эмиссия «горячих» электронов (с энергией, существенно превышающей $k_B T$ решетки) из тонких диэлектрических слоев на металле, структур металл—диэлектрик—металл, диспергированных металлических пленок на диэлектрике, p — n -переходов, полупроводников.

Эмиссия «горячих» электронов однородных полупроводников

Повысить температуру (среднюю энергию) электронного газа T_e в твердом теле для увеличения эмиссионного тока можно и без нагрева кристаллической решетки: достаточно с помощью электрического поля существенно изменить функцию распределения электронов по энергиям $f(\mathcal{E})$ в полупроводнике. Для этого создают сильное поле, воздействующее на каждый электрон в течение такого интервала времени, за который не успевает установиться термодинамическое равновесие между перегретым электронным газом и решеткой. «Горячие» электроны покидают тело за время, не превышающее времени их остывания (термализации) ($10^{-12} \dots 10^{-14}$ с), а между включениями поля решетка должна отдавать рассеянную в ней мощность окружающей среде во избежание перегрева.

Нагрев электронного газа в поле происходит с ускорением электрона на длине свободного пробега l до энергии $eE l \gg k_B T$, где T — температура решетки. Если рассеяние электронов происходит в основном квазиупруго (на фононах, примесях, дефектах и т.д.), то меняются направленные движения при сохранении \mathcal{E} , поэтому функция распределения $f(\mathbf{k})$ близка к изотропной, но средняя энергия электронов $\mathcal{E} \gg (3/2)k_B T$. Так как равновесия нет и функция $f(\mathbf{k})$ не максвелловская, понятие температуры электронного газа T_e не является строгим. В каждом конкретном случае $f(\mathbf{k})$ находят из решения кинетического уравнения Больцмана (см. разд. 4.4) с учетом свойств вещества (в интеграле столкновений) в виде закона дисперсии $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\mathbf{k})$ и сечений рассеяния.

При протекании электрического тока $f(\mathbf{k})$ не является симметричной; обычно ее можно представить в виде разложения в ряд по полиномам Лежандра $P(\cos \theta)$:

$$f(\mathbf{p}) = \sum_{j=0}^{\infty} f_j(\mathcal{E}) P_j(\cos \theta),$$

где θ — угол между \mathbf{k} и \mathbf{E} . При преобладании квазиупругих столкновений, можно ограничиться двумя первыми членами:

$$f(\mathbf{p}) = f_0(\mathbf{p}) + f_1(\mathbf{p}) \cos \theta,$$

причем при не очень больших токах $f_0(\mathbf{p}) \gg f_1(\mathbf{p})$ (диффузионное приближение). Функция $f_0(\mathbf{p})$ описывает распределение электронов по энергии, ее используют для вычисления плотности тока $j_{ЭГЭ}$ вместо равновесной:

$$j_{ЭГЭ} = en \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \int_{p_1}^{p_2} f_0(p) (p_x / m_e^*) dp_x.$$

Ток ЭГЭ не зависит от направления поля по отношению к поверхности эмиттера (если имеется ускоряющая составляющая $E_x > 0$). Нижний предел интегрирования $p_1 = (2m_e^* \chi)^{1/2}$, так как выйти в вакуум могут лишь электроны с $\mathcal{E} > \chi$. Верхний предел $p_2 = (2m_e^* \mathcal{E}_i)^{1/2}$ (где \mathcal{E}_i — энергия ионизации), так как при $\mathcal{E} > \mathcal{E}_i$ процесс ударной ионизации электронов в валентной зоне резко обрезает «хвост» в $f(\mathcal{E})$. При этом часть энергии передается дырке из-за конечной величины m_e^* / m_h^* . Поэтому

$$\mathcal{E}_i \approx \Delta \mathcal{E}_g / [1 - (m_e^* / m_h^*)] > \Delta \mathcal{E}_g.$$

Таким образом, ЭГЭ возможна, если

$$\mathcal{E}_i \geq \chi. \quad (8.5.1)$$

Например, для чистой поверхности Si $\chi = 3,2$ эВ; $\mathcal{E}_i = 1,65$ эВ, т.е. ЭГЭ нет. После обработки парами Cs $\chi = 1,6$ эВ, т.е. (8.5.1) выполняется. Для CdS $\chi / \mathcal{E}_i = 0,5$; для SiC — 0,9; для BaO, активированного Ва, — 0,12; в последнем случае при $E = (6 \dots 8) \cdot 10^7$ В/м $j_{ЭГЭ}$ достигает $3 \dots 4$ А/см².

Строгое теоретическое рассмотрение ЭГЭ из полупроводников является сложной задачей. Простейшую оценку энергии «горячих» электронов (или их температуры T_e) можно получить из баланса мощностей: джоулева мощность $w = j_0 E$ равна мощности w_L , отдаваемой электронами кристаллической решетке:

$$w_L = \alpha n_e \delta v_e k_B (T_e - T),$$

где $\alpha \approx 1$; v_e — частота столкновений; δ — доля энергии, передаваемой при одном столкновении), т.е.

$$w/n_e = \alpha \delta v_e k_B (T_e - T).$$

В металлах из-за высоких n_e невозможно нагреть электронный газ до необходимой для ЭГЭ температуры T_e , не расплавив решетку; w пропорциональна v_e , т.е. ЭГЭ легче получить в полупроводнике с высокой подвижностью электронов, например в GaAs (рис. 8.5.1).

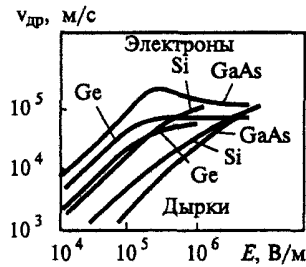


Рис. 8.5.1. Экспериментальные зависимости дрейфовых скоростей носителей заряда от напряженности внешнего поля для некоторых полупроводников

Для атомного полупроводника при сильном межэлектронном взаимодействии и учете рассеяния электронов на акустических фоновых $f = f(\mathcal{E})$ близка к максвелловской с температурой

$$T_e = (T/2)\{1 + [1 + (3\pi/32)(eEl_\phi)^2 / (m_e v_s^2 k_B T)]^{1/2}\},$$

где l_ϕ — длина свободного пробега электрона по отношению к фононному рассеянию; v_s — скорость звука; $T_e \sim E^2$ при малых E и $T_e \sim E$ при больших, т.е.

$$j_{\text{ЭГЭ}} = en_e [k_B / (2\pi m_e^*)]^{1/2} T_e^{1/2} \exp[-\chi / (k_B T_e)],$$

что совпадает с формулой Ричардсона — Дэшмана для ТЭЭ (см. разд. 8.2) при замене T_e на температуру решетки T . Перегрев электронного газа до $T_e \approx 1...3$ эВ характерен для АЭЭ из полупроводников (см. разд. 8.3), а также ТЭЭ из оксидных и некоторых других термокатодов (см. разд. 8.2).

***p-n*-переход**

Сильное «греющее» поле можно создать в *p-n*-переходах. Напряжение U подается на *p-n*-переход в запирающем направлении (рис. 8.5.2). «Горячими» электронами могут стать, во-первых, неосновные носители заряда в полупроводнике *p*-типа, дрейфующие под действием поля через *p-n*-переход в направлении к полупроводнику *n*-типа; во-вторых, электроны валентной зоны полупроводника *p*-типа, которые в случае тонкой *p-n*-области могут пройти сквозь нее вследствие туннельного эффекта. Если в *n*-области энергия электрона $\mathcal{E} \geq \chi$, то такой электрон выйдет в вакуум (рис. 8.5.1, 8.5.3); *n*-область должна быть достаточно тонкой, чтобы не вызывать сильного рассеяния электронов. Критерием возможности ЭГЭ является выражение (8.5.1). Типичная зависимость эмиссионного тока от напряжения для *p-n*-перехода на Si приведена на рис. 8.5.4; $j_{\text{ЭГЭ}} \approx 1...100$ А/см² (ток проводимости j на 3—4 порядка выше).

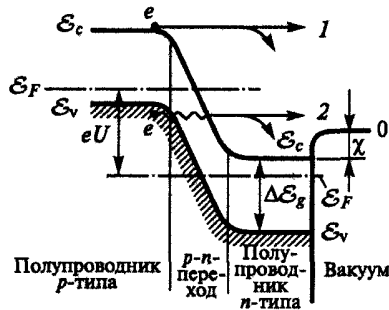


Рис. 8.5.2. Потенциальная диаграмма эмиссии «горячих» электронов из p - n -перехода

Эмиссия «горячих» электронов

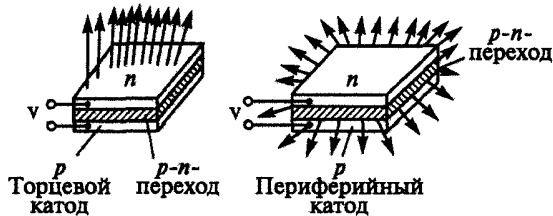


Рис. 8.5.3. Эмиссия «горячих» электронов на основе p - n -перехода

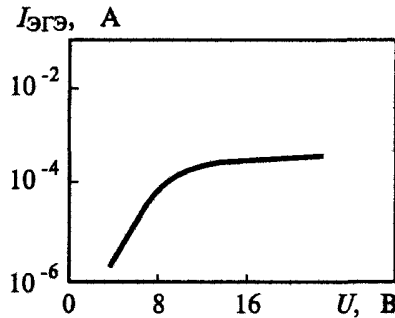


Рис. 8.5.4. Вольт-амперная характеристика ЭГЭ для кремния

Спектр эмитированных «горячих» электронов близок к максвелловскому, $T_e \approx (1...7) \cdot 10^3$ К (рис. 8.5.5). Насыщение T_e связано, вероятно, с дополнительным процессом рассеяния энергии «горячими» электронами, например, с ударной ионизацией.

При использовании вместо p - n -перехода структуры n - p - n появляется возможность управления эмиссионным током посредством регулируемой напряжением U_0 инжекции электронов из эмиттерной области полупроводника n -типа в полупроводник p -типа (рис. 8.5.6). Во втором p - n -переходе электроны становятся «горячими» и через тонкую n -область выходят в вакуум.

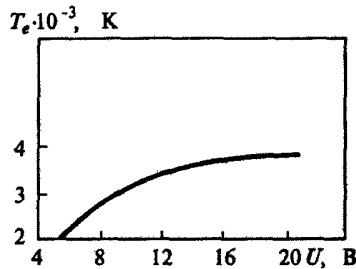


Рис. 8.5.5. Зависимость электронной температуры T_e от напряжений для p - n -перехода

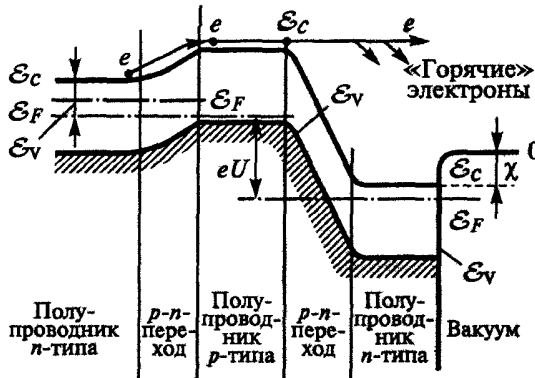


Рис. 8.5.6. Потенциальная диаграмма ЭГЭ из n - p -перехода

Инжекционный катод с $\chi < 0$ состоит из p - n -перехода с тонкой p -областью, поверхность которой имеет отрицательное значение χ (рис. 8.5.7); в эмиссии могут участвовать не только «горячие», но и термализованные электроны. Регулируя напряжение смещения на p - n -переходе, поданное в прямом направлении, можно управлять эмиссионным током; $j_{\text{ЭГЭ}} \sim 1 \text{ А/см}^2$.

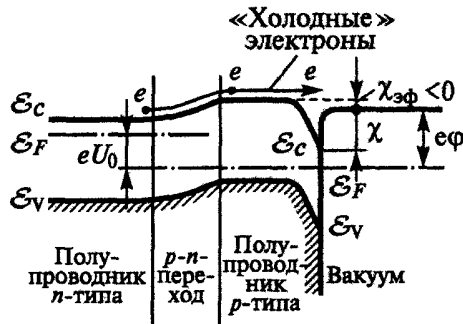


Рис. 8.5.7. Потенциальная диаграмма ЭГЭ из n - p -перехода с отрицательным электронным средством

Вместо инжекции электронов из p - n -перехода для создания электронов в p -области можно использовать источник излучения. Эмиттер такого типа называют оптоэлектронным катодом. Малогабаритными излучателями могут служить светодиоды — p - n -переходы с большой вероятностью излучательной рекомбинации электронов с дырками.

Эмиссия «горячих» электронов из диспергированных металлических пленок

Пленка металла с «островковой» структурой размером примерно 10 нм на диэлектрике (диспергированная металлическая пленка — ДМП) в электрическом поле является эмиттером «горячих» электронов (рис. 8.5.8, а).

Перенос зарядов в ДМП от островка к островку осуществляется в результате туннелирования электронов в электрическое поле сквозь барьер металлы — вакуум — металл.

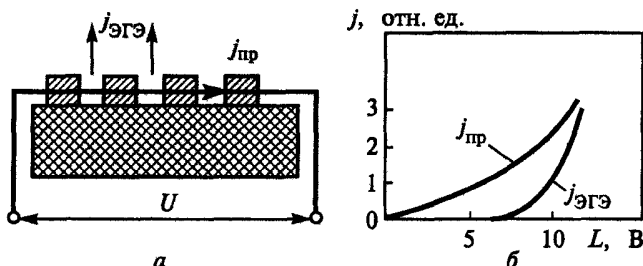


Рис. 8.5.8. Эмиссия «горячих» электронов из диспергированных металлических пленок

Ток эмиссии $j_{\text{эгэ}}$ создается при $E > 5 \cdot 10^5$ В/м, когда ток проводимости j с увеличением E растет быстрее, чем по закону Ома (рис. 8.5.8, б). Наиболее вероятной причиной появления $j_{\text{эгэ}}$ является разогрев электронного газа в островке при протекании через пленку электрического тока. Электроны, протуннелировавшие из одного островка в другой, оказываются более «горячими», чем электроны данного островка, так как высота барьера снижается от островка к островку на разность потенциалов в электрическом поле (рис. 8.5.9). Избыточная энергия электронов перераспределяется между электронами данного островка, а также между островками. Это вызывает рост T_e в пленке и обеспечивает необходимый для установления стационарного состояния отвод мощности. Плотность тока эмиссии «горячих» электронов

$$j_{\text{эгэ}} \sim \exp[-\phi/(k_B T_e)] \sim \exp(-\phi/\sqrt{\alpha_1 j_{\text{пр}} U}),$$

где α_1 — постоянная, характеризующая эффективность разогрева; $j_{\text{пр}}$ — поверхностная плотность тока проводимости.

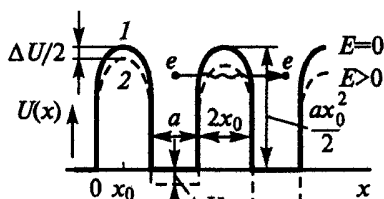


Рис. 8.5.9. Диаграмма потенциальной энергии электрона в металлической диспергированной пленке: 1 — в отсутствие поля; 2 — под действием поля

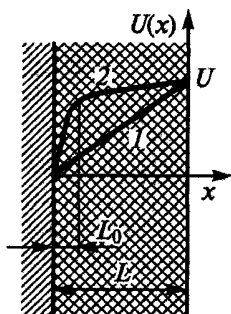
Преимуществами катодов из ДМП по сравнению с термокатодами являются их практическая безынерционность и отсутствие паразитных газоотделений. Плотность тока эмиссии достигает $1..10 \text{ А/см}^2$. К недостаткам катодов относится широкий спектр эмитируемых электронов (ширина порядка $k_B T_e$).

Эмиссия электронов из тонких диэлектрических слоев в сильном электрическом поле. Молтеровская эмиссия

Еще одним способом создания сильного электрического поля является использование тонких диэлектрических слоев, нанесенных на металлическую подложку. При потенциале примерно $10^2...10^3 \text{ В}$ можно при малой толщине слоя ($L \leq 1 \text{ мкм}$) получить у поверхности металлической подложки $E = 10^8...10^9 \text{ В/м}$. Положительный заряд на свободную поверхность диэлектрика может быть нанесен, например, в результате вторичной электронной эмиссии при коэффициенте $\sigma > 1$ (см. разд. 8.6) с помощью ионного пучка (высаживанием на поверхность ионов) либо в результате фотоэлектронной эмиссии (см. разд. 8.4).

Положительный поверхностный заряд вместе со своим электрическим изображением в металлической подложке создает в слое диэлектрика электрическое поле, среднее значение которого $\langle E \rangle = (U/L) \approx 10^7...10^8 \text{ В/м}$ (кривая 1 на рис. 8.5.10), что достаточно для электростатической ионизации донорных примесей (стрелка 1 на рис. 8.5.11), приводящей со временем к появлению положительного объемного заряда. Последнее дает перераспределение поля в слое диэлектрика (кривая 2 на рис. 8.5.10). При этом в приконтактной области (слой толщиной $L_0 \approx 0,1 \text{ мкм}$) $E \approx 5 \cdot 10^9 \text{ В/м}$, т.е. возникают условия туннелирования электронов из металла в диэлектрик (стрелка 2 на рис. 8.5.11).

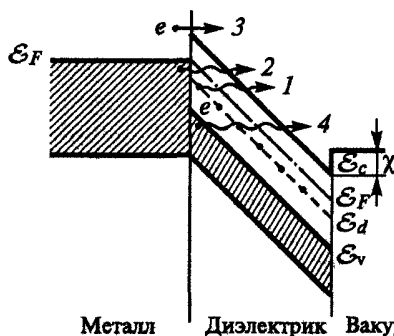
Возникновение тока полевой эмиссии сквозь диэлектрик приводит к ускорению электронов в слое, т.е. к появлению электронов с энергией, достаточной для ударной ионизации валентной зоны. Это также вызывает увеличение объемного заряда. Дополнительный рост $j_{\text{ЭГЭ}}$ связан с концентрацией поля на микронеоднородностях рельефа.



Металл Диэлектрик Вакуум

Рис. 8.5.10. Потенциальная энергия в системе металл — диэлектрик — вакуум

Спектр электронов содержит электроны, ускоренные полной разностью потенциалов U в слое диэлектрика, и медленные электроны, которые возникают при рассеянии быстрых электронов в объеме слоя, а также истинно вторичные электроны. Если наступает равновесие между числом медленных электронов, захватываемых поверхностным положительным зарядом, и числом истинно вторичных электронов, покидающих поверхность, то поверхностный заряд автоматически поддерживается проходящим эмиссионным током — *молтеровская эмиссия*. Она длительно существует даже после выключения источника зарядки пленки. При повышении температуры кроме ПЭ возможна ТЭЭ из металла в диэлектрик (стрелка 3 на рис. 8.5.11), а в достаточно сильных полях — также туннельные переходы из валентной зоны диэлектрика в зону проводимости (стрелка 4 на рис. 8.5.11).



Металл Диэлектрик Вакуум

Рис. 8.5.11. Потенциальная диаграмма эмиссии «горячих» электронов из системы металл — диэлектрик — вакуум

Реальные диэлектрические слои могут иметь пористую структуру, где возможен процесс лавинообразного нарастания тока из-за вторично-эмиссионного размножения электронов в порах. Двигаясь в порах, электрон может быть ускорен полем, существующим в пленке, до энер-

гии, достаточной для выбивания в среднем более одного вторичного электрона ($\sigma > 1$). Эти электроны, в свою очередь, ускоряются полем и создают новые вторичные электроны. Возникающий на стенках положительный заряд нейтрализуется уходом дырок через толщу диэлектрика к подложке.

Рекомбинация дырок и электронов вызывает свечение, сопровождающее электростатическую эмиссию электронов из пористых диэлектриков. Фотоны рекомбинационного излучения, попадая на подложку, могут вызывать фотоэффект, т.е. создавать «зародышевые» электроны, необходимые для развития новых лавин в слое. При условии $YW_p < \delta > = 1$ (где Y — квантовый выход фотоэффекта; W_p — вероятность рекомбинационного излучения фотона; $< \delta >$ — среднее число электронно-дырочных пар, создаваемых в слое одним зародышевым электроном) может наступить режим стационарной самоподдерживающейся эмиссии. Изменяя электрическое поле в слое, регулируют энергию, приобретаемую электронами при их движении в порах, а следовательно, величину $< \delta >$. Достигается стабильная эмиссия с $j \approx 5 \text{ мА/см}^2$ в течение примерно 10^3 ч.

Эмиссия электронов из структуры металл — диэлектрик — металл

Тонкий слой диэлектрика D ($S \approx 5 \dots 20 \text{ нм}$), нанесенный на массивный металлический электрод M_1 и покрытый тонкой пленкой металла электрод M_2 ($L_M \approx 10 \dots 20 \text{ нм}$), представляет собой структуру (МДМ), которая может эмитировать электроны при подаче $\Delta U \sim 5 \dots 20 \text{ В}$ между M_1 и M_2 .

Сквозной ток j через МДМ-структуру при малых T возникает вследствие туннельного прохождения электронов из металла в зону проводимости диэлектрика (рис. 8.5.12). Если M_2 подан положительный потенциал, то из МДМ-структуры может наблюдаться эмиссия электронов в вакуум. У поверхности подложки значение E достигает 10^9 В/м , что обеспечивает ПЭ. С ростом T кроме чисто туннельной инжекции электронов в зону проводимости диэлектрика могут происходить термоавтоэмиссионные переходы и переходы над потенциальным барьером.

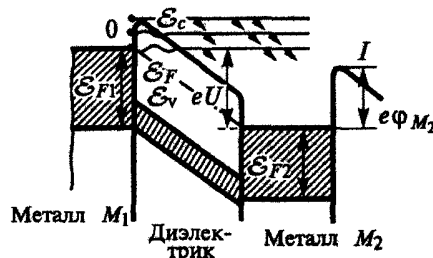


Рис. 8.5.12. Потенциальная диаграмма ЭГЭ из структуры металл — диэлектрик — металл

Войдя в пленку электрода M_2 , электроны, разогретыые полем в диэлектрике до энергии \mathcal{E} , испытывают рассеяние: при $\mathcal{E} < 2$ эВ прохождение через пленку M_2 носит характер диффузии, а при $\mathcal{E} \geq 2$ эВ — рассеяния на межэлектронных внутризонных взаимодействиях. Средняя длина свободного пробега при этом резко уменьшается. При $\mathcal{E} > \mathcal{E}_{pl}$ добавляется возбуждение плазмонов. В ЭГЭ участвуют только электроны, прошедшие M_2 без столкновений. Плотность туннельного (сквозного) тока может достигать 10 А/см^2 , причем зависимости сквозного тока от обратного напряжения имеют вид кривых Фаулера — Нордгейма, это подтверждает, что этот ток связан с полевой эмиссией; распределение электронов по энергиям имеет максимум при энергии $0,5..0,8$ эВ и полуширину $1..1,5$ эВ.

Форма потенциального барьера с учетом сил зеркального изображения приводит к снижению профиля потенциала на

$$\Delta U_3(x) = -1,15\lambda S^2/[x(S-x)],$$

где $\lambda = e^2 \ln 2 / (2\epsilon S)$ (рис. 8.5.13). В качестве эмиссионных МДМ-структур используют такие, как $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}$, $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Au}$, $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Pt}$, $\text{Au}-\text{BN}-\text{Au}$, $\text{Cr}-\text{SiO}_2-\text{Al}$, $\text{Be}-\text{BeO}-\text{Au}$ и др.

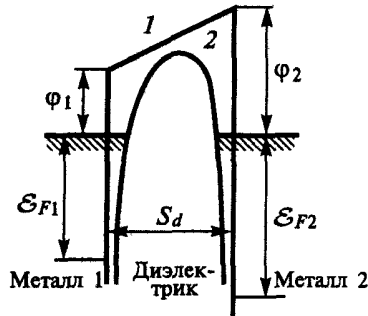


Рис. 8.5.13. Потенциальный барьер в структуре металл — диэлектрик — металл

Эмиссия электронов из структуры полупроводник — металл

Диод Шоттки обеспечивает ЭГЭ при смещении как в прямом, так и в обратном направлениях. В первом случае условием ЭГЭ является $\phi_m < \Delta\phi$, где $\Delta\phi$ — высота контактного барьера (рис. 8.5.14). Разогрев электронов происходит на контактном барьере, эмиссионный ток

$$j_{\text{ЭГЭ}} = j_{\text{пр}} \exp(-L_m/l_m),$$

где $j_{\text{пр}}$ — сквозной ток из полупроводника в металл; L_m — толщина металлической пленки; l_m — длина свободного пробега электронов в металле.

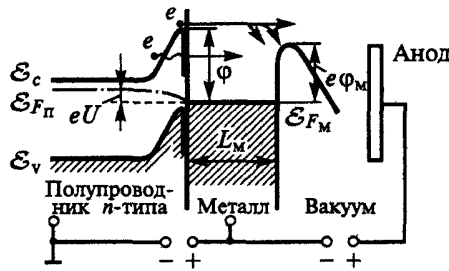


Рис. 8.5.14. Потенциальная диаграмма при эмиссии из структуры полупроводник — металл

Сквозной ток определяется не только надбарьерным (шоттковским) током, но и туннелированием электронов сквозь барьер. Так как электроны, протуннелировавшие в металл, не обладают энергией, достаточной для выхода в вакуум, туннельный ток лишь снижает эффективность рассматриваемого катода. Плотность тока ЭГЭ примерно равна $10^{-2} \dots 10^{-3} \text{ А/см}^2$.

Эмиссия «горячих» электронов из диода Шоттки с электронным полупроводником наблюдается также при обратном смещении. В этом случае «горячие» электроны движутся от металла в полупроводник. Часть электронов, движущихся вблизи открытой поверхности, рассеиваясь на фононах, т.е. изменяя направление своего импульса, может выйти в вакуум. Очевидно, их энергия должна быть больше χ полупроводника. Эмитирующим является и контакт металла с широкозонным полупроводником *p*-типа. ЭГЭ из полупроводника через металл в вакуум происходит при включении его в обратном направлении и создании достаточной n_e в полупроводнике (например, с помощью близлежащего *p*–*n*-перехода) вследствие фотовозбуждения или лавинного пробоя диода Шоттки). Широкозонный полупроводник необходим, чтобы в области изгиба зон у контакта полупроводника с металлом возникло сильное электрическое поле, нагревающее электроны. В то же время нужно, чтобы «горячие» электроны не могли участвовать в ударной ионизации атомов полупроводника.

■ Если за время воздействия электрического поля на каждый из электронов он не успевает передать энергию другим квазичастицам, но испытывает многочисленные упругие соударения, то устанавливается квазиравновесная функция распределения «горячих» электронов с $T_e \gg T$. Механизм ЭГЭ близок к ТЭЭ, но определяется не T , а T_e . У металлов ЭГЭ отсутствует, так как даже небольшой перегрев большого числа квазисвободных электронов сопровождается плавлением и испарением. При определенных условиях возможна стационарная самоподдерживающаяся ЭГЭ.

8.6. Экзоэмиссия

Возбуждение эмиссии может вызываться радиационными, механическими воздействиями или физико-химическими процессами на поверхности (адсорбция, окисление, коррозия, гетерогенно-каталитические реакции, фазовые и другие превращения). После прекращения воздействий эмиссия затухает во времени — возникает послеэмиссия. Время спада эмиссионного тока может составлять от микросекунды до нескольких суток. При последующей фото- или термостимуляции происходит фотостимулированная (ФСЭ) или термостимулированная (ТСЭ) эмиссия. ФСЭ наблюдается при освещении в области длин волн, превышающих границу фотоэффекта, и обусловлена присутствием на поверхности дефектов физической или химической природы. ТСЭ происходит в доричардсоновской области температур и обнаруживает всплески эмиссионного тока, характеризующие энергию активации выхода зарядов с эмиссионных центров или температуру фазовых (структурных, релаксационных) переходов на поверхности и в объеме твердого тела. Экзоэмиссия происходит с поверхности твердого тела различной природы: металлов, полупроводников и диэлектриков. Атомно-чистые поверхности металлов и полупроводников не проявляют ни послеэмиссии, ни ТСЭ.

Несмотря на наличие общих основных закономерностей электронной эмиссии с поверхности твердого тела различной природы при разных способах возбуждения, единая физическая картина явления отсутствует. Во многих случаях происходит «спонтанная» ПЭ и ТСЭ, обусловленная десорбцией в виде ионов и электронов из поверхностных адсорбционных соединений. Это могут быть ионы O_2^- , O^- , OH^- , CO_2^- и более сложные фрагменты органических загрязнений. Энергия экзоэлектронов не превышает нескольких электронвольт, составляет, как правило, доли электронвольта и поставляется за счет экзотермических процессов релаксации возбужденной поверхности, включающих рекомбинацию ионов и радикалов в нарушенном адсорбционном слое или электронно-дырочную оже-рекомбинацию в дефектных ионных кристаллах.

Послеразрядная экзоэмиссия (ПРЭЭ) возникает после прохождения импульса тока газового разряда и в специальной литературе иногда упоминается как *эффект Паэтова*. Эта эмиссия возбуждается коротковолновым излучением газового разряда как с катода, так и с анода вследствие появления заряда в поверхностной пленке оксида. Поток положительных ионов на катод уменьшает поверхностный заряд, тем самым уменьшая ток с катода по сравнению с током с анода. ПРЭЭ сильно зависит от состояния поверхности электрода (рис. 8.6.1). Токи электронов измеряют методом импульсного пробоя газа в той же среде, в которой возбуждается эмиссия. Измеряют среднее статическое запаздывание зажигания разряда t_c , связанное с током электронов I с катода соотношением $I = e/t_c$.

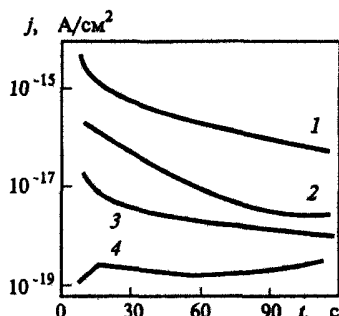


Рис. 8.6.1. Временные зависимости ПРЭЭ с молибденовых электродов после длительного пребывания в атмосфере (1), прогрева в вакууме $10^{-6} \dots 10^{-7}$ мм рт.ст. до температуры 450°C (2), 1400°C (3) и обработки тлеющим разрядом (4)

Зависимость тока ПРЭЭ от толщины неметаллических пленок или включений имеет максимум (рис. 8.6.2). Наибольшие значения токов ПРЭЭ регистрируются для пористых поверхностей. Так, для оксидного термокатода при комнатной температуре заметный ток ПРЭЭ наблюдается через неделю после окончания возбуждения (рис. 8.6.3). Ток еще более увеличивается при возбуждении газовым разрядом в порах поверхности электродов в условиях высокого вакуума (рис. 8.6.4). Возбуждение ПРЭЭ влияет на параметры газоразрядных и вакуумных приборов: уменьшается запаздывание зажигания газового разряда в приборах с холодным катодом (газоразрядные панели, разрядники, тиратроны с холодным катодом и т.д.). Эта эмиссия создает в вакуумных и газоразрядных приборах нежелательное явление повышение фона. Как индикатор состояния поверхности ПРЭЭ используется при очистке металлических электродов посредством нагрева в высоком вакууме или обработки тлеющим разрядом в инертном газе. При контролируемой с помощью ПРЭЭ очистке высоковольтных электродов была значительно увеличена электрическая прочность вакуума.

Экзоэмиссия, сопровождающая фазовые переходы

Фазовые переходы I и II рода в объеме и на поверхности оксидированных металлов, полупроводников и диэлектриков являются одним из способов возбуждения экзоэмиссии, которая при этом проявляется как спонтанная экзоэмиссия, не требующая предварительного воздействия на образец. Интенсивная ТСЭ происходит при разложении объемных кристаллогидратов ($\text{CaSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), гидроксидов металлов или поверхностных гидратных соединений. Зарегистрированы всплески эмиссионного тока при температурах затвердевания металлов и сплавов, кристаллизации металлических стекол и других аморфных веществ, при полиморфных превращениях многих твердых тел, включая Sr , Ta , пирит и другие, при магнитных и сегнетоэлектрических переходах, переходах типа порядок — беспорядок в металлических сплавах, а также в фуллеритах.

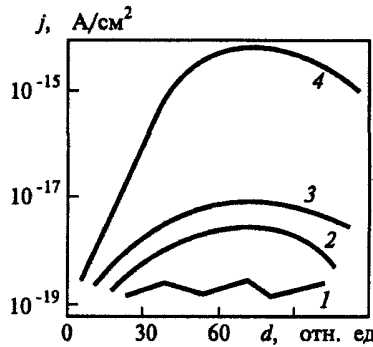


Рис. 8.6.2. ПРЭЭ с не чисто металлической поверхности Мо (1); при изменении толщины: оксидной пленки (2), вакуумного масла ПФМС-2 (3), пленки продуктов испарения оксидного термокатада (4). Измерения проводились через 20 с после возбуждения эмиссии

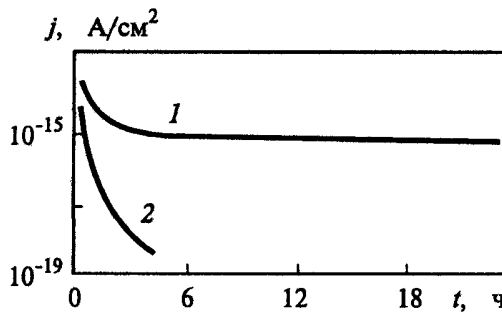


Рис. 8.6.3. ПРЭЭ с оксидного термокатада (1) и молибденового катода, активированного барием (2), при комнатной температуре

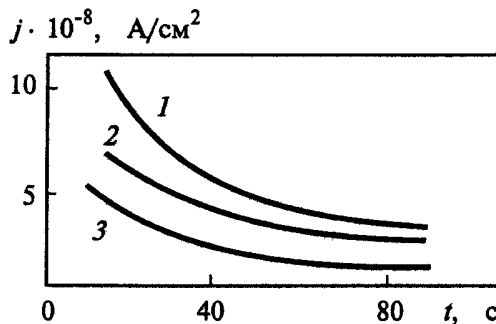


Рис. 8.6.4. ПРЭЭ при возбуждении газовым разрядом в порах катода в вакууме. Кривые 1, 2, 3 соответствуют току возбуждающего разряда 10^{-4} , $2 \cdot 10^{-5}$, 10^{-5} А

Обнаружены пики ТСЭ при структурных переходах в высокотемпературных сверхпроводниках типа $Y-Ba-Cu-O$, во многих металлах и сплавах. Всплески эмиссионного тока обнаружены при температурах фазовых переходов типа металл — полупроводник в пленках двуоксида ванадия на сапфире, в пленках магнитов с гигантским магнитным сопротивлением.

Экзоэмиссия после действия ионизирующих излучений

Независимо от рода мишени пики ТСЭ после радиационных воздействий (рентгеновское, α -, β -, γ -излучение, потоки электронов, УФ- и лазерное излучение) находятся в одних и тех же температурных интервалах (рис. 8.6.5, 8.6.6). Энергия для выхода зарядов поставляется за счет экзотермических процессов рекомбинации активных частиц в нарушенном слое поверхностного оксида по реакции $O + O^- \rightarrow O_2 + e$ и др. Для широкозонных кристаллов $\alpha-Al_2O_3$, BeO , $CaSO_4$, LiF и других прямая связь между интенсивностью ТСЭ, ФСЭ и дозой радиации позволяет использовать экзоэмиссию для измерения ионизирующих излучений в широких интервалах.

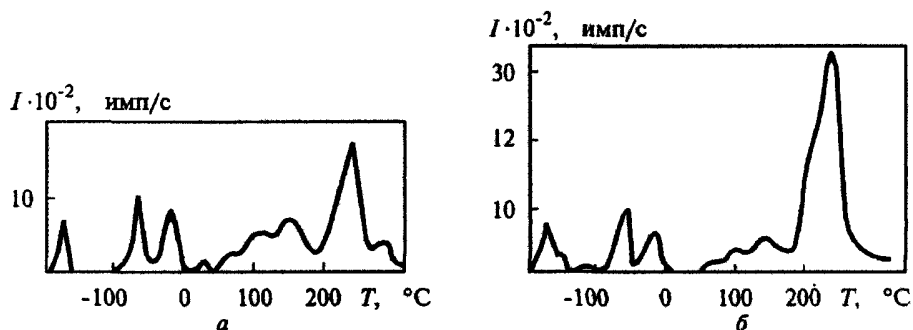


Рис. 8.6.5. ТСЭ в условиях сверхвысокого вакуума с поверхности алюминия (а) и меди (б), защищенных и выдержанных в течение двух часов на воздухе, после возбуждения потоком электронов, скорость нагрева $0,1 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{с}$, $\mathcal{E} = 750 \text{ эВ}$

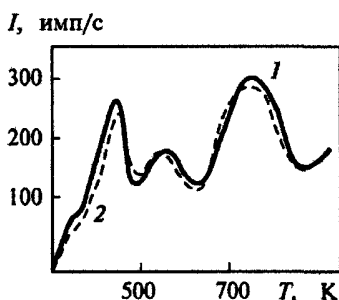


Рис. 8.6.6. ТСЭ с монокристалла Si (111) после действия потока электронов $\mathcal{E} = 1 \text{ кэВ}$: n -типа (1) и p -типа (2)

К явлениям экзоэмиссии следует отнести и лазерно-индуцированную эмиссию электронов, ионов, нейтральных атомов и фотонов с широкозонных кристаллов (MgO , NaNO_3 , CaCO_3 , $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Эмиссия электронов, которая наблюдается после окончания лазерного воздействия, по форме кинетической кривой подобна ионной составляющей (кривые 1 и 2, рис. 8.6.7). (Энергии эмитированных электронов меньше 1 эВ, тогда как максимальные энергии положительных ионов лежат в интервале 8...15 эВ.)

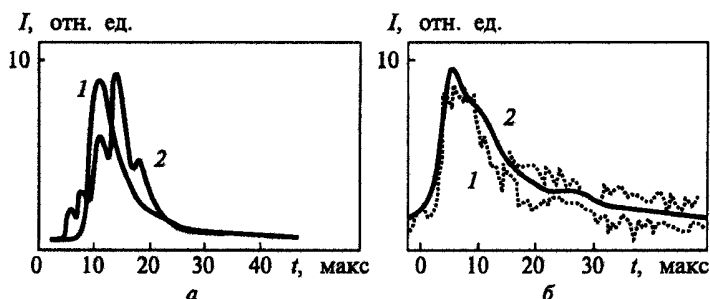


Рис. 8.6.7. Совпадение временных зависимостей послеэмиссии положительных и отрицательных зарядов над поверхностью MoO (а) и NaNO_3 (б): 1 — положительные ионы; 2 — отрицательные заряды. Возбуждение импульсом эксимерного лазера $2,5 \text{ Дж/см}^2$ и 210 мДж/см^2 соответственно и энергией фотонов меньше ширины запрещенной зоны

Экзоэмиссия после механических воздействий

Эта эмиссия возникает при нарушении адгезионных контактов, сжатии, растяжении или изгибе стекла, графитов, кристаллов оксидов-диэлектриков, кварца, полимеров и композитов. Начальные стадии разрушения сопровождаются локальным выделением теплоты, образованием дефектов и возбужденных состояний, оборванных связей и захваченных электронов. В результате происходит эмиссия электронов, ионов и нейтральных образований (рис. 8.6.8).

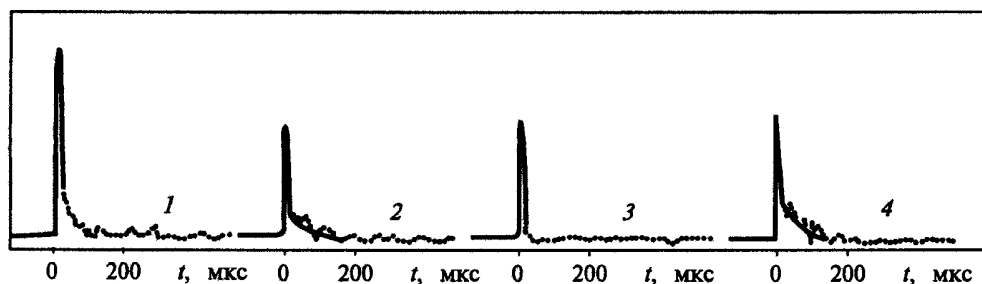


Рис. 8.6.8. Временная зависимость послеэмиссии электронов, вызванной разрушением при растяжении волокон диаметром 10 мкм: графитовых (1); стеклянных типа E (2); типа T (3) и эпоксидной смолы (4)

Эмиссия с композиционных материалов существенно отличается от эмиссии с исходных волокон в первую очередь значительно большим временем затухания. Сильное положительное заряджение развивающихся трещин приводит к флуктуациям электронного тока с графита. Кинетика затухания и время спада эмиссии электронов и положительных ионов совпадают (рис. 8.6.9). Механизм эмиссии включает разрыв химических связей с последующей рекомбинацией образующихся радикалов и зарядов.

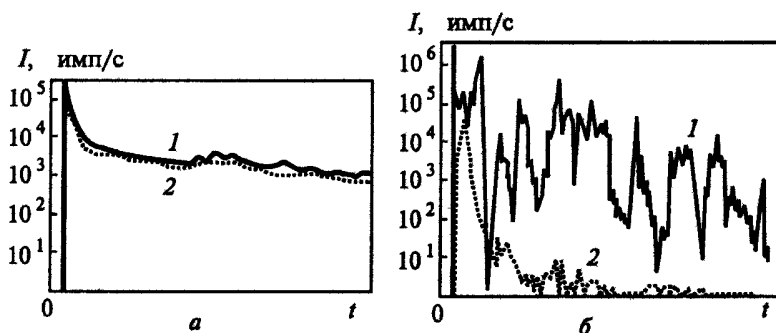


Рис. 8.6.9. Временная зависимость послеэмиссии, вызванной разрушением армированных эпоксидной смолой пучков стеклянных (а) и графитовых (б) волокон: 1 — электроны; 2 — положительные ионы

При износе в ходе сухого трения ряда металлов, полупроводников происходит так называемая *трибоэмиссия*. После снятия нагрузки эмиссия электронов затухает во времени, эмиссия положительных ионов тотчас прекращается. В атмосфере азота эмиссия не происходит, но активируется при впуске кислорода. Интенсивность эмиссии возрастает в ряду металл — полупроводник — изолятор и связана с заряджением поверхности. Существует корреляция между изменениями поверхностного потенциала, вызванного заряджением, и интенсивностью трибоэмиссии. Установлена прямая связь между интенсивностью эмиссии металлов и тепловой образований оксидов или нитридов. Результаты трактуются с позиции газоразрядной модели трибоплазмы. Контактная зона износа находится в состоянии трибоплазмы. Электроны, ионы и фотоны генерируются разрядом в сильном электрическом поле, возникающем при разделении зарядов на поверхности.

Экзоэмиссия, сопровождающая хемосорбцию и начальные стадии окисления

Эта эмиссия происходит при хемосорбции электроотрицательных молекул (кислорода, галогенов) на щелочных, щелочно-земельных металлах и металлах IV группы с невысокой работой выхода. Экзоэмиссия представляет неадиабатический канал релаксации, допускающий превращение реакции в электронное возбуждение. Механизм основан на процессах оже-девозбуждения при переходе электронов металла на глубоко

лежащие дырочные состояния адсорбата — уровни сродства (\mathcal{E}_A) адсорбирующейся молекулы. При этом должно выполняться соотношение $\mathcal{E}_A > 2\phi$. Эмиссия электронов и отрицательных ионов происходит при выдержке щелочных металлов (Cs, Na, Li) в кислороде (рис. 8.6.10).

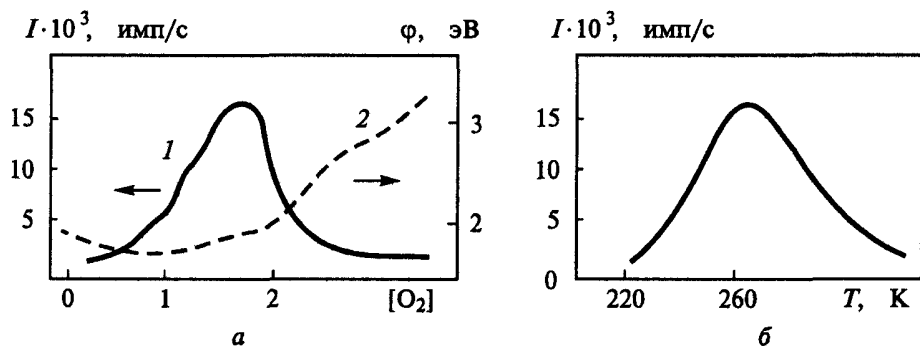


Рис. 8.6.10. Экзоэмиссия в ходе окисления монослоя Cs на Ru при температуре 220 К в зависимости от выдержки в кислороде при давлении $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па: 1 — ток экзоэлектронов; 2 — изменение работы выхода (а) и ТСЭ при последующем нагревании (б)

На ранних стадиях хемосорбции образуются пероксидные частицы $O_{2\text{адс}}^-$, небольшая часть которых (10^{-8}) распадается с образованием ионов O^- и их последующей эмиссией в вакуум.

Интенсивная послеэмиссия и ТСЭ электронов и ионов происходит с металлов (Al, Cu и другие металлы, сплавы, включая нержавеющие стали), подвергнутых электрохимической коррозии в агрессивных средах — кислотах, растворах солей. Форма кинетических кривых послеэмиссии и ТСЭ позволяет определить вид и глубину коррозионных повреждений. При питтинговой коррозии кинетические кривые имеют выраженный флуктуационный характер, обусловленный явлениями микропробоев в образующихся порах (питтингах). Гетерогенно-каталитические реакции, протекающие на металлах, оксидах, монокристаллах щелочных галогенидов, также сопровождаются эмиссией электронов и ионов.

ПРЭЭ используют для совершенствования технологии изготовления вакуумных и газоразрядных приборов. Регистрируя экзоэмиссию, можно прогнозировать вид разрушения материалов до начала его проявления. Экзоэмиссия позволяет исследовать электронные и ионные явления, сопровождающие физико-химические процессы на поверхности катализаторов и адсорбентов: адсорбцию, окисление, коррозию, гетерогенно-каталитические реакции, определять начальные стадии и прогнозировать вид коррозионных разрушений материалов.

8.7. Эмиссия при взаимодействии электронов с поверхностью. Вторичная электронная эмиссия

Рассмотрены закономерности вторичной электронной эмиссии (упругого и неупругого рассеяния первичных электронов и истинно вторичной эмиссии); эмиссии атомных частиц и фотонов.

При воздействии электронного пучка на твердое тело небольшая часть первичных электронов и некоторые из образовавшихся в результате неупругих соударений вторичных электронов в ходе случайного блуждания по объему твердого тела выходят из него.

Вторичная электронная эмиссия (ВЭЭ) представляет собой суперпозицию упругого и неупругого отражения первичных электронов и испускания истинно вторичных электронов. Эти процессы характеризуются соответственно коэффициентами упругого отражения $R = N_e/N_p$, неупругого отражения $\eta = N_u/N_p$, вторичной эмиссии $\delta = N_s/N_p$, где N_e , N_u , N_s , N_p — потоки упруго и неупруго отраженных первичных электронов пучка соответственно. Очевидно, что $R + \eta \leq 1$, но возможно $\delta > 1$, так как электрон с $\mathcal{E} \gg \phi$ может породить целый каскад соударений с образованием внутри среды до $10^2 \dots 10^3$ вторичных электронов. Суммарный коэффициент вторичной эмиссии

$$\sigma = (N_e + N_u + N_s)/N_p = R + \eta + \delta.$$

Энергетический спектр ВЭЭ содержит: упруго рассеянные первичные электроны с $\mathcal{E} \approx \mathcal{E}_p$, неупруго рассеянные с $\mathcal{E} \leq \mathcal{E}_p$, и истинно вторичные (т.е. выбитые из тела) электроны с $\mathcal{E} \approx 0 \dots 50$ эВ; граница между неупруго рассеянными и истинно вторичными электронами носит условный характер.

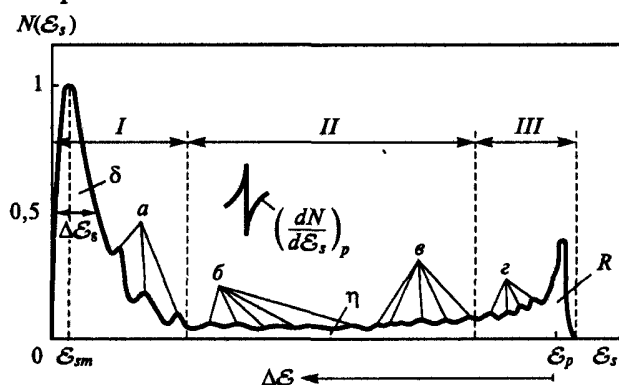


Рис. 8.7.1. Энергетический спектр вторичных электронов: область I — медленные истинно вторичные электроны; области II и III — неупруго и упруго отраженные первичные электроны; а — пики, обусловленные резонансным рассеянием медленных электронов у порогов неупругих каналов; б — оже-пики; в — ионизационные пики; з — пики характеристических потерь энергии

Энергетический спектр эмитируемых электронов достаточно сложен (рис. 8.7.1): при $\mathcal{E}_p > 10^2 \dots 10^3$ эВ большинство составляют истинно вторичные электроны (область I). Упруго отраженные электроны создают максимум при $\mathcal{E} \approx \mathcal{E}_p$ (область III). Значение R обычно составляет около 10%. Спектр неупруго отраженных электронов (область II) содержит группу максимумов — пиков *характеристических потерь энергии*, соответствующих первичным электронам, потратившим энергию на дискретные возбуждения (межзонные переходы, возбуждение плазмонов и пр.).

Упругое и неупругое отражение электронов

Упругое отражение электронов обусловлено дифракцией падающих на поверхность электронных волн на периодических изменениях потенциала решетки. Рассчитать дифракционную картину первого порядка при дифракции медленных электронов можно, согласуя волновую функцию падающих электронов и ее отражение с возбужденными в твердом теле блоховскими волнами. Если \mathcal{E}_p соответствует запрещенной зоне, то проникновение электронов в твердое тело запрещается, и падающие электроны полностью отражаются. Это обычно происходит только при низких значениях \mathcal{E}_p , так как вероятность появления запрещенных зон с ростом \mathcal{E}_p уменьшается; по этой же причине R имеет наиболее высокие значения при малых \mathcal{E}_p . Для диэлектриков с малым χ (MgO, BaO и др.) (рис. 8.7.2) R , например, достигает 0,5...0,8. При снижении χ R резко возрастает. У чистых металлических поверхностей и элементарных полупроводников (Ge, Si и др.) значения $R = 0,1 \dots 0,35$ максимальны в области энергий $\mathcal{E}_p = 3 \dots 20$ эВ (рис. 8.7.3). При $\mathcal{E}_p = 0,1 \dots 10$ кэВ наблюдается практически монотонное уменьшение R по закону $R(\mathcal{E}_p) = c\mathcal{E}_p^{-m}$, где c и m — постоянные, характерные для данного материала ($c \approx 5 \dots 8$, $m = 1,1 \dots 0,72$). Монотонный спад R с повышением \mathcal{E}_p связан как с возрастанием роли неупругого рассеяния при одновременном уменьшении полного сечения упругого рассеяния, так и с ростом дифференциального сечения упругого рассеяния в прямом направлении и уменьшением обратного рассеяния.

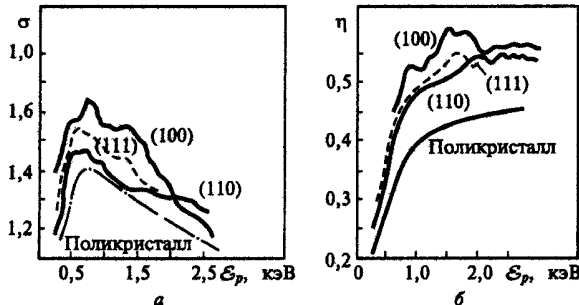


Рис. 8.7.2. Коэффициенты ВЭЭ для граней кристалла W (а, б)

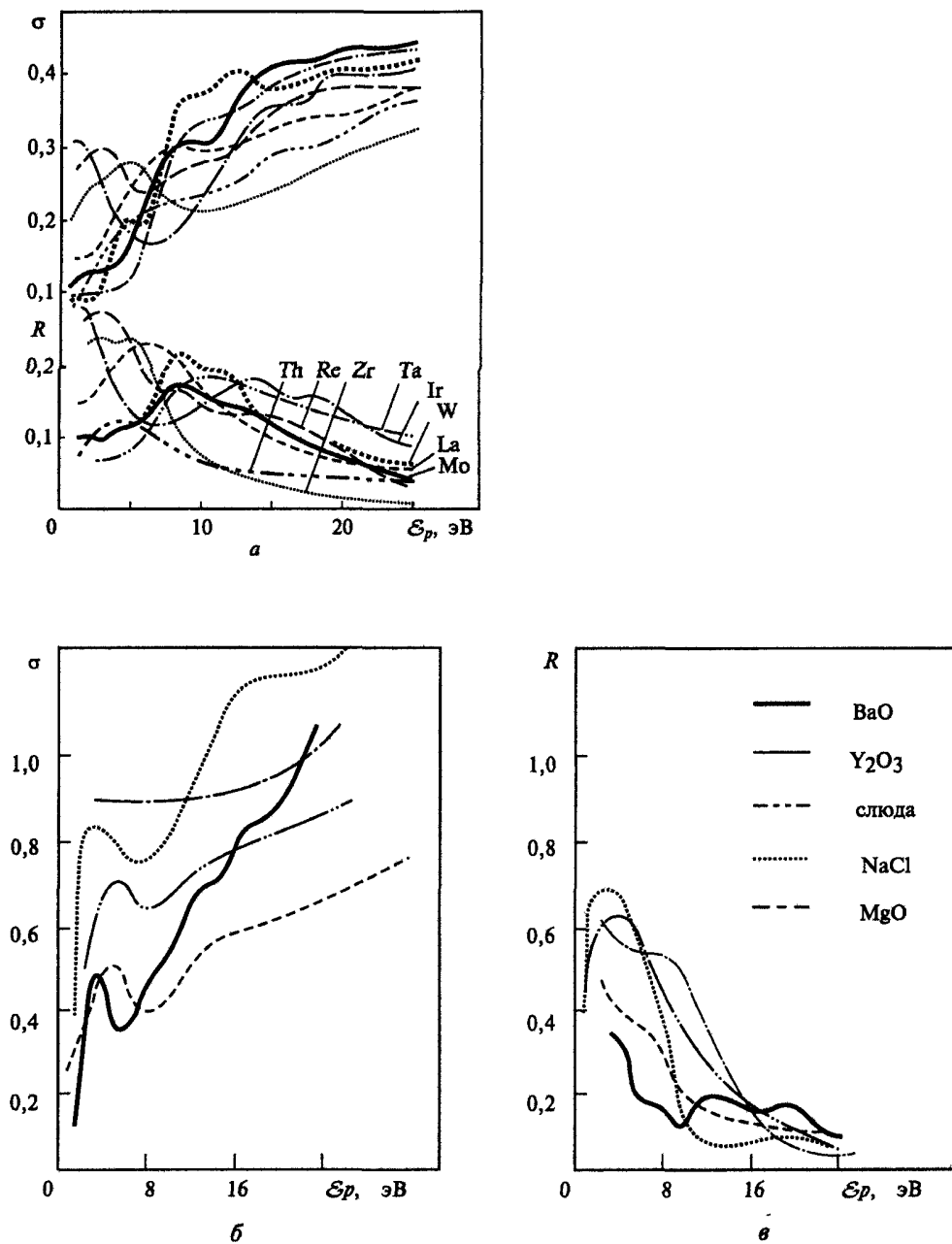


Рис. 8.7.3. Коэффициенты a ВЭЭ для металлов (а) и диэлектриков (б, в) в области малых энергий

У металлов и элементарных полупроводников на зависимость $R = R(\mathcal{E}_p)$ имеется широкий максимум при $\mathcal{E}_p \approx Z^2/8$ кэВ (где Z — атомный номер элемента), что связано с особенностями квантово-механического рассеяния электронных волн на отдельных атомах (аналогичный максимум в сечении упругого рассеяния наблюдается и в парах металлов).

Имеется много общего между упругим и неупругим рассеянием электрона на отдельных атомах и в твердотельной (или жидкой) среде. Специфика твердого тела проявляется в более высокой плотности вещества ρ , а также в том, что для твердого тела характерны коллективные эффекты, в частности, возбуждение поверхностных $\hbar\omega_{ps}$ и объемных $\hbar\omega_{pl}$ плазмонов. При этом в области малых углов рассеяния преобладает плазменный характер потерь, а при больших углах возрастает сечение рассеяния вследствие одночастичных возбуждений.

Для большинства металлов, полупроводников и диэлектриков η возрастает с повышением \mathcal{E}_p до $\mathcal{E}_p \approx 0,5 + 1$ кэВ (рис. 8.7.4, 8.7.5). При нормальном падении электронов на поверхность любого вещества значение η при любой энергии электронов не превышает 0,5. Величина η определяется \mathcal{E}_p и Z (см. рис. 8.7.5), а для соединений — эффективным атомным номером:

$$Z_{\text{эф}} = \sum_i n_i A_i Z_i / \sum_i n_i A_i,$$

где A_i и Z_i — соответственно атомные веса и порядковые номера i -х атомов в соединении, содержащем n_i атомов данного сорта.

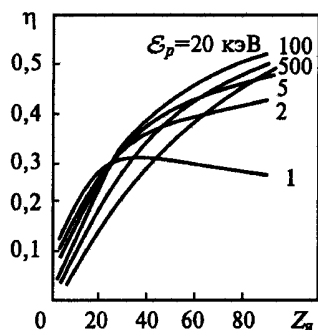


Рис. 8.7.4. Зависимость коэффициента неупругого отражения η от атомного номера для различных энергий первичных электронов

Коэффициент η возрастает с увеличением угла падения φ , причем чем меньше Z , тем эта зависимость сильнее; это связано с тем, что для легких элементов вследствие неизотропного (вытянутого в направлении первичного пучка) распределения неупруго рассеянных электронов по углам рассеяния («малоугловое» рассеяние) поворот первичного пучка

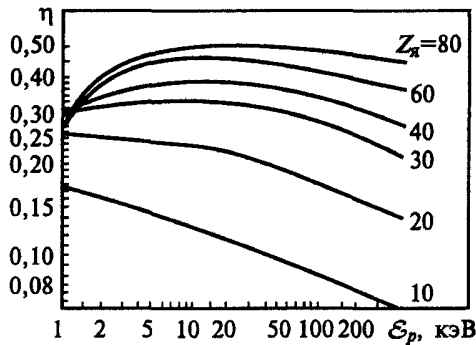


Рис. 8.7.5. Зависимость коэффициента неупругого отражения η от энергии первичных электронов для различных значений заряда ядра атомов мишени

относительно нормали к поверхности на угол φ приводит к росту η вследствие не только уменьшения глубины выхода неупруго рассеянных электронов, но и изменения направления их движения. В веществах с большим Z более вероятно многократное, почти диффузное рассеяние первичных электронов. Это обуславливает более слабую зависимость $\eta = \eta(\varphi)$, так как в данном случае играет роль лишь уменьшение глубины выхода электронов. Применима аппроксимация

$$\ln \eta = \ln B - \beta \cos^m \varphi,$$

где B — постоянная для конкретного вещества; значение m при $\mathcal{E}_p > 0,3$ кэВ для легких элементов и элементов со средними значениями Z (Be, Al, Ti, Ni, Ag) близко к единице, а для тяжелых элементов (Ba, Pb) равно $0,6 \dots 0,8$ в зависимости от \mathcal{E}_p . Однако при $\mathcal{E}_p < 0,3$ кэВ зависимость $\eta = \eta(\varphi)$ для тяжелых элементов сильнее, чем для легких.

Значение η не зависит от T и изменения агрегатного состояния, так как неупругое рассеяние происходит на отдельных атомах решетки.

Коэффициент η можно приближенно представить в виде

$$\eta = \eta_1 + \eta_\infty,$$

$$\eta_1 \approx Z(1 - \ln 2) / [16 \ln(2\mathcal{E}_p / \mathcal{E}_i)], \quad \eta_\infty = \text{const} \cdot Z^{1/3} \mathcal{E}_p^{1/2},$$

где \mathcal{E}_i — энергия, требуемая для образования вторичного электрона. Значение η_1 соответствует однократному рассеянию первичного электрона на атоме, а η_∞ — многократному. В области средних энергий вклад η дает в основном η_∞ , а в области высоких энергий — η_1 .

Истинно вторичная эмиссия

Истинно вторичные электроны — это электроны, которые до эмиссии принадлежали твердому телу: относительно медленные ($\mathcal{E} \approx 1 \dots 50$ эВ) электроны, возбужденные вследствие рассеяния первичного пучка, и

оже-электроны, испускаемые при рекомбинации дырок на внутренних оболочках атомов мишени и имеющие энергию равную разности соответствующих значений энергии внутренних электронных состояний (рис. 8.7.6).

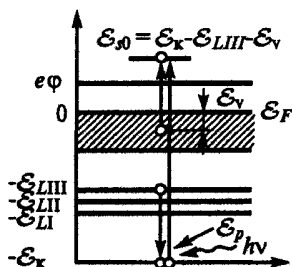


Рис. 8.7.6. Испускание оже-электрона

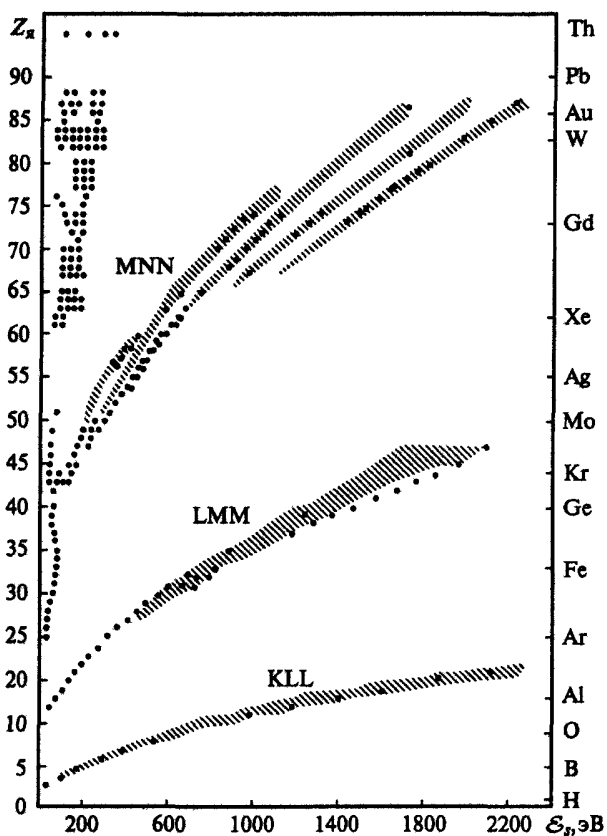


Рис. 8.7.7. Переходы KLL, LMM, MNN на плоскости $Z-\epsilon_s$, где ϵ_s — энергия вторичных электронов (положение оже-пиков для каждого элемента указано мелкими точками; крупными точками отмечены самые интенсивные пики)

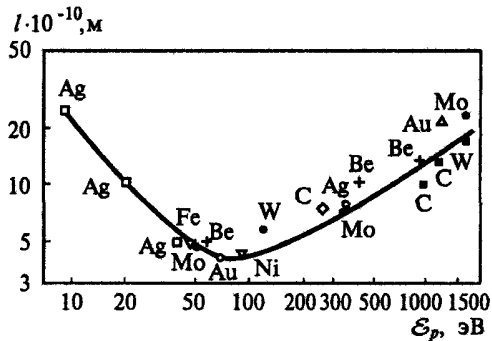


Рис. 8.7.8. Зависимость глубины выхода электронов от их энергии

Оже-электроны дают отдельные пики, характеризующие электронное строение данных атомов, т.е. спектры каждого элемента индивидуальны (рис. 8.7.7), что используется при диагностике элементного состава; эти спектры в значительной мере лежат в области неупруго рассеянных электронов с $\mathcal{E} \geq 50$ эВ (см. рис. 8.7.1). Количественный вклад оже-электронов в значение δ , однако, невелик.

Низкоэнергетичные истинно вторичные электроны эмитируют в результате трехэтапного процесса: возбуждение первичными электронами электрон-дырочных пар, диффузия возбужденных электронов к поверхности и выход их за пределы тела. Глубина выхода электронов из металлов невелика (рис. 8.7.8), т.е. δ определяется свойствами узкого приповерхностного слоя.

Энергетические и пространственные распределения

Если энергия вторичных электронов \mathcal{E}_s достаточно высока, чтобы можно было не учитывать деталей зонной структуры и считать эти электроны подчиняющимися законам движения свободных электронов, и если \mathcal{E}_p достаточно велика ($\mathcal{E}_p \geq 10^2 \dots 10^3$ эВ), чтобы большая часть вторичных медленных электронов внутри тела рождалась за счет ионизационных каскадов, а эффекты, связанные с анизотропией кристалла, несущественны, то энергетическое и угловое распределение истинно вторичных электронов, выходящих из тела, можно определить с помощью *транспортной теории*. В ней рассматривается образование вторичных электронов в полубесконечной среде, облучаемой потоком с энергией \mathcal{E}_p в направлении e , их движение к границе тела и прохождение поверхностного потенциального барьера $U_0 = \mathcal{E}_F + \phi$ ($U_0 = \chi$ для неметаллов). Если электрон-электронное сечение соударения σ и тормозную способность NS_{ee} представить в виде

$$d\Sigma/d\Delta\mathcal{E} = C\mathcal{E}^{-m} \Delta\mathcal{E}^{-1-m}, \quad C = \text{const}, \quad NS_{ee} = N C \mathcal{E}^{1-2m} / (1-m)$$

(где \mathcal{E} — энергия электрона; $\Delta\mathcal{E}$ — передача энергии при соударении; N — концентрация электронов), то число электронов, эмитируемых с поверхности металла в единицу телесного угла $d\Omega_1$ под углом θ_1 к нормали с энергией \mathcal{E}_1 составляет

$$J(\mathcal{E}_1, \mathbf{e}_1, \mathcal{E}_p, \mathbf{e}) d\mathcal{E}_1 d\Omega_1 = \\ = \Gamma_m(D(\mathcal{E}_p, \mathbf{e}) \mathcal{E}_1 d\mathcal{E}_1 | \cos \theta_1 | / [(\mathcal{E}_1 + U_0)^2 N S_{ee}(\mathcal{E}_1 + U_0)]) d\Omega_1; \quad (8.7.1)$$

здесь Γ_m — некоторая функция от m , выражающаяся через производные гамма-функции (табл. 8.7.1); $D(\mathcal{E}_p, \mathbf{e})$ — плотность энерговыделения в приповерхностном слое при торможении данного потока электронов с энергией \mathcal{E}_p в направлении \mathbf{e} ; $D = \beta N S_{ee}(\mathcal{E}_p)$, $\beta \approx 1/\cos \varphi$, φ — угол падения первичных частиц. Зависимость от φ объясняется увеличением длины треков на единицу поверхности при наклонном падении пучка, т.е. число каскадов ионизации и плотность рождения вторичных электронов в этом случае возрастают в приграничной области, откуда эти электроны могут выходить за границу, не теряя по пути энергию, необходимую для преодоления потенциального барьера на границе. При больших η значение β может увеличиваться вследствие возбуждения вторичных электронов отраженными электронами; особенно заметно это увеличение при $S_{ee}(\mathcal{E}_p) \ll S_{ee}(\mathcal{E}_\eta)$, $\mathcal{E}_\eta < \mathcal{E}_p$, где \mathcal{E}_η — энергия отраженных электронов.

Таблица 8.7.1

Функция Γ_m

m	Γ_m	m	Γ_m	m	Γ_m
— 3,0	1,6364	— 1,4	1,1381	0,2	0,5157
— 2,8	1,5775	— 1,2	1,0700	0,4	0,4152
— 2,6	1,5179	— 1,0	1,000	0,6	0,3024
— 2,4	1,4574	— 0,8	0,9279	0,7	0,2393
— 2,2	1,3959	— 0,6	0,8532	0,8	0,1698
— 2,0	1,3333	— 0,4	0,7755	0,9	0,0914
— 1,8	1,2696	— 0,2	0,6940	1,0	0,000
— 1,6	1,2046	0,0	0,6979		

Полное энергетическое распределение вторичных электронов получают интегрированием (8.7.1) по углам:

$$J(\mathcal{E}_1, \mathbf{e}_1, \mathcal{E}_p, \mathbf{e}) d\mathcal{E}_1 = \\ = \Gamma_m D(\mathcal{E}_p, \mathbf{e}) \mathcal{E}_1 d\mathcal{E}_1 / [N S_{ee}(\mathcal{E}_1 + U_0) (\mathcal{E}_1 + U_0)^2]. \quad (8.7.2)$$

Максимум в (8.7.2) достигается при $\mathcal{E}_1 = U_0 / (2 - 2m)$; ширина энерге-

тического распределения по полувысоте в единицах U_0 для разных m показана на рис. 8.7.9; максимальное значение J соответствует максимальной тормозной способности. Например, для ВЭЭ из Cu ($m = -1,8$; $\mathcal{E}_F = 7$ эВ; $\phi = 4,65$ эВ) по (8.7.2) полуширина $\Delta\mathcal{E}_{1/2} \approx 5,7$ эВ, а максимум достигается на 2,3 эВ. Приведенные соотношения неплохо описывают форму спектра ВЭЭ (рис. 8.7.10). Свойства падающих частиц влияют лишь на функции плотности энерговыведения D , эмиссия зависит только от значения D на поверхности, поскольку из объема выход электронов затруднен (они в большинстве уже затормозятся до энергий меньше U_0).

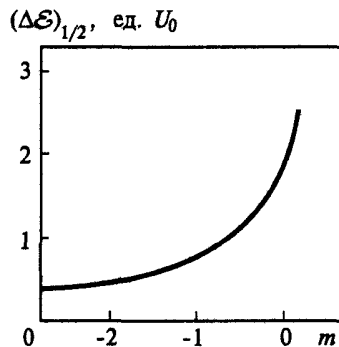


Рис. 8.7.9. Ширина энергетического спектра вторичных электронов

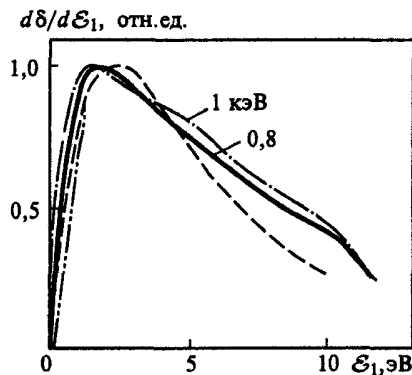


Рис. 8.7.10. Энергетические спектры вторичных электронов из Al при разных энергиях первичных электронов: штриховая линия — расчет по (8.7.2)

Для диэлектриков формулы (8.7.1), (8.7.2) приобретают вид

$$J(\mathcal{E}_1, \mathbf{e}_1, \mathcal{E}_p, \mathbf{e}) d\mathcal{E}_1 d\Omega_1 = \Gamma_m \{ D(\mathcal{E}_p, \mathbf{e}) \mathcal{E}_1 d\mathcal{E}_1 |\cos \theta_1| / [NS_{ee}(\mathcal{E}_1 + U_0)(\mathcal{E}_1 + U_0)(\mathcal{E}_1 + U_0 + (2 - m)\Delta\mathcal{E}_g)] \} d\Omega_1; \quad (8.7.3)$$

$$J(\mathcal{E}_1, \mathbf{e}_1, \mathcal{E}_p, \mathbf{e}) d\mathcal{E}_1 = \Gamma_m D(\mathcal{E}_p, \mathbf{e}) \mathcal{E}_1 d\mathcal{E}_1 / \{ NS_{ee}(\mathcal{E}_1 + U_0) \times (\mathcal{E}_1 + U_0) [\mathcal{E}_1 + U_0 + (2 - m)\Delta\mathcal{E}_g] \}. \quad (8.7.4)$$

Зависимости (8.7.1), (8.7.4) описывают и истинно вторичную эмиссию с обратной стороны мишени при облучении на прострел, D в этом случае относится к плотности рождения вторичных электронов у задней поверхности. При известном значении D характеристики первичных частиц не влияют на результат, и можно не уточнять их природу (это могут быть электроны, ионы, гамма-кванты и др.). При малых \mathcal{E}_p значение δ падает, поскольку уменьшается число возбуждаемых у поверхности электронов с $\mathcal{E} > U_0$. При $\mathcal{E}_p > U_0$ для металлов и $\mathcal{E}_p < U_0 + \Delta\mathcal{E}_g$ для диэлектриков истинно вторичная эмиссия прекращается, выход электронов определяется упругим и неупругим рассеянием.

Из (8.7.2), (8.7.4) следует, что зависимость $J = J(U_0)$ относительно слабая, степенная, т.е. при покрытии эмиттера тонким (меньше глубины выхода) слоем, изменяющим U_0 (но не до $U_0 < 0$), δ изменится несущественно.

Полные коэффициенты вторичной эмиссии можно получить из (8.7.2) интегрированием по энергиям вышедших электронов. Чаше используют более простые соотношения теории Штернгласса:

$$\delta \approx \frac{1}{2} N S_{ee}(\mathcal{E}_p) L_D K_s / \mathcal{E}_i,$$

где L_D — характеристическая длина диффузии, имеющая порядок длины пробега для неупругих соударений вторичных электронов; K_s — константа, отражающая вероятность прохождения через поверхностный потенциальный барьер с учетом распределения электронов по энергиям. Для металлов $\mathcal{E}_i \approx 25$ эВ, $K_s \approx 0,5$, а L_D определяется геометрическим сечением внешних целиком заполненных оболочек атомов металла. Максимум δ достигается при \mathcal{E}_p , соответствующих максимуму $S_{ee}(\mathcal{E}_p)$.

Вторичная электронная эмиссия с поверхностей с $\chi < 0$

Основной причиной ограничения ВЭЭ является потенциальный барьер U_0 : вторичные электроны, не имеющие достаточной скорости в направлении нормали, отражаются обратно. В момент «рождения» обычно $\mathcal{E} > U_0$, однако при неупругих рассеяниях по пути к поверхности большинство электронов тормозится; эмитируют электроны, возбужденные непосредственно в приграничной зоне.

Указанное ограничение снимается в системах с $\chi < 0$: даже пришедший с очень малой энергией на границу электрон здесь ускоряется тянущим полем и приобретает достаточную для выхода скорость, поэтому ВЭЭ многократно усиливается, глубина выхода существенно больше, а процесс этот управляется не релаксацией энергии вторичных электронов, а квазистационарной диффузией тепловых электронов (возможно, в электрическом поле) с учетом их рекомбинации. ВЭЭ из полупроводника толщиной d при длине пробега первичных электронов r

$$\delta = [\mathcal{E}_p(1 - R - \eta)/\mathcal{E}_i]F(d/L, r/L), \quad (8.7.5)$$

где \mathcal{E}_i — средние энергозатраты на образование одной электрон-дырочной пары, их приближенно можно определить через ширину запрещенной зоны $\Delta\mathcal{E}_g$:

$$\mathcal{E}_i \approx 2,8\Delta\mathcal{E}_g + 0,75 \text{ эВ};$$

$L = \sqrt{D\tau}$ — диффузионная длина, $D = l^2/(3\tau_0)$ — коэффициент диффузии электронов, l — длина свободного пробега электронов относительно рассеяния, τ_0 , τ — время между двумя рассеяниями и время жизни электрона до поглощения соответственно; фактор $(1 - R - \eta)$ учитывает упругое и неупругое отражение первичных электронов; F — эффективность собирания (рис. 8.7.11). При $r \ll L$ $F \rightarrow 1$, т.е. из тела выходят практически все вторичные электроны. Учитывая, что $\mathcal{E}_p \gg \mathcal{E}_i$, из (8.7.7) имеем $\delta \gg 1$ (до $10^2 \dots 10^3$), т.е. поверхности с $\chi < 0$ являются высокоэффективными эмиттерами (рис. 8.7.12).



Рис. 8.7.11. Расчетная эффективность собирания вторичных электронов на поверхности в режиме на отражение и «на прострел» в зависимости от глубины проникновения первичных электронов R (от их энергии), толщины вторичного эмиттера T и диффузионной длины L (S — скорость рекомбинации на тыльной поверхности)

При малых энергиях $\mathcal{E}_p \geq \mathcal{E}_p^*$ (где $\mathcal{E}_p^* \equiv \Delta\mathcal{E}_g$ — порог собственной ВЭД диэлектриков) в диэлектриках и полупроводниках глубина проникновения первичных электронов оказывается того же порядка, что и область поверхностного изгиба зон. Продвижение внутренних вторичных электронов в этой области не описывается (8.7.5). В этой области при ускорении в электрическом поле электроны становятся «горячими», что увеличивает как L , так и вероятность выхода электронов в вакуум.

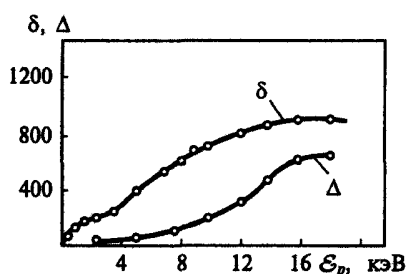


Рис. 8.7.12. Зависимость коэффициента истинно вторичной эмиссии на отражение $\delta(\mathcal{E}_p)$ и «на прострел» $\Delta(\mathcal{E}_p)$

Временное запаздывание вторичной эмиссии

При $U_0 > 0$ запаздывание ВЭЭ относительно первичного пучка определяется временем термализации вторичных электронов и составляет около 10^{-12} с, однако максимум $j_{\text{ВЭЭ}}(t)$ достигается раньше, при $t \approx 10^{-14}$ с от момента возбуждения — порядка времени установления квазиравновесной функции распределения «горячих» электронов по энергии и порядка времени пролета вторичных электронов с характерной скоростью $v_x = (2\mathcal{E}_{sm}/m_e)^{1/2}$ на характерные расстояния до поверхности (здесь \mathcal{E}_{sm} — средняя энергия «горячих» вторичных электронов).

Для веществ с $\chi < 0$ время затухания ВЭЭ определяется диффузией тепловых электронов, $t' = \Lambda^2/D$, где $\Lambda = r/3$ — глубина, на которой происходит рождение вторичных электронов; $D = \mu_e k_B T/e$ — коэффициент диффузии (для Si с $\mu_e = 10^3$ см²/(В с) при $T = 300$ К и $\Lambda = 5$ мкм — $t' \approx 10^{-8}$ с).

Суммарные коэффициенты вторичной эмиссии. Эффективные эмиттеры

При $\mathcal{E}_p \approx 1$ эВ, $\delta = 0$, большая часть эмитированных электронов — это упруго отраженные; выход электронов с $\mathcal{E} < \mathcal{E}_p$ (неупруго отраженных и истинно вторичных — здесь их невозможно отличить) быстро нарастает с увеличением \mathcal{E}_p и уже при $\mathcal{E}_p \geq 10$ эВ превалирует, так что в большинстве случаев значение и тенденции изменения σ отражают соответствующие закономерности истинно вторичной эмиссии, а максимум на распределении вторичных электронов достигается при $\mathcal{E}_s = \mathcal{E}_{sm} \approx 2 \dots 5$ эВ (рис. 8.7.13).

Для большинства веществ максимальные значения $\sigma_m > 1$ (они достигаются при $\mathcal{E}_p = \mathcal{E}_{pm}$). Значения \mathcal{E}_p , при которых $\sigma = 1$, называют соответственно первой и второй критическими энергиями \mathcal{E}_{p1} и \mathcal{E}_{p2} (рис. 8.7.14, 8.7.15). Кривые $\sigma = \sigma(\mathcal{E}_p)$ и $\delta = \delta(\mathcal{E}_p)$ имеют подобную форму для всех веществ — это следует из (8.7.3), (8.7.2) (рис. 8.7.16).

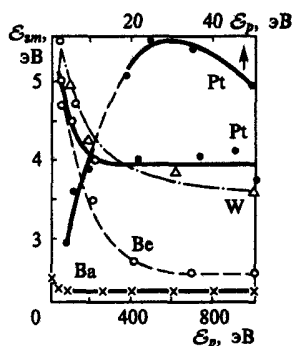


Рис. 8.7.13. Энергетический спектр вторичных электронов в координатах $\mathcal{E}_{sm} - \mathcal{E}_p$

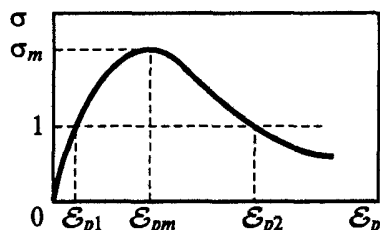


Рис. 8.7.14. Характерные значения полного коэффициента ВЭЭ

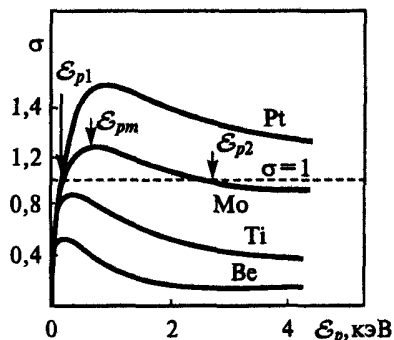


Рис. 8.7.15. Суммарные коэффициенты ВЭЭ $\alpha(\mathcal{E}_p)$ для некоторых металлов

Из формул (8.7.1), (8.7.2) следует зависимость δ и σ от сечения соударений для относительно медленных электронов ($\mathcal{E} \approx 10$ эВ) (ему пропорционально S_{ee} в знаменателях (8.7.1)–(8.7.4)). В металлах эти сечения велики из-за беспорогового возбуждения электронов с $\mathcal{E} \leq \mathcal{E}_p$. В связи с этим для металлов характерны малые глубины выхода истинно вторичных электронов (около $10 a$, см. рис. 8.7.8), $\sigma_m = 0,5 \dots 1,8$, $\mathcal{E}_{pt} = 0,2 \dots 0,9$ кэВ. Значение σ_m периодически изменяется с Z (рис. 8.7.17).

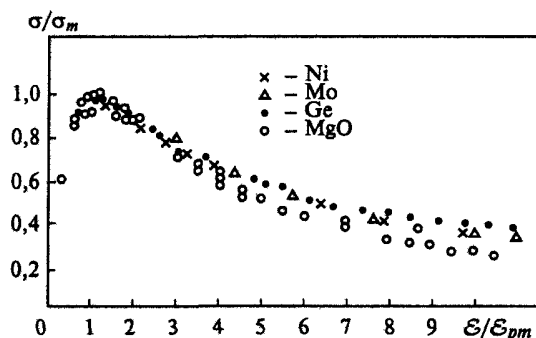


Рис. 8.7.16. Коэффициент вторичной эмиссии для некоторых веществ в относительных координатах $\sigma/\sigma_m - \epsilon_p/\epsilon_{pm}$

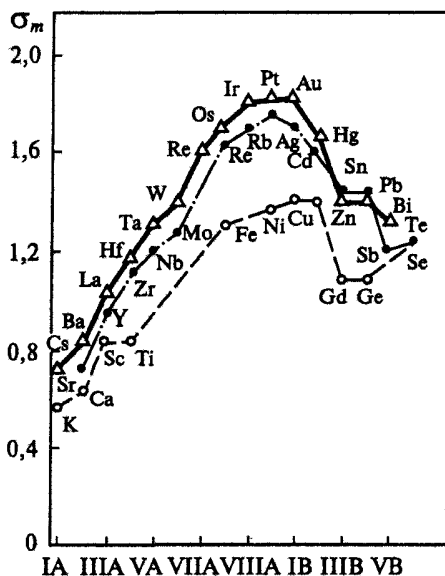


Рис. 8.7.17. Максимальный коэффициент ВЭЭ элементов 4—6-го периодов периодической системы

По значению $\epsilon_p^{(1)}$ металлы (применяемые как конструкционные в катодных узлах) располагаются в такой последовательности:

Pd	Pt	Nb	Ag	Au	Zr
100	130	150	150	160	175
Cu	Ni	Mo	W	Ta	Hf
200	200	220	230	230	275

В металлических сплавах, представляющих собой твердые растворы, σ_m изменяется с составом линейно между значениями, соответствующи-

ми σ_m составляющих (рис. 8.7.18). Химические соединения (в том числе металлические) имеют свои индивидуальные значения σ_m , которые могут, в частности, заметно превышать σ_m составляющих. Так, для Cs_3Sb $\sigma_m = 2,85$; $\mathcal{E}_{pm} = 750$ эВ, тогда как для Cs $\sigma_m = 0,72$; $\mathcal{E}_{pm} = 400$ эВ, для Sb $\sigma_m = 1,19$; $\mathcal{E}_{pm} = 600$ эВ (\mathcal{E}_{pm} — значение \mathcal{E}_p , при котором $\sigma = \sigma_m$). Многофазные сплавы имеют участки поверхности с различными значениями σ_m , \mathcal{E}_m , характеризующими каждую фазу.

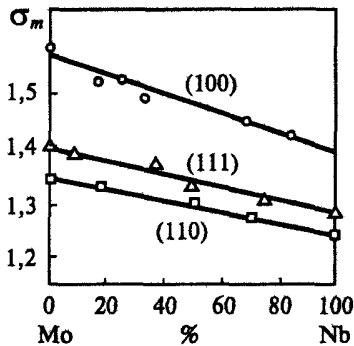


Рис. 8.7.18. Диаграмма состав — максимальное значение суммарного коэффициента ВЭ монокристалла сплава молибден — ниобий

Для собственных полупроводников при $\Delta\mathcal{E}_g < \chi$ все способные к эмиссии внутренние вторичные электроны могут взаимодействовать с электронами валентной зоны. Поэтому сечения взаимодействия вторичных электронов и скорости потери энергии также велики, и здесь характерны малые значения глубины выхода истинно вторичных медленных электронов, δ и σ : $1 \leq \sigma_m \leq 1,5$, $\mathcal{E}_{pm} = 0,3...0,8$ кэВ. Для широкозонных полупроводников с $\Delta\mathcal{E}_g > \chi$ (например, активированных оксидов щелочно-земельных металлов) скорости потери энергии значительно меньше, они определяются уже не возбуждением электронов, а рассеянием на дефектах и (или) фононах. В преобладании последнего механизма проявляется температурная зависимость δ и σ : с охлаждением поверхности $j_{ВЭ}$ растет. Поскольку вероятность электрон-фононного рассеяния при $\mathcal{E}_e \approx 1...10$ эВ примерно пропорциональна $2n_\omega(T) + 1$, где $n_\omega(T) = 1/(\exp(\hbar\omega_E/k_B T) + 1)$, эта зависимость с учетом диффузионного характера движения электронов имеет вид

$$\delta(T_1)/\delta(T_2) = \{[2n_\omega(T_2) + 1]/[2n_\omega(T_1) + 1]\}^{1/2}$$

(ω_E — средняя частота колебаний атомов в решетке в модели Эйнштейна). У диэлектриков с большим содержанием примесных и дефектных центров, обладающих высокими значениями χ (слюда, стекло, кварц, фторопласт, полиэтилен и др.), коэффициент σ_m низок ($1 < \sigma_m < 3$), а значение $\mathcal{E}_p^{(2)}$ составляет порядка нескольких килоэлектронвольт. Для

пленок и монокристаллов щелочно-галогидных солей (NaCl, RbCl, CsI, CsBr и др.), а также оксидов щелочно-земельных металлов (MgO, CaO, SrO, BaO) $\sigma_m = 10 \dots 30$ при $0,6 \leq \mathcal{E}_{pm} \leq 2,5$ кэВ, при этом энергия $\mathcal{E}_p^{(1)} \approx 10$ эВ, а $\mathcal{E}_p^{(2)} > 10$ кэВ.

Значение σ_m (т.е. δ_m) определяется тонкими слоями, ВЭЭ-свойства реальных металлических поверхностей зависят от наличия на них окисных пленок; как правило, они существенно увеличивают σ (табл. 8.7.2).

Таблица 8.7.2

Коэффициенты вторичной эмиссии металлов и их оксидов

Материал	Be	BeO	Mg	MgO	Al	Al ₂ O ₃
σ при $\mathcal{E}_p = 2$ кэВ	0,19	1,57	0,47	6,5	0,49	2,0

Для монокристаллов полярные диаграммы углового распределения электронов обладают заметной тонкой структурой, максимумы которой соответствуют кристаллографическим направлениям с плотной упаковкой, что связано с дифракцией первичных электронов на атомах различных плоскостей монокристалла: потоки упруго отраженных электронов, движущиеся вдоль атомных рядов с плотной упаковкой, создают на своем пути к поверхности вторичные электроны, выходящие в вакуум преимущественно в тех же направлениях, что и первичные упруго и неупруго рассеянные электроны. Та же причина обуславливает появление наиболее заметной тонкой структуры, интенсивность которой зависит от T , и на других основных характеристиках ВЭЭ из монокристаллов: $R = R(\mathcal{E}_p, \varphi)$, $\eta = \eta(\mathcal{E}_p, \varphi)$, $\sigma = \sigma(\mathcal{E}_p, \varphi)$ (рис. 8.7.19). Функция $\delta = \delta(\mathcal{E}_p)$, так же как и $\sigma = \sigma(\mathcal{E}_p)$, не является плавной, на ее восходящем участке, особенно для диэлектриков, наблюдается тонкая структура, связанная с пороговыми явлениями, т.е. с изменением наклона $\delta = \delta(\mathcal{E}_p)$ вблизи порогов возбуждения различных одночастичных каналов и каналов плазменных колебаний (происходит замедление при энергиях, соответствующих возбуждению поверхностных, объемных, кратных и гибридных плазмонов, и увеличение роста при включении каждого нового межзонного перехода) — рис. 8.7.20.

На δ у диэлектриков с низкими значениями χ и большими $\Delta\mathcal{E}_g$ (NaCl, KCl, MgO и др.) может влиять электрическое поле E : как отмечалось выше, если поверхность тонкой диэлектрической мишени заряжена положительно по отношению к металлической подложке, то сильное поле способствует увеличению δ из-за того, что на диффузионное движение электронов накладывается их дрейф к поверхности. Однако увеличение δ вследствие этого эффекта в сплошном слое диэлектрика не может быть большим ($\Delta\delta/\delta \leq 4$ при напряженностях полей $E = 10^6 \dots 10^7$ В/м) из-за рассеяния «горячих» электронов на фононах.

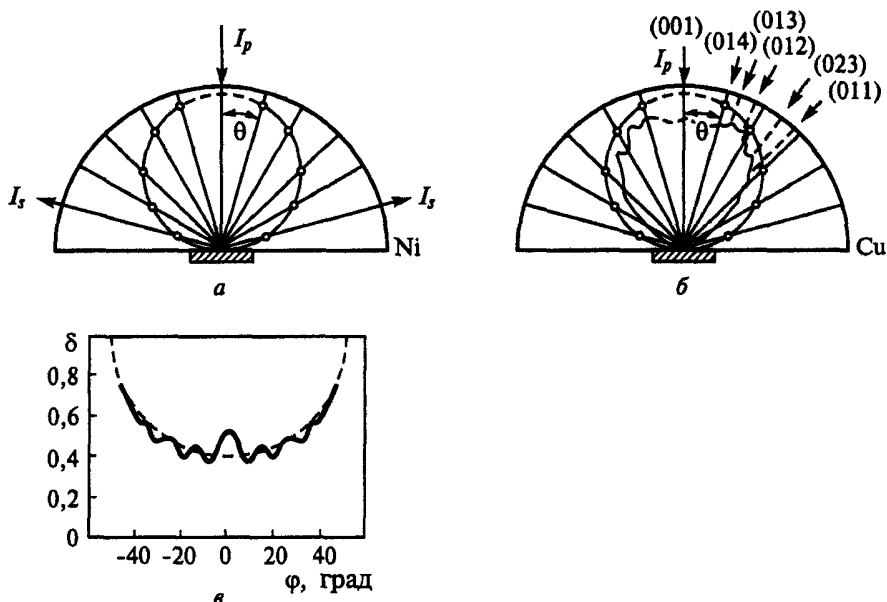


Рис. 8.7.19. Угловые зависимости истинно вторичной эмиссии: угловые распределения по углам вылета для поликристалла Ni (а) и монокристалла Cu (б); зависимость δ от угла падения пучка на грань (111) монокристалла Si при $\mathcal{E}_p = 2$ кэВ ($\delta(\varphi) \approx \delta(0) \sec \varphi$)

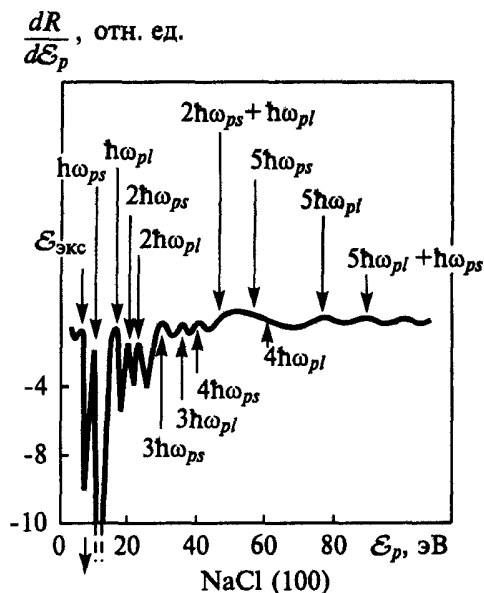


Рис. 8.7.20. Энергетический спектр неупругого отражения

Усиление полем особенно заметно в пористых диэлектрических слоях с низкой первой критической энергией $\mathcal{E}_p^{(1)}$ ($\mathcal{E}_p^{(1)} \leq 10 \dots 15$ эВ). В таких мишенях поле способствует генерации из пор дополнительного количества медленных электронов. Кроме того, возможно и размножение вторичных электронов в порах, если их энергия, приобретенная в поле при движении между стенками пор, окажется больше $\mathcal{E}_p^{(1)}$. В сильно пористых положительно заряженных средах из NaCl, KCl, MgO и других δ увеличивается до нескольких десятков (до 50...100), а энергия \mathcal{E}_m сдвигается к значениям, равным нескольким килоэлектронвольтам. Такой вид практически безынерционной эмиссии получил название *ВЭЭ, усиленной полем*. При $\delta \geq 10^2$ вследствие обратной (оптической) связи на фотонах рекомбинационного ультрафиолетового излучения, достигающих подложки, ВЭЭ может происходить в режиме самоподдержания, когда заряженная пористая диэлектрическая мишень начинает испускать электроны без внешней бомбардировки.

Тип твердотельного эмиттера для получения высоких коэффициентов ВЭЭ выбирают по аналогии с выбором фотокатодов (см. разд. 8.4). Отличия от ФЭЭ связаны с тем, что электроны обычно имеют значительно более высокую энергию, чем фотоны видимого или инфракрасного диапазона, и $\Delta\mathcal{E}_g$ у вторичного эмиттера не так существенно, как в случае фотозмиттера. Это позволяет изготавливать эмиттеры вторичных электронов из диэлектриков (галогениды щелочных металлов, MgO, BeO).

Наиболее эффективными вторичными эмиттерами являются полупроводники с $\chi < 0$: σ и δ достигают $10^2 \dots 10^3$, и разброс эмитируемых электронов по энергиям составляет всего около 0,1 эВ; их недостатки — необходимость контроля за средой и значительное время запаздывания. Применяют также сплавы Ag—Mg, Al—Mg, Cu—Be, Ni—Be с образованием на поверхности оксидов MgO или BeO, сплавы типа Me— R_mO_n (Me = W, Mo, Ta, Nb, Re, Cr, Cu, Ni, Pd; R_mO_n = BaO, MgO, BeO, Li₂O, Al₂O₃, SrO, Y₂O₃, Se₂O₃ (табл. 8.7.3).

Таблица 8.7.3

Характеристики вторичных эмиттеров с оксидными пленками

Состав	Соотношение оксидов	σ_m		$\mathcal{E}^{(1)}$, эВ	
		основы	сплава	основы	сплава
Pd—Li ₂ O—BaO	1 : 1	1,75	4,5—4,7	100	20—25
Ni—Li ₂ O—BaO	1 : 1	1,34	2,8—3,1	200	45—50
Ni—BaO—BeO	2 : 3	1,35	3,3—3,5	200	55—60
W—BaO—BeO	2 : 3	1,40	1,9—2,1	230	65

Применяют сплавы на основе Ni с химическими соединениями, содержащие Ba (Ni—Al₄Ba, $\sigma_m = 4,2$), соединения на основе благородных металлов с La, Th, Ba (табл. 8.7.4).

Таблица 8.7.4

Характеристики вторичных эмиттеров

Состав сплава	σ_m	
	основной фазы тугоплавкого металла	двойного сплава
Pt + Ba	1,80	3,00
Pd + Ba	1,70	2,60
Ir + La	1,80	2,74
Ir + Th	1,80	2,00
Os + La	1,80	2,20

Эмиссия фотонов при электронной бомбардировке

При рассмотрении быстрых электронов на ионах решетки происходит торможение, сопровождаемое излучением с мощностью на единицу длины пробега, равной тормозной способности частиц при испускании фотонов (см. разд. 5.4). Формируется непрерывный спектр излучения с $h\nu$ от 0 до \mathcal{E}_p (рис. 8.7.21). В случае оптически плотных в данном диапазоне спектра тел глубина выхода фотонов близка к их длине свободного пробега. В рентгеновской и гамма-областях спектра многие материалы прозрачны или полупрозрачны, и излучение выходит из всего объема тела, в котором тормозятся первичные электроны.

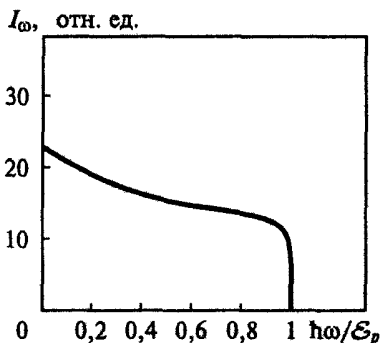


Рис. 8.7.21. Интенсивность в единицах $\sigma = Z_2^2(e^2/mc^2)^2/137$ когерентного тормозного излучения для Cu при $T = 273$ К и $\mathcal{E}_p = 200$ МэВ

На непрерывный спектр накладывается линейчатая структура, соответствующая фоторекомбинации электронов с дырками во внутренних оболочках атомов; спектр энергии фотонов характеризует внутренние электронные оболочки атомов, он индивидуален для различных элементов (рис. 8.7.22). При каналировании релятивистских электронов последние испытывают периодическое ускорение в полях ионов, что вызывает генерацию жесткого излучения в направлении движения электронов.

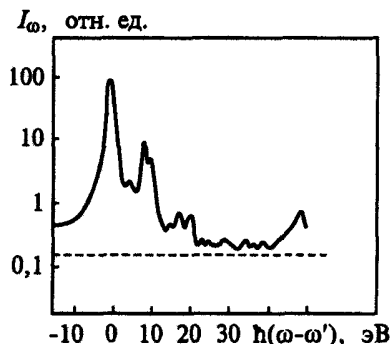


Рис. 8.7.22. Спектр рентгеновского излучения К-оболочки Mg

Распыление неметаллов электронным пучком

Передача энергии электронам в металле не приводит к распылению, так как электроны проводимости быстро распределяют ее по значительному объему. Для неметаллов электроны возбуждаются в основном в локализованные состояния, и их распад сопровождается эмиссией электронов, образованием фононов, фотонов, эмиссией атомов (ионов) отдачи. Этот последний механизм и приводит к распылению и проявляется уже тогда, когда $\mathcal{E}_p > \mathcal{E}_s$ (где \mathcal{E}_s — энергия связи), но импульс электрона далек от порогового для распыления в результате парного соударения. Наиболее эффективен такой механизм при облучении электронами щелочно-галогидных соединений; процесс включает образование экситонов, их диффузию к поверхности и передачу энергии атому отдачи. Электронное возбуждение может вызывать также химическое разложение или изменение структуры бомбардируемого вещества (например, полимеров); продукты разложения покидают вещество, в частности, путем диффузии к поверхности и термодесорбции.

Тепловое воздействие мощного электронного пучка

Концентрированный электронный пучок большой мощности действует на вещество как поверхностный или объемный источник энергии (в зависимости от соотношения длины пробега электронов и размеров сре-

ды), причем при релаксации первичных возмущений почти вся энергия преобразуется в тепловую, и происходят соответствующие фазовые и структурные превращения. При этом температура поверхности может превысить температуру плавления или кипения, и с поверхности происходит вынос массы как в паровой, так и в капельной фазе.

- Коэффициенты упругого отражения электронов малы при энергиях электронов больше десятков электронвольт. Коэффициенты неупругого отражения и истинной ВЭЭ по приведенным данным можно оценить количественно для любого вещества. В диэлектриках и полупроводниках возможно возбуждение отдельных локализованных электронных состояний, приводящее к эмиссии атомарных частиц.

8.8. Взаимодействие с поверхностями медленных атомов и ионов

Рассмотрены процессы при воздействии на поверхность твердых тел относительно медленных атомов и ионов (т.е. с кинетическими энергиями меньше энергии связи атомов тела \mathcal{E}_s): отражение, адсорбция, испарение, поверхностная ионизация и рекомбинация, потенциальная ион-электронная эмиссия.

При упругих ион-атомных взаимодействиях кинетическая энергия иона передается атомам твердого тела как целому. В результате происходят: смещения атомов из узлов кристаллической решетки (образование дефектов Френкеля); генерация фононов и фокусонов, приводящая к распылению; вторичная ионная эмиссия; при неупругих воздействиях — возбуждение электронов среды путем межзонных и внутризонных переходов с такими явлениями, как ионно-электронная эмиссия, радиационная (индуцированная) проводимость, возбуждение излучения (например, люминесценция) и др.

При больших энергиях атомных частиц (более 10^5 эВ) в твердом теле с заметной вероятностью протекают ядерные реакции типа (p, α) , (d, p) , (d, α) , так как энергия атомной частицы (p, d, α) превышает потенциальный барьер, обусловленный кулоновским взаимодействием ядер.

Аккомодация

При малых энергиях первичных атомов (ионов) $\mathcal{E}_p \ll \mathcal{E}_s$ происходит коллективное взаимодействие падающего атома с решеткой, возможны упругое и неупругое рассеяние (с обменом импульсом и энергией с фононами), физическая адсорбция с малыми \mathcal{E}_s , образование прочной хемосорбционной связи и др.

Проникновение атомов в глубь решетки обусловлено лишь диффузионными процессами.

Для ряда задач, связанных с теплообменом или течением газа (плазмы) около твердых поверхностей, достаточно описания взаимодействия на уровне *коэффициента аккомодации* α , который количественно отражает следующие модельные представления. Некоторая доля α падающих атомов приходит в тепловое равновесие с поверхностью и покидают ее в соответствии с диффузной, косинусоидальной диаграммой направленности, в то время как остальные $(1 - \alpha)$ отражаются упруго. Реальная диаграмма направленности имеет вид лепестка (рис. 8.8.1). Значение α указывает на эффективную ширину лепестка. Между α и вероятностью β адсорбции атома газа на поверхности при данных T и l (где l — энергия адсорбции) имеется однозначная зависимость (рис. 8.8.2). Кроме α применяют *коэффициент аккомодации энергии*

$$\alpha_e = (\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_r) / (\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_s)$$

(где \mathcal{E}_i , \mathcal{E}_r — энергия падающих и уходящих атомов; \mathcal{E}_s — энергия уходящих атомов при тепловом равновесии газа со стенкой) и *коэффициент аккомодации тангенциального импульса*

$$\alpha_\tau = (p_{ik} - p_{rk}) / p_{ik}$$

(где p_{ik} , p_{rk} — средние импульсы падающих и отраженных атомов). В случае многократного рассеяния на шероховатой поверхности эффективные значения коэффициентов аккомодации

$$\bar{\alpha}_e = 1 - (1 - \alpha_e)^n,$$

где n — среднее число рассеяний для одного атома.

Оценки α_e в рамках модели невзаимодействующих плотноупакованных твердых сфер (при произвольных направлениях падения атомов (ионов)) дают

$$\alpha_e = 2\mu / (1 + \mu)^2,$$

где $\mu = M_1 / M_2$. Для учета влияния на диаграмму рассеяния неупругих процессов (рождения фононов) применяют модели, где принимается во внимание тепловое движение.

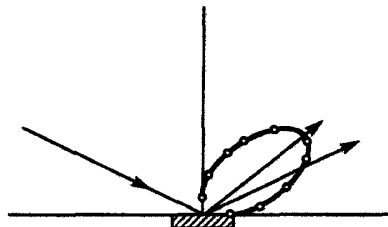
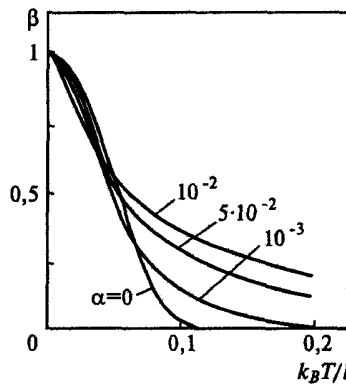


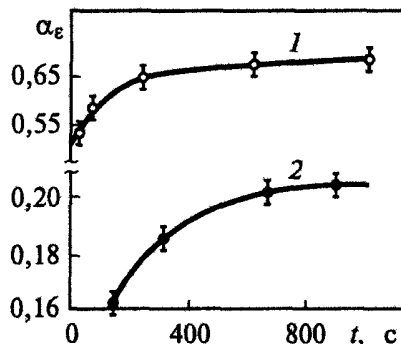
Рис. 8.8.1. Лепестковое рассеяние

Рис. 8.8.2. Вероятность адсорбции при разных α

Более подробная решеточная модель описывает возмущение при падении атома на трехмерную полубесконечную упругую решетку. Взаимодействия атомов тела между собой и с падающим ионом описываются парными потенциалами (для ионных и металлических кристаллов) или более сложными псевдопотенциалами (для ковалентных и молекулярных кристаллов), которые подбирают в соответствии с дисперсионной зависимостью для фононов данной решетки.

Следующий уровень сложности описания — квантово-механические теории, учитывающие такие эффекты, как влияние дифракции волновых функций (например, при взаимодействии атомов с чистыми плоскими поверхностями ионных кристаллов, служащих как бы дифракционными решетками); наличие дискретных уровней энергии атомов; адсорбция на поверхности и др.

Так как падающие атомы взаимодействуют непосредственно лишь с внешним рядом атомов мишени, значение α чувствительно к чистоте поверхности (рис. 8.8.3—8.8.5).

Рис. 8.8.3. Зависимость α_e системы Ne—Ta (1) и Kr—W (2) от времени, прошедшего после очистки поверхности ($T \approx 300$ К)

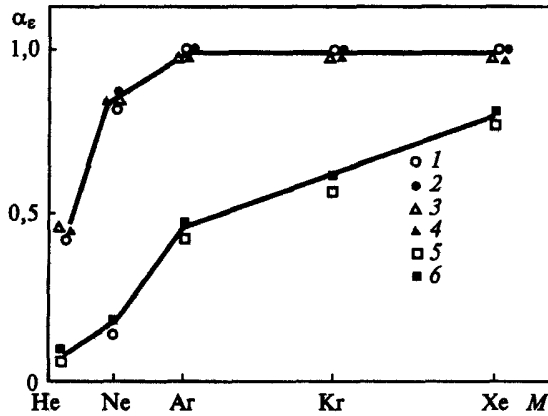


Рис. 8.8.4. Коэффициент аккомодации энергии атомов инертных газов: 1 — W; 2 — Ta; 3 — Pt; 4 — Ni (без термической очистки); 5 — W; 6 — Ta (с отжигом в водороде)

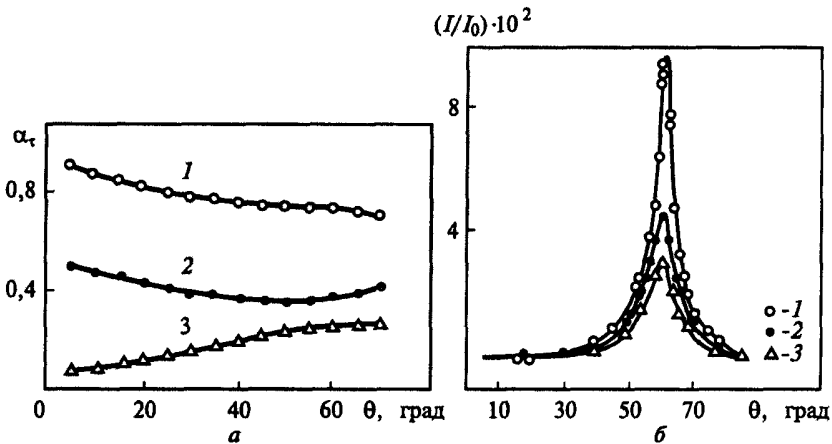


Рис. 8.8.5. Влияние очистки поверхности на перенос тангенциального импульса в системе He—Au (111): а — коэффициент аккомодации тангенциального импульса; б — эпюры рассеяния; 1 — после электролитической полировки; 2 — один очистительный цикл; 3 — два очистительных цикла; I_0 — интенсивность первичного пучка; I — интенсивность рассеянного пучка; θ — угол, отсчитываемый от нормали к поверхности

При рассеянии обмен энергией с фоновым газом может приводить как к уменьшению, так и к увеличению \mathcal{E}_s и соответствующему повороту вектора импульса как на меньший, так и на больший угол (относительно угла зеркального отражения). Процессы эти более вероятны при высоких температурах, что приводит к расплыванию диаграммы направленности (рис. 8.8.6).

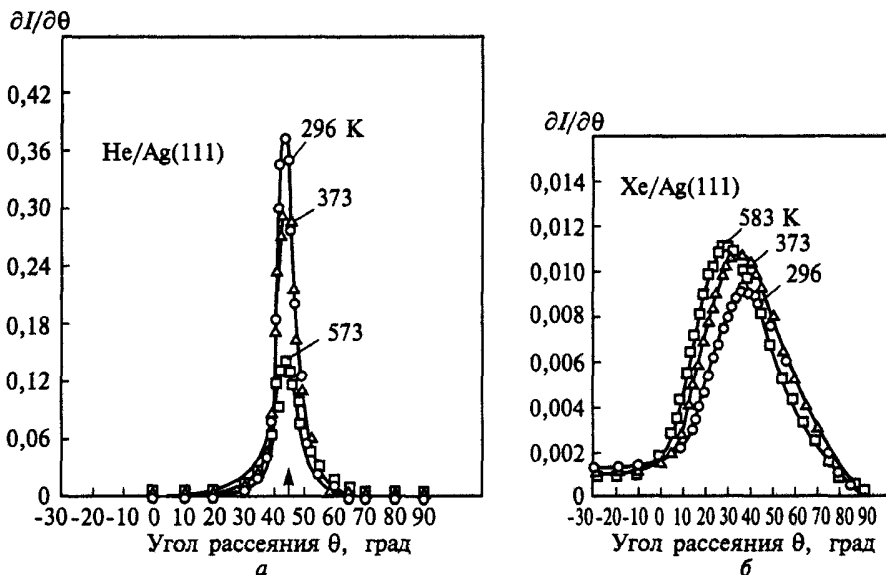


Рис. 8.8.6. Угловое распределение рассеянных на Ag (111) атомов: а — He; б — Xe

Испарение и адсорбция

На поверхности могут удерживаться (адсорбироваться) чужеродные атомы — адатомы (как молекулы могут состоять из атомов различных элементов). По характеру электронного распределения различают следующие виды адсорбции.

Физическая адсорбция. Ван-дер-Ваальсово взаимодействие (например, адсорбция инертных газов на металлах, O_2 и N_2 на активированном угле и др.), связаны с поляризацией адатомов, электроны которых остаются у «своих» ядер в поле зеркального изображения, при этом «центр тяжести» электронной оболочки смещается относительно ядра к поверхности и энергия (теплота) адсорбции l определяется разностью потенциалов припорогового поля на расстоянии этого смещения; значения l невелики из-за малой длины образующегося диполя.

Химическая адсорбция происходит с существенной перестройкой волновых функций адатомов или адсорбированных молекул. Выделяют *гомополярную (ковалентную) связь*, когда адатом остается квазинейтральным (например, H на Ni), и *гетерополярную (ионную)* с ионизацией адатома. В первом случае l соизмерима с ее значением при физической адсорбции. Во втором случае возможно образование *акцепторной связи* (плотность электронного газа увеличивается у адатома, т.е. он заряжается отрицательно) или *донорной* (электрон уходит в кристалл, и адатомы превращаются в положительные ионы). В обоих случаях адатомы удерживаются

живаются силами зеркального изображения положительного или отрицательного иона, l значительно больше, чем при гомополярной связи. Акцепторами служат электроотрицательные атомы с большим сродством к электрону, а донорами — атомы с малой энергией ионизации $I_i < \phi$.

При адсорбции молекул может происходить их квазидиссоциация с «высвобождением» части связей, что в ряде случаев облегчает протекание химических реакций (это объясняет каталитическую активность поверхностей твердых тел). Квазидиссоциация требует затрат энергии, поэтому энергия хемосорбции молекулы может быть в ряде случаев невелика (порядка энергии физической адсорбции) при значительной энергии связи частиц с поверхностью.

Значения l различны над узлами и междоузлиями кристалла, на вогнутой и выпуклой поверхностях микрорельефа, у выхода дефектов структуры и др. Характерное время нахождения адатома во «впадине» поверхностного энергетического рельефа τ определяется временем тепловых колебаний $\tau_0 \approx h/(k_B \Theta_E)$ (при $T \geq \Theta_E$) и потенциальным барьером U (энергией миграции):

$$\tau = \tau_0 \exp[-U/(k_B T)] \quad (8.8.1)$$

— уравнение Френкеля (см. разд. 2.1). Если значение $k_B T$ сравнимо с U , то адатомы мигрируют по поверхности, рассеиваясь на неоднородностях; если $k_B T \geq U$, то скорость этого движения соответствует тепловой скорости атомов. При малой степени покрытия $\Theta \ll 1$; адатомы ведут себя как двумерный идеальный газ; если $\Theta \leq 1$, то скопления адатомов образуют области с монокристаллическим покрытием, имеются и более разреженные области с $\Theta < 1$ — происходит «конденсация» (что приводит к появлению поля пятен). Глубина поверхностных потенциальных ям значительно увеличивается у микронеоднородностей поверхности размерами примерно равными a (микровпадин, микровыступов, ступенек и др.); они в первую очередь заполняются адатомами, которые оказываются относительно менее подвижными. Поэтому по мере заполнения таких мест с ростом Θ среднее значения l и U уменьшаются.

Кроме движения по поверхности, возможно также проникновение адатомов в глубь тела по границам зерен, трещинам, дислокациям, а также по междоузлиям; вероятность этого диффузионного процесса резко увеличивается с ростом T .

Наблюдается и уход атомов с поверхности в вакуум или газ: при тепловых колебаниях они получают импульсы от глубинных атомов, и передаваемая при этом энергия может оказаться достаточной для преодоления атомом потенциальной ступеньки высотой l . Время жизни адатома (собственного атома поверхности) определяется формулой, аналогичной (8.8.1):

$$\tau = \tau_0 \exp[-l/(k_B T)].$$

Так как $l > U$, десорбция происходит гораздо реже, чем переход адатома на соседнюю впадину потенциального рельефа.

Степень покрытия θ определяется уравнением вида

$$\partial\theta/\partial t = -\theta/\tau + (1/N_0) \int \alpha v_n f(v) dv + q, \quad (8.8.2)$$

где $\alpha = \alpha(v)$ — коэффициент аккомодации падающих частиц (учитывающий отражение); v_n — нормальная составляющая; v — скорость падающих частиц.

Первый член уравнения описывает поток испаряющихся атомов, второй — поток адсорбирующихся атомов из среды, контактирующей с поверхностью; q — дополнительные потоки адатомов (в частности, диффундирующих из глубины металла); N_0 — поверхностная концентрация атомов монослоя. В случае $\partial/\partial t = 0$ при $q = 0$ и максвелловской $f(v)$ из (8.8.2) получают

$$\theta/\tau = (1/4) \langle \alpha \rangle n_0 v_T / N_0,$$

где $\langle \alpha \rangle$ — средний коэффициент аккомодации; n_0 — концентрация частиц у стенки; m_0 — их масса,

$$v_T = \sqrt{8k_B T_T / (\pi M_a)};$$

здесь T_T — температура газа у стенки; M_a — масса атомов. Значение $\langle \alpha \rangle$ при $T_T \leq 10^3$ К слабо зависит от температуры, но зависит от θ в основном из-за роста l при увеличении θ , так как поверхность, занятая монослоем покрытия, как правило, пассивируется (не захватывает падающие атомы), и с ростом θ уменьшается активная поверхность, что учитывается как $\langle \alpha \rangle = \langle \alpha_0 \rangle (1 - \theta)$, где $\langle \alpha_0 \rangle$ — средний коэффициент аккомодации при малых θ .

Если степень ионизации адсорбата $z = 0,1 \dots 0,9$, то $\theta/\tau = \theta z / \tau_i + \theta(1 - z) / \tau_a$, где τ_i , τ_a — времена нахождения на поверхности ионов и атомов; $\tau_i \neq \tau_a$ из-за различия в l_i и l_a . Из закона сохранения энергии следует, что $l_a - l_i = \phi - I_i$.

Характерные значения l_a и U представлены в табл. 8.8.1, 8.8.2.

Таблица 8.8.1

Параметры адсорбции на W

Адсорбат	l_a , эВ	U , эВ
Ag	0,08	0,02—0,05
Xe	0,35—0,4	0,1
Kr	0,2	0,05
Cs	2,8	0,6
O ₂	8,5	1,3
N ₂	3,7	1,5

Таблица 8.8.2

Энергия адсорбции (эВ) для поликристаллических адсорбентов

Be — Cs ⁺	3,06	Cr — O ₂	2,38	Fe — O	5,9
C — Cs	2,65	Cr — O	7,55	αFe — Na	2,8
Ti — H	3,460	Mn — O	6,5	Fe — Na	2,38—3,01
V — H	2,980	Mn — Cs	1,71	αFe — K	2,6
V — Cs	2,23	Fe — H	1,48	Fe — C ₂ H ₂	3,05
Cr — H	1,95	Fe — O ₂	1,08	Fe — Cs	2,26
Нержавею- щая сталь — Cs ⁺	3,15—2,2	Cu — H	1,211±0,173	W — C ₂ H ₄	4,4
		Cu — Cs ⁺	2,21	W — Cs	2,83
		Zr — Cs	3,22	W — Cs ⁺	2,86
Co — H	1,2	Nb — Cs	1,30	W — Ba	3,78
Co — O	4,33	Mo — H	1,74	W — BaO	5,08—5,15
Co — Cs	2,26	Mo — Cs	1,46	W — La	6,3
Ni — H	1,13—1,39	Mo — Hg	1,82±0,15	W — Hg	1,92±0,18
Ni — C ₂ H ₄	2,61	Ta — H	1,7	Re — Cs	3,04
Ni — O ₂	1,21	Ta—C ₂ H ₄	6,00	Re—Cs ⁺	2,01±0,04
Ni — O	4,64	W — H	2,00	Re — Ba ⁺	4,71±0,21
Ni — Cs	2,92	Ni — Cs ⁺	2,26	Pt — Cs ⁺	3,61—2,13
		Mo — Xe	0,35	Ta — Xe	0,2

При низких температурах ($k_B T \ll \mathcal{E}_F$, где \mathcal{E}_F — энергия Ферми металлического субстрата) число заполнения орбитали адатома n_a , т.е. число электронов на его уровне,

$$n_a = 2 \int_{-\infty}^{\mathcal{E}_F} g_a(\mathcal{E}) d\mathcal{E},$$

где $g_a(\mathcal{E})$ — плотность состояний на адатоме, множитель 2 появляется вследствие учета спина. Если атом в изолированном состоянии имел один электрон, то заряд адатома Z будет равен $(1 - n_a)$.

Энергия адсорбции \mathcal{E}_{ad} , т.е. энергия взаимодействия адатома с подложкой, может быть представлена в виде суммы металлической и специфической для адсорбции ионной составляющих. Металлическую составляющую вычисляют по общим квантово-механическим правилам как разность энергий в конечном и начальном состояниях:

$$\mathcal{E}_m = 2 \int_{-\infty}^{\mathcal{E}_F} (\mathcal{E} - \mathcal{E}_F) \Delta g d\mathcal{E},$$

где $\Delta g = g - g_0$. Физический смысл металлической составляющей энергии адсорбции заключается в следующем. При контакте адатома с поверхностью твердого тела его электрон может перейти в зону проводимости субстрата, т.е. делокализоваться. Как следует из соотношения Гейзенберга $\Delta x \cdot \Delta p \sim \hbar$, увеличение неопределенности координаты электрона Δx приводит к уменьшению неопределенности импульса Δp , т.е. к сужению уровней и понижению кинетической энергии электронного газа. Ионная составляющая энергии адсорбции является специфической характеристикой адсорбционной системы. Для переходных металлов простейшая форма плотности состояний была предложена Фриделем:

$$g_s(\mathcal{E}) = \begin{cases} N/W, & |\mathcal{E}| \leq W/2, \\ 0, & |\mathcal{E}| > W/2, \end{cases}$$

где $N = 10$ — максимальное число состояний d -зоны; W — ширина d -зоны; за нуль энергии принят центр зоны. Таким образом, уширение уровня адатома имеет место, лишь когда он перекрывается с зоной проводимости.

Потенциальная ионно-электронная эмиссия

При взаимодействии потока медленных ионов (или возбужденных атомов) с поверхностью твердого тела возможна эмиссия электронов (ионно-электронная эмиссия); при этом используется потенциальная энергия иона. Коэффициент ПИЭЭ

$$\gamma_{\pi} = n_e/n_i = j_i/j_{ip}$$

для однозарядных ионов; для z -зарядных ионов $\gamma_{\pi} = z(j_e/j_{ip})$.

Механизм этой эмиссии связан с *оже-нейтрализацией* — рекомбинацией первичного иона (или девозбуждением атома) с туннелирующим через барьер на поверхности электроном кристалла, сопровождающейся возбуждением второго электрона до энергии, достаточной для его выхода из кристалла (рис. 8.8.7).

Эта эмиссия возможна лишь при выполнении определенных энергетических условий. В случае положительного иона может произойти процесс его оже-нейтрализации (рис. 8.8.7, а), при котором электрон 1 (начальная энергия \mathcal{E}_1) нейтрализует ион, а выделяющаяся при этом энергия $I_i - \mathcal{E}_1$ передается электрону 2 (\mathcal{E}_2). Кинетическая энергия этого электрона в вакууме $m_e v_e^2/2 = I_i - \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2 \geq 0$, отсюда условие эмиссии $\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 \leq I_i$. Если температура близка к нулю, то $I_i \leq -\phi$ и $\mathcal{E}_2 \leq -\phi$, отсюда получают условие ПИЭЭ:

$$I_i - 2\phi \geq 0.$$

Наибольшее значение энергии электрона при ПИЭЭ в случае оже-нейтрализации ионов

$$(m_e v_e^2/2)_{\max} = (I_i - 2\phi).$$

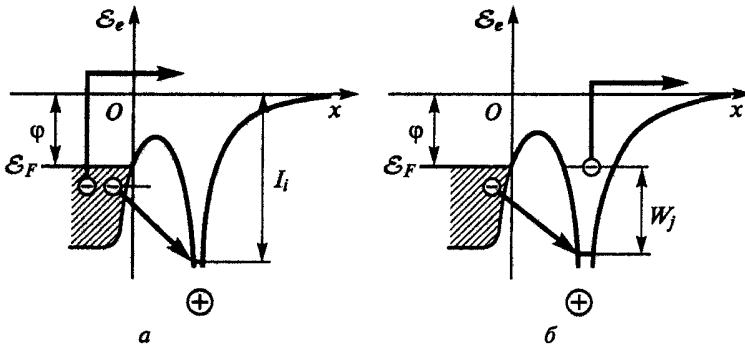


Рис. 8.8.7. Потенциальная диаграмма при потенциальной ион-электронной эмиссии: *а* — вследствие нейтрализации иона; *б* — вследствие дезактивации возбужденного атома

В случае оже-дезактивации возбужденного атома* с энергией возбуждения W_j $(m_e v_e^2/2)_{\max} = W_j - \varphi$ (рис. 8.8.7, б), а условие эмиссии $W_j - \varphi \geq 0$. При ПИЭ эмитируют электроны со сплошным спектром в интервале

$$0 \leq (m_e v_e^2/2) \leq (m_e v_e^2/2)_{\max}.$$

Значения γ_{Π} составляют $10^{-3} \dots 10^{-1}$ и не превышают 0,3; они примерно пропорциональны $(I_i - 2\varphi)^2$ (рис. 8.8.8). При больших значениях $g(\mathcal{E}_F)$ γ_{Π} выше. При сильном увеличении I_i (например, при переходе к многозарядным ионам) скорость роста γ_{Π} замедляется. Молекулярные ионы дают меньший коэффициент γ_{Π} по сравнению с атомными при близких значениях I_i . Зависимость $\gamma_{\Pi} = \gamma_{\Pi}(\mathcal{E}_{ip})$, где \mathcal{E}_{ip} — энергия падающего иона, вызвана смещением энергетических уровней иона (или атома) при изменении расстояния x от атомной частицы до поверхности в момент нейтрализации. Очевидно, что скорость изменения x зависит от \mathcal{E}_{ip} . Заметим, что $I_i(x) \rightarrow I_i(x \rightarrow \infty)$.

Температурная зависимость γ_{Π} связана с «расплыванием» $f(\mathcal{E})$ и значительна при $|I_i - 2\varphi| \approx k_B T$, когда дополнительное термическое возбуждение заметно повышает вероятность эмиссии; при этом ПИЭ возможна и при $I_i - 2\varphi \leq 0$.

ПИЭ для полупроводников (Si, Ge, Ga, As) аналогична ПИЭ металлов (при замене φ на работу выхода электрона из валентной зоны). В диэлектриках трудно отделить потенциальное вырывание от кинетического, что связано с сильной зависимостью γ_{Π} от энергии первичных ионов.

* Вероятность переходов с излучением квантов мала, так как характерное время жизни возбужденного атома по отношению к излучательному переходу обычно составляет около 10^{-8} с. Время взаимодействия атомной частицы с поверхностью меньше этой величины на несколько порядков.

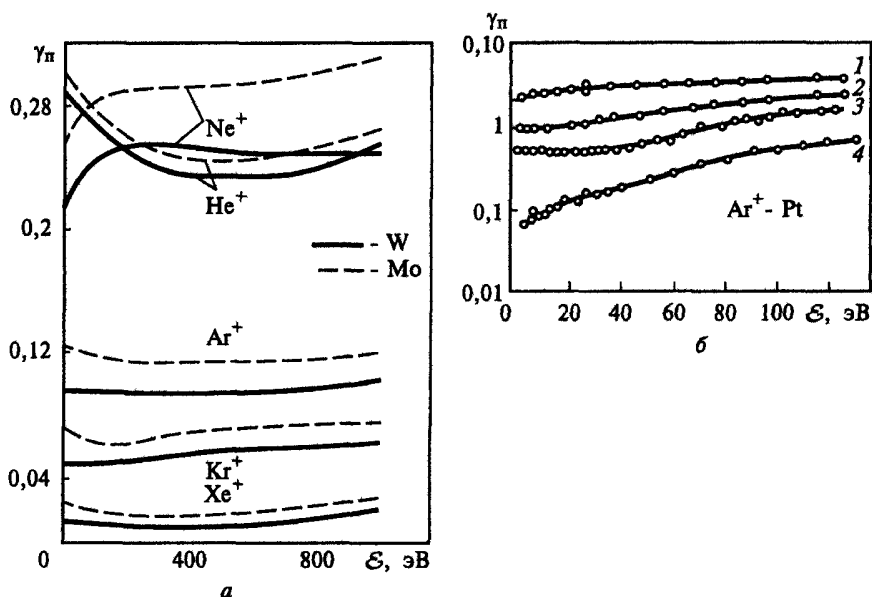


Рис. 8.8.8. Зависимость γ_{π} от энергии падающих ионов Ar^+ для чистых Mo, W (a), Pt (б, кривая 1) и для Pt, покрытой слоями H_2 (2), N_2 (3) и O_2 (4)

Распределение по энергиям $N(\mathcal{E}_{es})$ электронов, выбиваемых ионами при ПИЭЭ, содержит информацию о плотности состояний в заполненной части зоны проводимости металла или в валентной зоне полупроводника.

Поверхностная ионизация

При нагреве твердых тел до высокой температуры наблюдаются испарение атомов (молекул), термоэлектронная эмиссия, а также эмиссия тяжелых положительно или отрицательно заряженных частиц — ионов. В виде ионов могут испаряться с поверхности как атомы самого нагреваемого вещества (например, чистого металла), так и адатомы и атомы примесей, диффундирующие из объема к поверхности нагретого тела. Явление испускания ионов нагретыми твердыми телами называют *термоионной эмиссией* или просто *ионной эмиссией*, этот вид эмиссии тяжелых частиц наблюдается при поверхностной ионизации атомов и молекул. Образование положительных ионов связывают с положительной поверхностной ионизацией, а отрицательных — с отрицательной.

Для количественной характеристики поверхностной ионизации используют или степень поверхностной ионизации $\alpha' = n_i/n_a$, или коэффициент поверхностной ионизации

$$\beta' = n_i/n = n_i/(n_a + n_i) = \alpha'/(1 + \alpha').$$

Так как либо $n_i > n_a$, либо $n_i < n_a$, но всегда $n_i < n$, следовательно, $0 \leq \alpha' \leq \infty$, а $0 \leq \beta' \leq 1$. Плотность ионного тока при поверхностной ионизации $j_{\text{и}} \sim en_i = en\beta'$. Если $n = \text{const}$, то $j_{\text{и}} \sim \beta'$.

При нахождении адатома на поверхности электроны тела и валентный электрон адатома образуют единую систему с непрерывным спектром $g = g(\mathcal{E})$, занятым электронами в соответствии с распределением Ферми — Дирака $f_F(\mathcal{E})$. При удалении адатома с поверхности его валентный электрон находится в состоянии «коллективизации» вплоть до критического расстояния перезарядки $x_{\text{кр}} = W/v_x$, где W — вероятность туннелирования; v_x — нормальная скорость адатома (рис. 8.8.9). При расстоянии от поверхности $x \geq x_{\text{кр}}$ имеется валентный уровень адатома \mathcal{E}_a (рис. 8.8.9, в); если он занят электроном, то испаряется нейтральный атом, а если свободен, то частица удаляется в виде иона. В первом случае для удаления необходима работа испарения атома l_a , во втором — иона l_i .

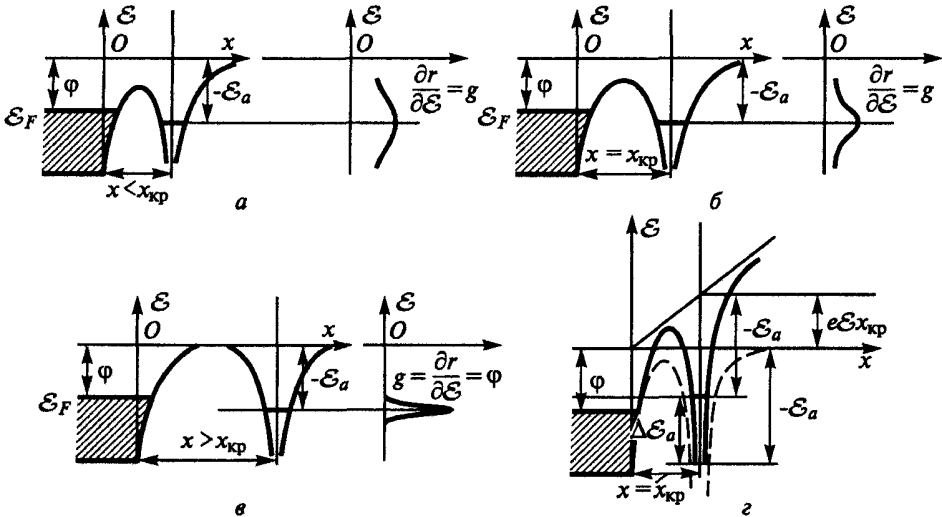


Рис. 8.8.9. Потенциальные диаграммы (а — д) при эмиссии медленных атомных частиц с поверхности

Для $x = x_{\text{кр}}$ число атомов $n_a(x_{\text{кр}})$ пропорционально произведению $f_f(\mathcal{E}_a)$ на статистический вес уровня g_a^* ; число ионов $n_i(x_{\text{кр}})$, аналогично, пропорционально $g_i[1 - f(\mathcal{E}_a)]$, так что

$$\begin{aligned} n_i(x_{\text{кр}})/n_a(x_{\text{кр}}) &= (g_i/g_a)[1 - f(\mathcal{E}_a)]/f(\mathcal{E}_a) = \\ &= (g_i/g_a) \exp\{[\mathcal{E}_a(x_{\text{кр}}) - \mathcal{E}_F(x_{\text{кр}})]/(k_B T)\}. \end{aligned} \quad (8.8.3)$$

* Напомним, что статистический вес g_j энергетического уровня \mathcal{E}_j квантово-механической системы — это число имеющих энергию \mathcal{E}_j состояний с различными наборами квантовых чисел.

Для выхода на $x \rightarrow \infty$ испаряющийся атом (ион) должен иметь кинетическую энергию движения в направлении нормали $\mathcal{E}_x \geq l_a$ (или l_i). Возможны два варианта: а) практически все атомы и ионы имеют при $x = x_{кр}$ энергию, значительно большую, чем l_i и l_a , тогда ионизационный состав вдали от $x_{кр}$ ($x \rightarrow \infty$) определяется формулой (8.8.3); б) частицы эмитируют с тепловыми энергиями, и выходит лишь небольшая их часть, причем из-за разницы значений l_i и l_a меняется ионизационный состав. Распределение эмитируемых с тепловыми энергиями атомов и ионов по скоростям — максвелловское, т.е. вероятность того, что $\mathcal{E}_x > l_a$, равна $\exp[-l_a/(k_B T)]$, таким образом $n_a(x \rightarrow \infty) = n_a(x_{кр}) \exp[-l_a/(k_B T)]$. Аналогично вычисляют $n_i(x \rightarrow \infty)$. Тогда при $x \rightarrow \infty$

$$n_i/n_a = (g_i/g_a) \exp[(\mathcal{E}_a(x_{кр}) - \mathcal{E}_F + l_i - l_a)/(k_B T)]. \quad (8.8.4)$$

Энергию адатома $\mathcal{E}_a(x_{кр})$ определяют из воображаемого кругового процесса (рис. 8.8.10), она равна $\varphi - I_i + \mathcal{E}_F - l_i + l_a$. Тогда (8.8.4) имеет вид

$$n_i/n_a = (g_i/g_a) \exp[(\varphi - I_i)/(k_B T)] \quad (8.8.4')$$

— уравнение Саха — Ленгмюра, описывающее термодинамически равновесный ионизационный состав у поверхности тела. Для эмиссии надтепловых частиц из (8.8.3) степень ионизации

$$n_i/n_a = (g_i/g_a) \exp[(\varphi - I_i + l_i - l_a)/(k_B T)]. \quad (8.8.5)$$

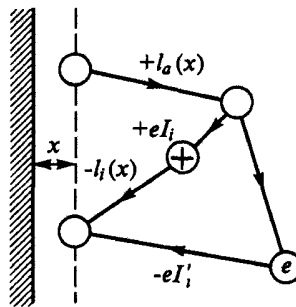


Рис. 8.8.10. Круговой процесс для определения ионизационного потенциала атома

Кроме основного состояния у атома и иона имеются возбужденные состояния, заселение которых подчиняется аналогичным закономерностям: с учетом этого для равновесной степени ионизации можно получить

$$n_i/n_a = u_i/u_a \exp[-(I_i - \varphi)/(k_B T)], \quad (8.8.6)$$

а для эмиссии надтепловых частиц

$$n_i/n_a = u_i/u_a \exp[(\varphi - I_i + l_i - l_a)/(k_B T)], \quad (8.8.7)$$

здесь u_i, u_a — статистические суммы состояний,

$$u = \sum_j g_j \exp[-\mathcal{E}_j / (k_B T)]; \quad (8.8.8)$$

суммирование проводят по всем состояниям, включая основное; \mathcal{E}_j — энергии возбуждения; при не очень больших T главную роль в (8.8.8) для многих элементов играет первый член, соответствующий основному состоянию: для него $\mathcal{E}_j = 0$, т.е. количественно формулы (8.8.4') и (8.8.6) дают близкие результаты, так же как и формулы (8.8.5) и (8.8.7). При малых $k_B T$ и $I_i < \phi$ из (8.8.4) следует $n_i \gg n_a$, а при $I_i > \phi$ $n_i \ll n_a$. Таким образом, в первом случае (например, пара W—Cs) поверхность покидают ионы, а во втором (соответствующем большинству пар кристаллов и адатомов) — атомы. При повышении T значения n_a и n_i становятся одного порядка.

Влияние тянущего иона электрического поля на поверхностную ионизацию сводится к эффекту Шоттки, снижающему I_i : $I_i(E) = I_i(0) - e\sqrt{eE}$, причем n_i/n_a увеличивается в $\exp[e\sqrt{eE}/(k_B T)]$ раз (рис. 8.8.9, з).

Внешнее электрическое поле смещает температурные пороги поверхностной ионизации T^* в сторону меньших температур. При $(\phi - I_i) \gg k_B T$ температура T^* линейно зависит от $E^{1/2}$ в интервале изменения напряженностей поля $3 \cdot 10^6 < E < 7 \cdot 10^8$ В/м. Например, при поверхностной ионизации Cs на W наблюдается смещение температурного порога от $T^* = 800 \dots 1000$ К (при $E = 0$) до $T^* = 350 \dots 400$ К (при $E = 7 \cdot 10^8$ В/м).

При $E \geq E^* = 10^{10}$ В/м поверхностная ионизация может наблюдаться даже при $(I_i - \phi) \gg k_B T$ из-за повышения энергетического уровня E_a электрона в атомном остове на $\Delta \mathcal{E}_a(x) = \mathcal{E}_a(x) - \mathcal{E}_a(x_0) \approx eEx'$, где x' — расстояние атома от поверхности (рис. 8.8.9, з). Если при $x \leq x_{кр}$ для $E = E^*$ уровень \mathcal{E}_a поднимается до \mathcal{E}_F , то n_i/n_a резко возрастает (десорбция полем, или автоионизация). В сильном электрическом поле при $I_i \gg \phi$ на поверхностную ионизацию большое влияние оказывает геометрический рельеф поверхности (концентрация поля на микронеоднородностях) — см. разд. 8.3.

Отрицательная поверхностная ионизация

У ряда атомов и молекул устойчиво состояние с «лишним» электроном — отрицательный ион; энергия его разрушения (средство к электрону $S_a = -\mathcal{E}_a$) характеризует соответствующий энергетический уровень. Отличие от случая положительной поверхностной ионизации заключается в том, что эмиссия ионов происходит при заполнении этого уровня, а не при оставшемся в кристалле электроном. Степень равновесной отрицательной поверхностной ионизации описывается уравнением, аналогич-

ным (8.8.6): $n_i^- / n_a = (g_i^- / g_a) \exp[(S_a - \phi) / (k_B T)]$, где g_i^- — статистический вес отрицательного иона.

Следует отметить, что степень ионизации соответствует значениям, найденным по (8.8.6), только вблизи поверхности; столкновения частиц в объеме приводят к иному распределению по степеням ионизации, так как в объеме отсутствует обмен с источником электронов с отрицательными энергиями $\mathcal{E} < \mathcal{E}_F$.

Пористые эмиттеры ионов

Среди эффективных источников ионов выделяют пористые эмиттеры, в них через поры в металле подаются пары щелочного металла (например, W + Cs), которые вследствие поверхностной ионизации покидают эмиттер уже в виде ионов. Их эмиссионные характеристики нелинейны. Из формулы (8.8.4') следует, что при $\phi > I_i$ значение α максимально при малых T . Поток частиц с поверхности быстро падает при уменьшении T (из-за увеличения времени τ нахождения адатома на поверхности). Кроме того, при малых T увеличивается Θ , что приводит к уменьшению ϕ и, следовательно, α' (рис. 8.8.11). При $T < T_{кр}$ зависимость суммарного потока $\Gamma_i + \Gamma_a$ от Θ немонотонна (рис. 8.8.12). Например, для W + Cs $T_{кр} = 2100$ К, при $T = T_{кр}$ точка перегиба соответствует $\Theta = \Theta_n = 0,1$. Для источников ионов на основе описываемых систем представляет интерес именно докритическая температура (так как иначе мала степень ионизации). Провал в кривой $v = v(\Theta)$ связан с тем, что при росте Θ (снижении ϕ , т.е. увеличении l_i) быстро уменьшается поток ионов, когда поток атомов еще не успел нарасти (значение l_a еще достаточно велико).

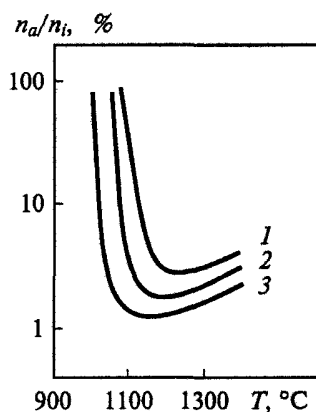


Рис. 8.8.11. Зависимость n_a/n_i от температуры пористого ионизатора T .

1 — плотность паров Cs соответствует $T_{Cs} = 360$ °C;
2 — 340 °C; 3 — 320 °C

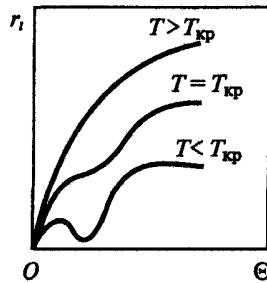


Рис. 8.8.12. Поток ионов и атомов Cs с поверхности W при разных температурах в зависимости от степени покрытия

В области первого подъема этой кривой (при малых Θ) десорбция происходит в основном в виде ионов, а при больших Θ — в виде нейтральных атомов. Можно показать, что условие оптимальности (т.е. связь T и Θ , обеспечивающая при заданной высокой степени ионизации паров $n_i/n_a \gg 1$ максимальный поток частиц Γ) имеет вид

$$k_B T_{\text{опт}} = \Theta_{\text{опт}} \partial I_i / \partial \Theta - \Theta_{\text{опт}} I_i [1/(\varphi - I_i)] \partial (\varphi - I_i) / \partial \Theta$$

(например, для W + Cs $T_{\text{опт}} \approx 25 \Theta_{\text{опт}}$, $T_{\text{опт}}$ — в электронвольтах). Характеристики некоторых реальных режимов эмиттеров приведены на рис. 8.8.13.

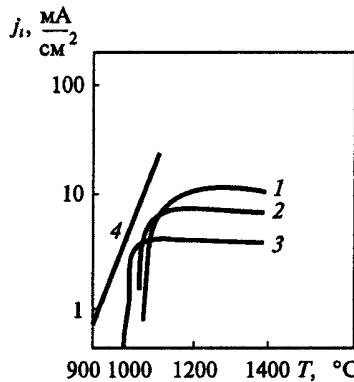


Рис. 8.8.13. Зависимость j_i от T для пористого ионизатора при различных значениях T_{Cs} : 1 — 360°C; 2 — 340°C; 3 — 320°C; 4 — сплошной ионизатор

Испарение собственных атомов

Испарение происходит по тем же механизмам и подчиняется тем же закономерностям, что и десорбция адатомов (рис. 8.8.14). Согласно уравнению Клаузиуса — Клапейрона, число атомов, испаряющихся с поверхности в единицу времени,

$$n_a = b T^{1/2} \exp[-I_a / (k_B T)],$$

где $b = \text{const.}$

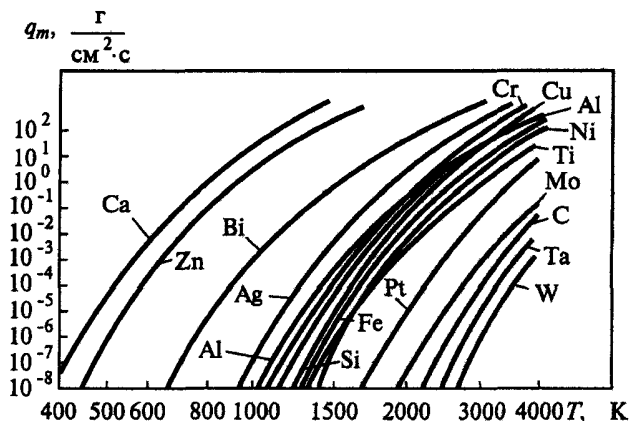


Рис. 8.8.14. Зависимость скорости испарения различных материалов от T

Распределение испаренных частиц по скоростям близко к максвелловскому, а ионизационный состав соответствует соотношению Саха — Ленгмюра (8.8.4').

- Электронные оболочки медленных подходящих к поверхности атомов образуют с электронами решетки общую систему. При десорбции (испарении) атома с поверхности в результате релаксации этой электронной системы происходят положительная или отрицательная поверхностная ионизация, ион-электронная эмиссия, испарение нейтрального атома и др. Обмен кинетической энергией и импульсом между падающим атомом и решеткой описывается в терминах аккомодации.

8.9. Эмиссии при взаимодействии быстрых атомов и ионов с поверхностью

Рассмотрены эмиссионные процессы при взаимодействии с твердым телом атомов и ионов с энергиями $\mathcal{E}_p \gg \mathcal{E}_i$: упругое и неупругое отражение, распыление, кинетическая ионно-электронная эмиссия.

При воздействии ионных потоков на твердое тело эмитируют вторичные ионы и атомы, причем как выбитые атомы решетки (распыление), так и отраженные первичные ионы (упругое и неупругое рассеяние), а также электроны.

Явление распыления впервые наблюдали на катодах газоразрядных устройств (его иногда называют катодным распылением). Эмиссия атомных частиц характеризуется коэффициентами рассеяния η и распыления γ ; $\eta = N'_p / N_p$, $\gamma = N_2 / N_p$; здесь N_p , N'_p , N_2 — потоки ионов (атомов) падающих, отраженных и выбитых из мишени соответственно. Значения η и γ , с одной стороны, и ионизационный состав выходящих с по-

верхности частиц, с другой, определяются различными причинами, но иногда используют коэффициенты вторичной ионной эмиссии K^+ и K^- : $K^+ = N^+/N_p$, $K^- = N^-/N_p$, а также $K^0 = N^0/N_p$; здесь N^+ , N^- , N^0 — потоки положительных, отрицательных и нейтральных атомных частиц с поверхности.

Основная часть энергии ионов тратится на создание точечных дефектов решетки, а эмиссии частиц, сопровождающие этот процесс, являются малыми эффектами с энергетической точки зрения, но их влияние на процессы токо- и теплопереноса существенно.

Ионизационный состав

Заряд быстрой атомной частицы (скорость v_i) внутри тела, где высока плотность вероятности нахождения электронов, не зависит от ее начального заряда (атом, ион) и происхождения (первичный, вторичный). Заряд иона z вычисляют по критерию Бора (ион сохраняет все электроны, орбитальная скорость которых $v_0 \geq v_i$), а v_0 определяют из кинетической энергии электрона, т.е.

$$[2I_i(z)/m_e]^{1/2} < v_i < [2I_i(z+1)/m_e]^{1/2},$$

где $I_i(z)$ — энергия ионизации z -иона (рис. 8.9.1). Зарядовое состояние после выхода частицы из тела (0, +, -) устанавливается на расстоянии $x_{кр}$ (см. 8.8).

Квазистационарное приближение при туннелировании электрона (эф-

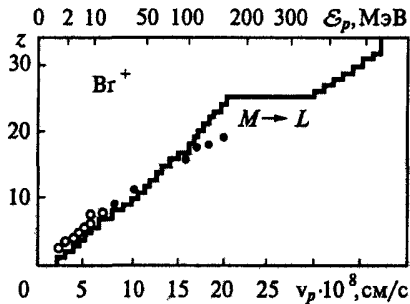


Рис. 8.9.1. Заряд иона Br^+ в веществе при различных скоростях

фект Оже) при определении зарядового состава для надтепловых скоростей (см. разд. 8.8) применимо при $v_i < x_{кр} W_H \approx 10^6$ м/с, где $W_H \approx 10^{16}$ с $^{-1}$ — вероятность нейтрализации. При больших скоростях происходит уменьшение доли нейтральной составляющей из-за роста числа положительных ионов. Изменение зарядового состава с энергией падающих частиц \mathcal{E}_1 слабо зависит от заряда ядра Z_1 (рис. 8.9.2).

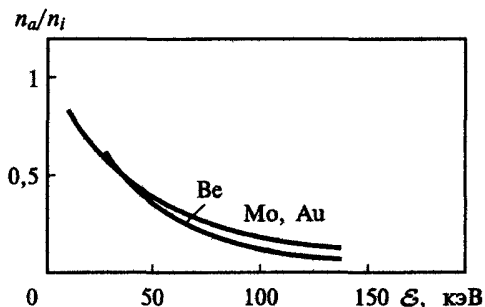


Рис. 8.9.2. Доля нейтрализованных частиц, покидающих поверхность

Эмиссии при бомбардировке быстрыми ионами. Распыление. О механизмах распыления

Различают *столкновительное распыление* (физическое, или ионное), распыление вследствие электронных процессов (*электронное распыление*) и *химическое распыление*. Столкновительное распыление связано с передачей кинетической энергии от падающей частицы атомам твердого тела, оно является доминирующим в той области энергий частиц, где преобладают упругие удельные потери энергии (ядерное торможение). Распыление вследствие электронных процессов обусловлено энергией, затрачиваемой на возбуждение и ионизацию атомов твердого тела. Химическое распыление обусловлено химической реакцией падающей частицы с атомами твердого тела с образованием на поверхности летучих соединений. Существуют и совместные виды распыления.

Распыление вследствие электронных процессов

Этот вид распыления характерен для диэлектриков, таких как щелочно-галогидные соединения, конденсированные газы, органические соединения и большие биомолекулы; он подобен распылению при бомбардировке тела электронами и ультрафиолетовыми фотонами. Электронное распыление (ЭР) сопровождается возбуждением экситонов в объеме и диффузией их к поверхности, с разрывом ковалентных связей и выходом больших молекул и их фрагментов, возбуждением плазмонов и др. Так как ЭР связано с торможением ионов на электронах, существенным при высоких v_i , коэффициенты ЭР максимальны для быстрых ионов и достигает 10^3 . При высокой плотности локального энерговыделения (~ 10 эВ/нм) коэффициент ЭР нелинейно зависит от плотности потока ионов (что, возможно, связано с экситон-экситонным взаимодействием или с перекрытием «мини-каскадов», образованных различными экситонами).

Химическое распыление

Химическое распыление (радиационно-стимулированное травление) происходит при одновременном воздействии на поверхность потока быстрых ионов с энергией $\mathcal{E}_p > 10$ эВ и тепловых молекул химически активного вещества, дающего при реакции с атомами твердого тела летучие соединения ($\text{H} + \text{C} \rightarrow \text{CH}_4$; $\text{XeF}_2 + \text{Si}$, $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiF}_4 + \text{Xe} + \text{O}_2$; O , $\text{O}_2 + \text{C} \rightarrow \text{CO}$, CO_2 ; O_2 , $\text{O} + \text{полимер} \rightarrow \text{CO}$, CO_2 , H_2O , ...). При одновременном действии обоих факторов возможен *синергетический эффект* — многократное ускорение уноса массы по сравнению с суммой скоростей химического травления и столкновительного распыления (рис. 8.9.3). Этапы химического травления: адсорбция, образование продуктов реакции и их десорбция; другие промежуточные процессы: диффузия промежуточных соединений и реагентов реакции по поверхности и приповерхностному слою. Поток ионов ускоряет протекание одного из этих этапов. Наиболее вероятная причина синергетического эффекта — усиление травления из-за появления на поверхности радиационных дефектов (разрыв связей, образование вакансий и дефектов внедрения и др.).

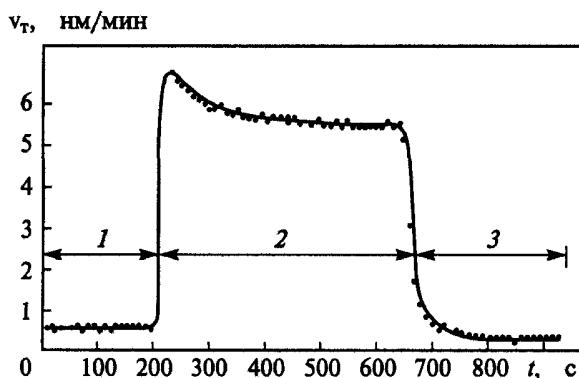


Рис. 8.9.3. Травление кремния в среде XeF_2 (1), травление с бомбардировкой ионами Ag^+ (2) и одна бомбардировка (3)

Иногда ($\text{Cu} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cu}_2\text{Cl}$, $\text{Al} + \text{Cl} \rightarrow \text{Al}_2\text{Cl}_6$) ионная бомбардировка приводит к замедлению травления, возможно, вследствие разрушения сложных летучих соединений с образованием нелетучих компонентов.

Столкновительное распыление

Здесь различают три режима (рис. 8.9.4).

1. *Режим прямого выбивания* возникает у порога распыления при бомбардировке мишеней легкими ионами и скользящего падения ионов на мишень. Протяженность каскадов невелика, и значительный вклад в распыление вносят первично выбитые атомы.

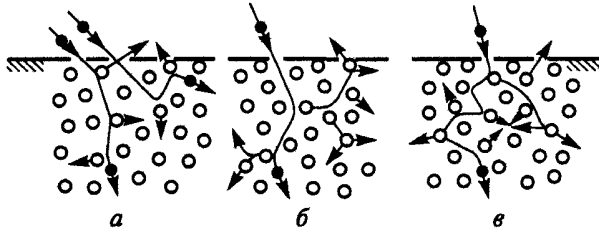


Рис. 8.9.4. Режимы столкновительного распыления: а — прямое выбивание; б — линейный каскад; в — тепловой пик

2. *Режим линейных каскадов* реализуется для всех ионов (кроме самых тяжелых) с надпороговыми значениями \mathcal{E}_p и для нейтронов. Плотность распределения атомов, выбитых из мест в решетке, невелика, так что преобладают столкновения движущихся и неподвижных атомов мишени.

3. *Режим нелинейных каскадов (тепловых пиков)* характерен для ионов с большими массами и для молекулярных ионов. Концентрация атомов отдачи настолько высока, что большинство атомов внутри некоторого объема (объема теплового пика) находятся в движении.

Распыление аморфных и поликристаллических мишеней

Закономерности поведения коэффициента распыления Y описываются полуэмпирической формулой

$$Y = Y_{\max} 2(\mathcal{E}_p / \mathcal{E}_{p \max})^{1/2} / (1 + \mathcal{E}_p / \mathcal{E}_{p \max}).$$

Здесь $\mathcal{E}_{p \max} = 0,3F^{-1} - \mathcal{E}_p$, при которой коэффициент Y максимален:

$$Y_{\max} = \Lambda(Z_1, Z_2) n \pi r_{TF}^2 / (F\mathcal{E}_s),$$

где $F = \epsilon / \mathcal{E}_p = 6,92 \cdot 10^6 r_{TF} M_2 / [Z_1 Z_2 (M_1 + M_2)]$ — нормирующий фактор, эВ⁻¹; n — концентрация атомов мишени; \mathcal{E}_s — энергия сублимации; $r_{TF} = 4,638 \cdot 10^{-9} (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2}$ — радиус экранирования Томаса — Ферми, см; Z_1 и Z_2 — атомный номер бомбардирующего иона и атома мишени;

$$\Lambda(Z_1, Z_2) = \Lambda(Z_2) - 4,65 \cdot 10^{-12} (Z_1 - 18),$$

где $\Lambda(Z_2) = 1,3 \cdot 10^{-10} Z_2^{1/2} \{1 + 0,25 \sin[2\pi(Z_2 + Z/Z_0) + \pi/2]\}$. Для $Z_2 \leq 18 - Z_0 = 8$ и $Z = 0$, для $Z_2 > 18 - Z_0 = 18$, $Z = 2$ (рис. 8.9.5, 8.9.6). Периодичность осцилляций $\Lambda(Z_2)$ соответствует заполнению периодов таблицы Менделеева, с ростом Z_1 $\Lambda(Z_1)$ уменьшается. Эти соотношения справедливы в диапазоне значений $\mathcal{E}_p F = 0,1 \dots 10$, наиболее важном для столкновительного распыления (например, для взаимодействия Н—Fe $\mathcal{E}_p = 250 \dots 25\,000$ эВ).

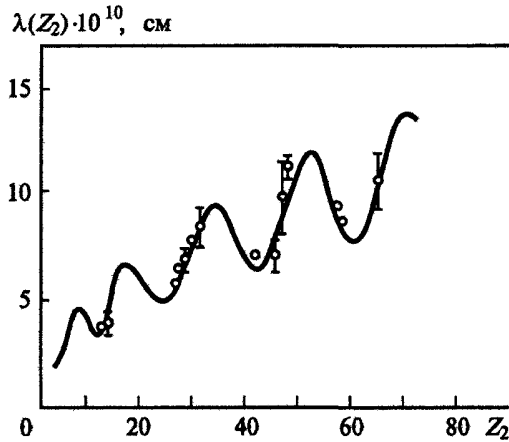


Рис. 8.9.5. Зависимость нормированного максимального коэффициента распыления от атомного номера материала

При бомбардировке поверхности молекулярными ионами или молекулами (например, $A_m B_n$) Y вычисляют как в случае бомбардировки несвязанными атомами A и B , движущимися с теми же скоростями: $Y = mY_A + nY_B$, т.е. энергия молекулярной связи не играет роли. Особенности (относительное увеличение выхода атомов мишени) наблюдаются лишь при больших ($M_1 \gg M_2$) массах атомов, составляющих молекулы: тогда в мишени появляется значительное число атомов, получивших энергию от двух или более первичных ионов с близкими траекториями.

Для аморфных и поликристаллических плоских мишеней, наклоненных к пучку под углом θ , вплоть до $\theta \approx 70 \dots 80^\circ$, $Y(\theta) = Y(0)/\cos \theta$ (рис. 8.9.7). Для потока распыленных атомов угловое распределение изотропно: $Y(\theta_2) = Y(0) |\cos \theta_1|$ (здесь θ_1 — угол к нормали). Реальные угловые зависимости от θ и θ_1 могут быть искажены шероховатостью поверхности, наличием пленок и адатомов (рис. 8.9.8).

При малых энергиях $\mathcal{E}_p/F < 0,1$ с уменьшением \mathcal{E}_p $Y = Y(\mathcal{E}_p)$ асимптотически спадает. Для одиночных ионов и низких температур ($T \ll T_m$) распыление невозможно, если максимальная передача энергии иона к атому мишени меньше энергии связи \mathcal{E}_s . Резкий спад Y начинается еще при $\mathcal{E}_p = \mathcal{E}^* = 30 \dots 50$ эВ $\gg \mathcal{E}_s$ (для металлов см. рис. 8.9.9). Пороговые значения \mathcal{E}^* увеличиваются с ростом \mathcal{E}_s и слабо зависят от параметров распыляющих ионов (рис. 8.9.10). Для диэлектриков \mathcal{E}^* выше, чем для металлов. При $\mathcal{E}_p \geq \mathcal{E}^*$ применяют аппроксимации вида $Y = A(\mathcal{E}_p - \mathcal{E}^*)^n$, $A = \text{const}$, $n = 2 \dots 3$.

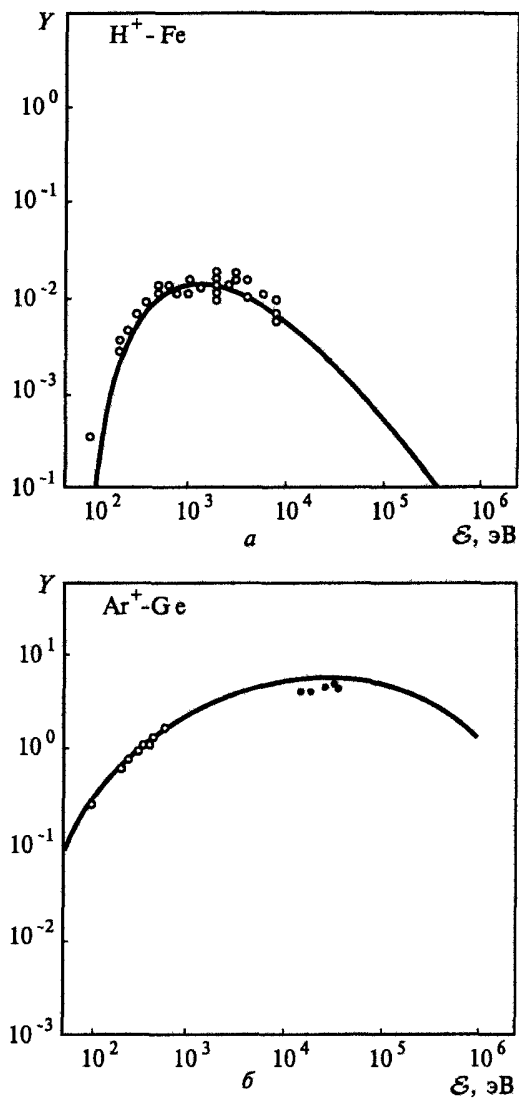


Рис. 8.9.6. Энергетические зависимости коэффициента распыления:
 а — ионы Н на Fe;
 б — ионы Ar на Ge
 (сплошные линии — расчет по приведенной формуле,
 точки — экспериментальные данные)

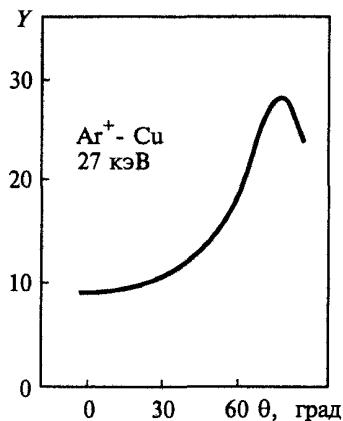


Рис. 8.9.7. Угловая зависимость коэффициента распыления поликристалла Cu при бомбардировке ионами Ag^+ с $\mathcal{E}_p = 27 \text{ кэВ}$

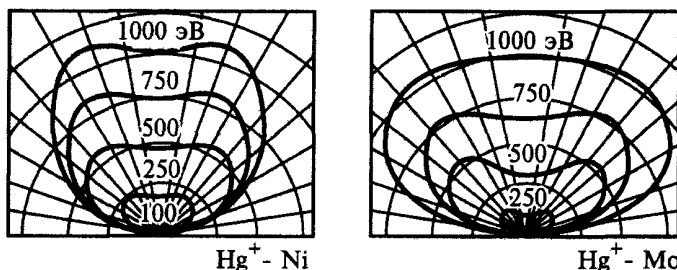


Рис. 8.9.8. Угловое распределение атомов, выбитых Hg^+ с различной энергией для Mo и Ni

Энергетические спектры распыленных частиц

При $\mathcal{E}_p = 10^4 \dots 10^5 \text{ эВ}$ энергетический спектр распыленных частиц обычно представляет собой асимметричную кривую с максимумом и высокоэнергетичным «хвостом» ($\sim \mathcal{E}_p^{-n}$); для распыленных нейтральных атомов характерно $n \approx 2$ (рис. 8.9.11). В спектре преобладают атомы и атомарные ионы, имеются также димеры, тримеры и более крупные кластеры, причем их концентрация уменьшается с ростом числа частиц в кластере и энергии кластера (рис. 8.9.12). Эти закономерности объясняются каскадной теорией. Степень ионизации выходящих частиц растет с \mathcal{E} , что увеличивает показатель n для ионов. Значительна вероятность одновременного выхода двух и более атомов в одном направлении, так что скорость их относительного движения соответствует энергии, не превышающей энергии связи в кластере.

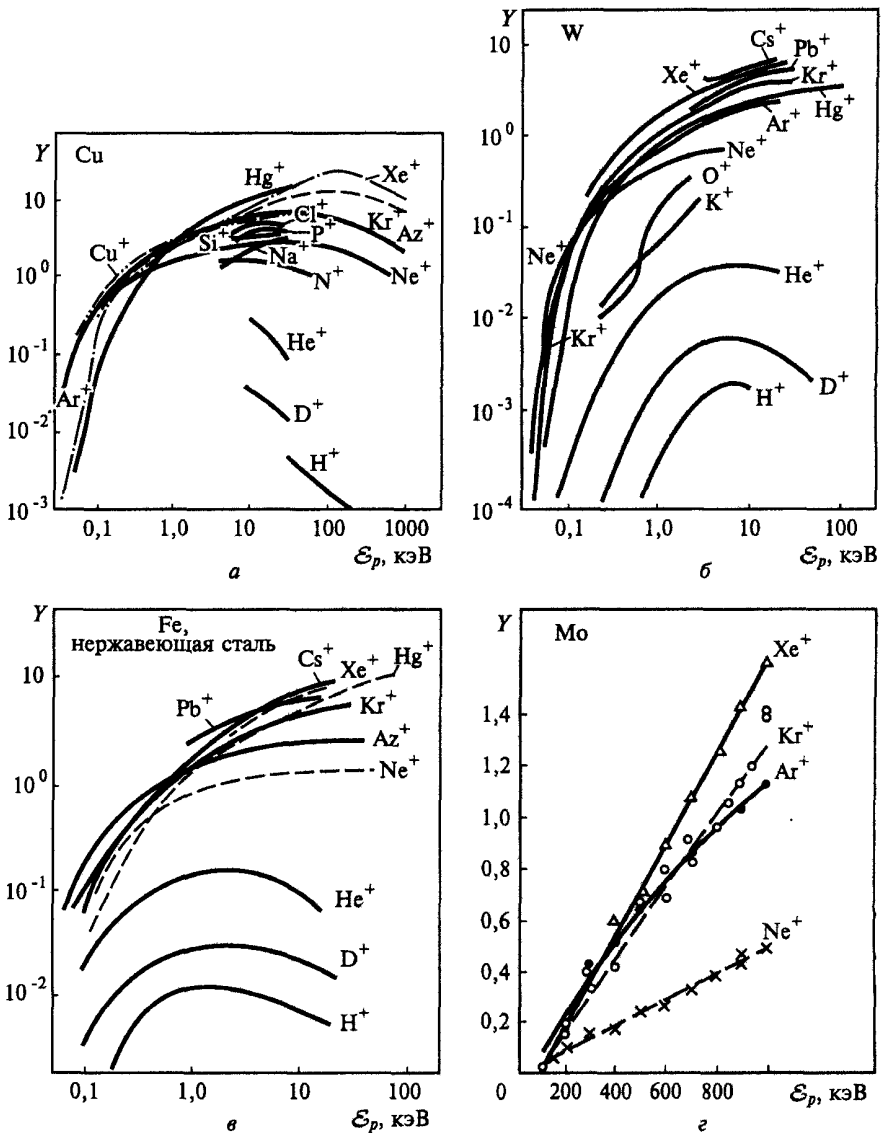
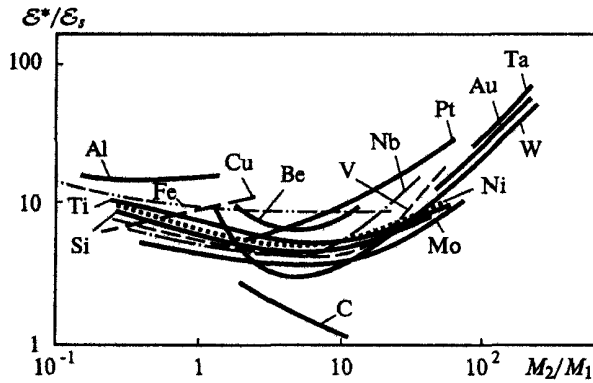


Рис. 8.9.9. Экспериментальные данные для коэффициентов распыления Cu (а), W (б), Fe (в) и Mo (г)

При относительно высокой плотности мощности пучка происходит локальный нагрев мишени (тепловой пик), что вызывает испарение с эмиссией большого числа низкоэнергетичных тепловых ионов (рис. 8.9.13). Распределение частиц по энергиям при этом состоит из двух колоколообразных кривых (соответствующих испарению и распылению).



8.9.10

Рис. 8.9.10. Нормированные на энергию сублимации \mathcal{E}_s значения пороговой энергии распыления мишени Be ($\mathcal{E}_s = 3,39$ эВ), C (7,41), Al (3,38), Si (4,67), Ti (4,9), V (5,33), Fe (4,31), Ni (4,45), Cu (3,51), Zr (6,43), Nb (7,48), Mo (6,22), Ta (8,1), W (8,82), Pt (5,77), Au (3,82)

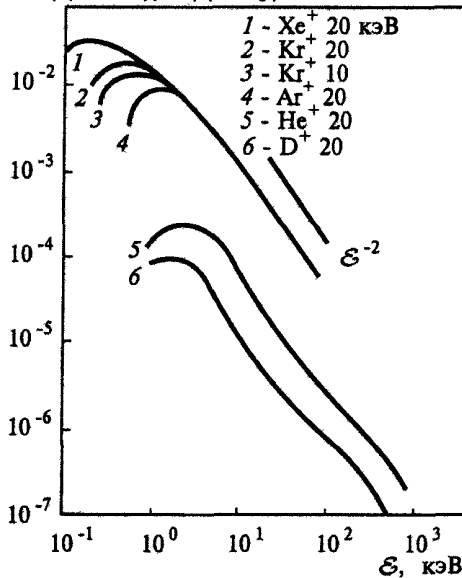
 $a^2 Y / (d\mathcal{E}d\Omega), 1/(\text{эВ} \cdot \text{ср})$


Рис. 8.9.11. Энергетические распределения атомов, распыленных из поликристаллической Au-мишени различными ионами

Спектр испаренных атомов имеет вид $\mathcal{E} \exp[-(\mathcal{E} + U_0)/(k_B T_M)]$, где T_M — температура мишени. При распространении каскада при большой плотности выделяющейся энергии (тяжелые ионы с энергией в области максимума тормозной способности) наблюдается нелинейное относительное увеличение выхода массы: происходит разогрев атомов в зоне каскада до

энергий, достаточных для эмиссии (испарения из тепловой зоны с образованием кратера), возникает коллективное движение типа распространения ударной волны, при этом соседние частицы приобретают близкие скорости, так что может быть эмитирован крупный кластер.

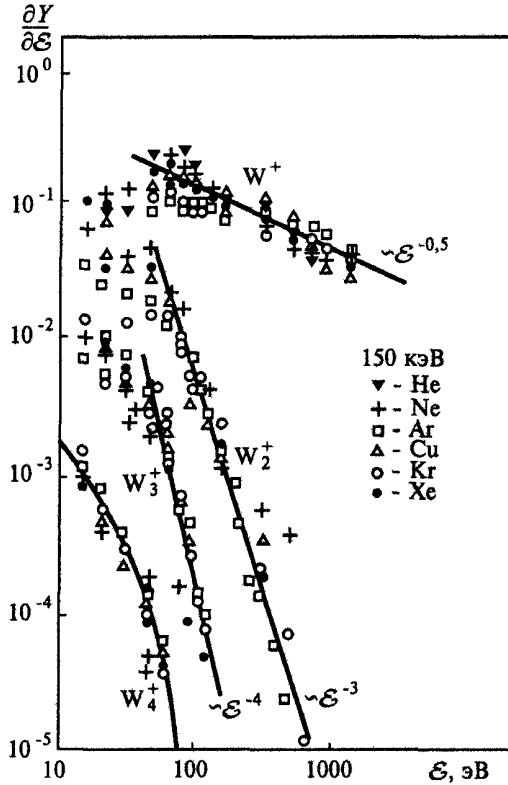


Рис. 8.9.12. Энергетический спектр распыленных ионов и заряженных кластеров

Распыление монокристаллов

Анизотропное, упорядоченное расположение атомов в кристаллах приводит и к анизотропии распыления. Она выражается как в зависимости Y от ориентации пучка относительно основных кристаллографических направлений, так и в угловой зависимости распределения распыленных атомов и ионов.

Зависимость от направления пучка обнаруживается для ионов с $\mathcal{E}_p \geq 10^3$ эВ (кроме случая $M_1 \ll M_2$) и нарастает по крайней мере до 10^5 эВ, что объясняется каналированием. Канализованные ионы дают малый вклад в распыление.

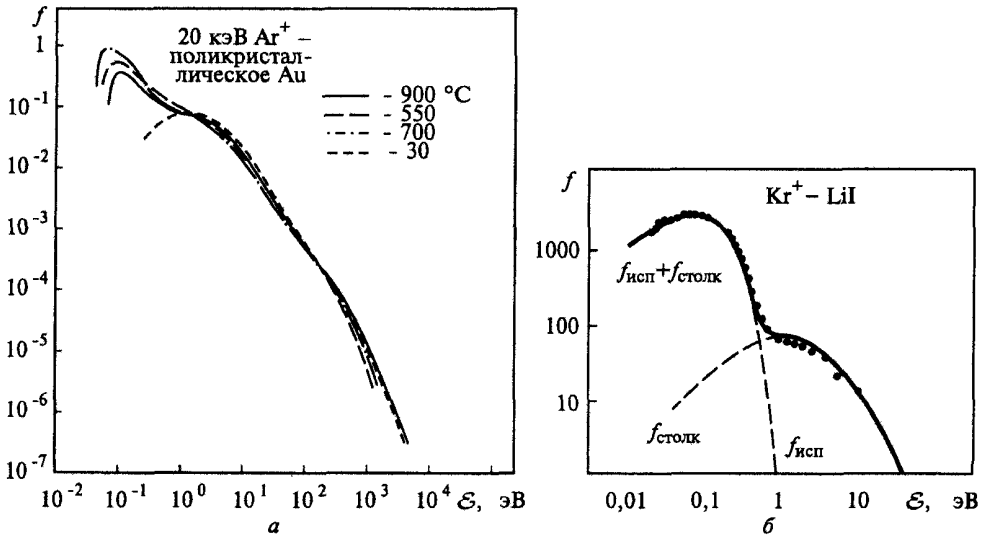


Рис. 8.9.13. Функция распределения распыленных частиц $f = dY/d\mathcal{E}$, отн.ед.:
 а — влияние температуры мишени на энергетический спектр распыленных атомов Au; б — энергетический спектр атомов иода, полученный при распылении LiI ионами Kr^+ с $\mathcal{E}_p = 6$ кэВ; $f_{\text{столк}} \sim \mathcal{E}/(\mathcal{E} + \mathcal{E}_B)^3$,
 $f_{\text{исп}} \sim \mathcal{E} \exp(-\mathcal{E}/k_B T)$ при $T = 307$ К

В этом случае распыление связано с деканализированием, а также с ионами, рассеянными первыми поверхностными слоями атомов; значения Y относительно невелики. Если же угол, образованный пучком с каналом, превышает критический угол каналирования, то первичные ионы чаще испытывают рассеяния на большие углы в приповерхностной области, давая большое распыление. Поэтому значение Y уменьшается в таких направлениях $[k, l, m]$ пучка, которые имеют малые значения k, l и m (рис. 8.9.14).

При более низких энергиях $\mathcal{E}_p < 10^2$ эВ влияние ориентации слабее, оно может быть связано с различной структурой поверхностей, соответствующих различным кристаллографическим плоскостям, и различной \mathcal{E}_s поверхностных атомов.

Распределение выбитых атомов по углам отлично от косинусоидального (рис. 8.9.15): если они собираются подложкой, то на ней образуется характерная система пятен (*пятна Венеры*), непосредственно связанная с ориентацией кристаллографических осей. Одно из объяснений этому — образование цепочек замещающих столкновений (фокусоннов), выходящих на поверхность; последний атом цепочки выходит за границы тела (распыляется) в направлении оси цепочки (рис. 8.9.16).

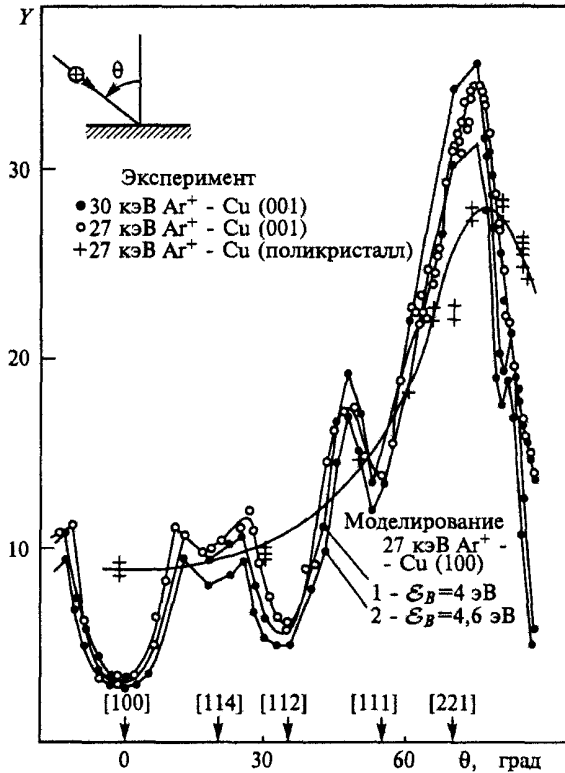


Рис. 8.9.14. Угловые зависимости коэффициента распыления поли- и монокристалла Cu при бомбардировке ионами Ar^+

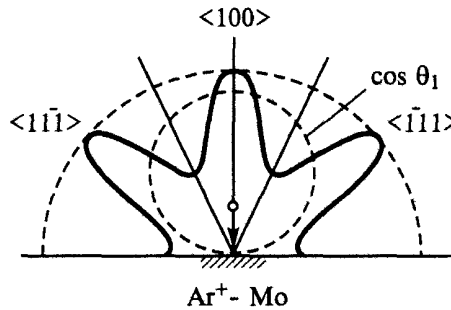


Рис. 8.9.15. Зависимость числа вылетевших атомов при распылении от угла вылета для аморфной и монокристаллической мишеней

Точнее, направление распыления может не совпадать с такой осью, во-первых, из-за реконструкции поверхности, во-вторых, из-за наличия на границе потенциального барьера, при прохождении которого уменьшается (на \mathcal{E}_s) нормальная составляющая скорости v_{ix} с сохранением тангенциальной v_{it} (происходит преломление траектории, рис. 8.9.17).

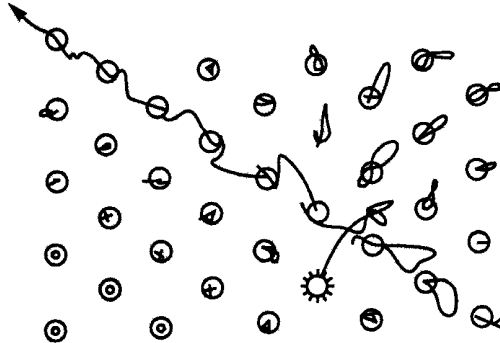


Рис. 8.9.16. Моделирование процесса выбивания атома из равновесного положения с передачей ему энергии 65 эВ

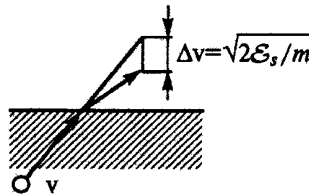


Рис. 8.9.17. Преломление траектории иона, проходящего приповерхностный потенциальный барьер

Этот анализ применим для $\mathcal{E}_i \gg \mathcal{E}_s$, когда ионы проникают на глубину порядка нескольких a и больше. Однако пятна Венеры наблюдаются и при относительно небольших энергиях $\mathcal{E}_p = 50 \dots 200$ эВ, когда направленные к поверхности фокусоны не образуются. В этом случае, рассматривая столкновение атома второго слоя с поверхностным атомом и усредняя по углам и по спектру движущихся в теле атомов \mathcal{E}^{-2} , можно показать, что преимущественный выход поверхностных атомов также происходит в направлении прямой, проходящей через начальные положения двух этих атомов.

Влияние температуры на распыление

Влияние T на Y при $T < T_m$ незначительно, но при $T \rightarrow T_m$ резко возрастает: в ходе каскадов столкновений небольшие порции энергии $\Delta\mathcal{E}$ получают очень многие атомы, при повышении T число атомов, которые могут выйти из тела после получения $\Delta\mathcal{E}$, быстро растет (модель теплового пика). Повышение Y с нагревом в области $\mathcal{E}_p \geq \mathcal{E}^*$ (когда эта модель неприменима) объясняется в терминах стимулирования испарения при добавочном к температурному столкновительном возбуждении движения атомов поверхности. В области меньших температур изменение Y

связано, во-первых, с влиянием тепловых колебаний на ориентационные эффекты (каналирование, фокусировка) — ослабляются зависимость Y от угла падения и анизотропия эмитируемых частиц; во-вторых, происходит тепловая релаксация радиационных нарушений порядка в кристаллах (отжиг дефектов), т.е. с ростом T происходит приближение структуры кристалла, аморфизованной при облучении, к правильной.

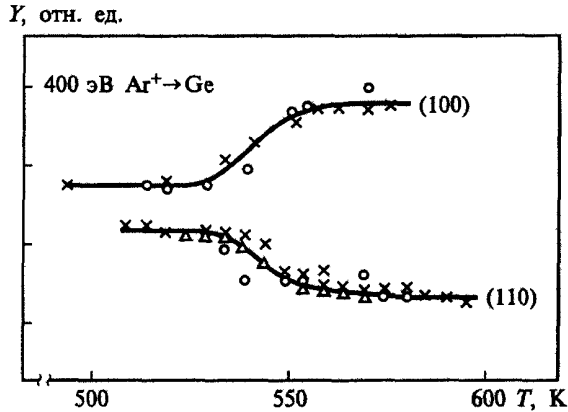


Рис. 8.9.18. Температурные зависимости Y в области температуры отжига дефектов

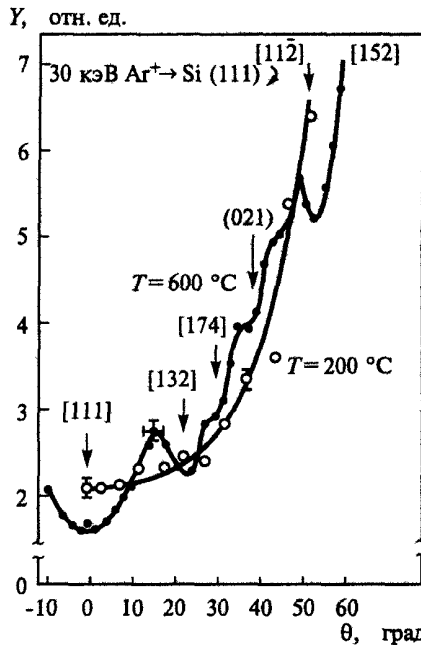


Рис. 8.9.19. Зависимость коэффициента распыления от угла падения ионов Ag^+ (30 кэВ) на кристалл (111) Si, вращающийся вокруг оси (112). Темные кружки — кристаллическая поверхность, светлые кружки — аморфизованная поверхность

Для металлов указанные изменения Y в зависимости от T относительно слабы. Для полупроводников, однако, процесс распыления существенно меняется в ограниченном температурном диапазоне: влияние монокристаллической анизотропии распыления наблюдается только при $T > T_a$ (где T_a — температура перехода из аморфного состояния, рис. 8.9.18, 8.9.19; для Ge $T_a \approx 550$ К).

Рассеяние. Модель рассеяния на свободном атоме

При $\mathcal{E}_p \gg \mathcal{E}_s$ межатомные силы и коллективные эффекты играют не столь важную роль, и если можно пренебречь потерями энергии при движении по телу (например, случай рассеяния на поверхностном атоме), то применимы модели классического рассеяния иона на свободных неподвижных (изначально) атомах.

Тяжелый быстрый ион (атом) ($M_p > M_a$) после первого столкновения продолжает движение от поверхности вместе с выбитым из узла решетки атомом; при $M_p < M_a$ он часто «отскакивает» обратно. Это следует из законов сохранения импульса и энергии:

$$\begin{aligned} M_p v_{p0} &= M_p v_{p1} \cos \theta + M_a v_{a1} \cos \chi, \quad 0 = M_p v_{p1} \sin \theta + M_a v_{a1} \sin \chi; \\ M_p v_{p0}^2 / 2 &= M_p v_{p1}^2 / 2 + M_a v_{a1}^2 / 2, \end{aligned} \quad (8.9.1)$$

где θ, χ — углы рассеяния (рис. 8.9.20). Энергия рассеянного иона $\mathcal{E}_{p1} = M_p v_{p1}^2 / 2$ при данном θ однозначно определяется из (8.9.1):

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{p1} &= \mathcal{E}_{p0} (1 + \mu)^{-2} [\cos \theta \pm (\mu^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}]^2; \\ \mu &= M_a / M_p, \end{aligned} \quad (8.9.2)$$

здесь для $\mu > 1$ следует брать знак «+», а при $\mu < 1$ (тяжелые ионы) возможно два решения при одних и тех же значениях $\mu, \mathcal{E}_{p0}, \theta$ (рис. 8.9.21). При $\mu \gg 1, \theta = \pi/2$ (поворот быстрого легкого иона на 90°)

$$\mathcal{E}_{p1} = \mathcal{E}' = \mathcal{E}_p (M_a - M_p) / (M_a + M_p),$$

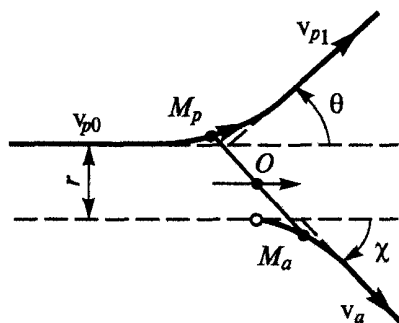


Рис. 8.9.20. Схема рассеяния

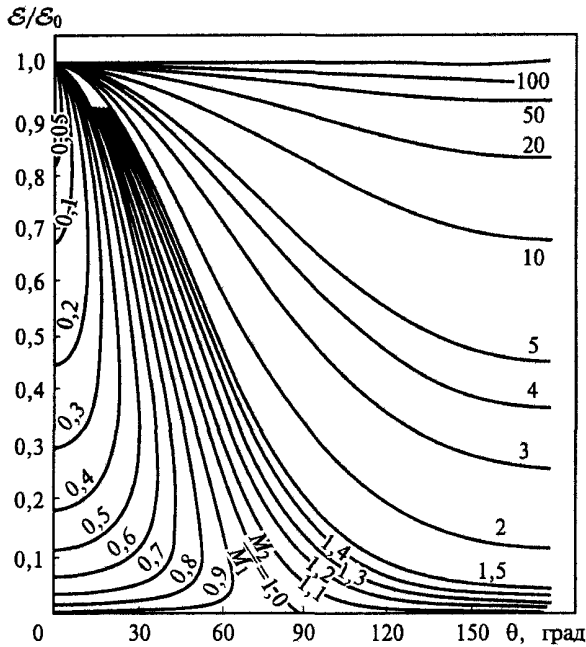


Рис. 8.9.21. Энергия иона после однократного рассеяния на угол θ при различных значениях M_2/M_1

а при $\mu \gg 1$, $\theta = \pi$ (лобовой удар)

$$\mathcal{E}_{p1} = \mathcal{E}'' = \mathcal{E}_{p0} [(M_a - M_p)/(M_a + M_p)]^2.$$

Для нормального падения легких ионов на поверхность \mathcal{E}' представляет собой максимальную, а \mathcal{E}'' — минимальную энергию иона, отраженного после одиночного рассеяния.

При $M_p \gg M_a$ при первом столкновении первичный ион почти не меняет своей скорости, и торможение его возможно лишь после многих соударений. При $M_p \ll M_a$ первичный ион, например при лобовом столкновении, отражается назад после первого же рассеяния, почти с той же скоростью v_{p0} . Отсюда η для легких ($M_p < M_a$) первичных ионов больше, чем для тяжелых, и в спектре присутствуют ионы с энергиями вплоть до максимально возможной по (8.9.2); спектр отраженных тяжелых ($M_p \gg M_a$) ионов сдвинут в низкоэнергетическую область.

Отражение от первых слоев атомов при $\mathcal{E}_p \geq 10^4 \dots 10^6$ эВ маловероятно из-за уменьшения сечений взаимодействия иона с атомом мишени; большинство рассеяний происходит в объеме, поэтому необходимо учитывать торможение иона при движении по телу и статистически усреднять значение по различным траекториям с учетом возможных неоднократных столкновений.

Пространственно-энергетические распределения рассеянных частиц. Модель одного отклонения

Предполагается, что частица движется по решетке прямолинейно и до, и после отклонения на большой угол (рис. 8.9.22). Потери энергии частицы при этом складываются из непрерывных потерь энергии вдоль траектории от поверхности до точки столкновения, потерь в акте столкновения с атомом мишени (сопровождающихся появлением атома отдачи) и непрерывных потерь вдоль траектории от точки ее излома до выхода из мишени. Конкретная форма энергетического распределения рассеянных частиц определяется энергетическими зависимостями сечения рассеяния и удельных потерь энергии.

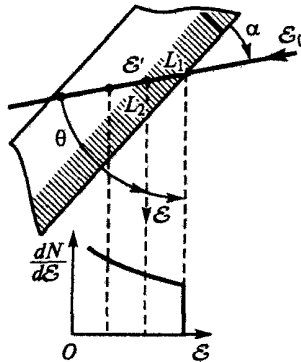


Рис. 8.9.22. Модель одного отклонения для высокоэнергетичных ионов и характерный энергетический спектр рассеянных частиц

Модель многократного рассеяния

В одном варианте этой модели, соответствующем большим энергиям ионов, рассеяние происходит на кулоновских потенциалах ядер (пропорционально $1/r$, см. разд. 1.1, 5.4), при этом преобладает передача импульса и энергии малыми порциями. Если непрерывное торможение мало, то имеется угол преимущественного отражения, соответствующий углу зеркального отражения. Угловое распределение η не зависит от M_1/M_2 . Энергетическое распределение $\eta = \eta(E_2)$ — куполообразное. В другом варианте модели, когда потенциал взаимодействия ионов с атомами среды пропорционален $1/r^2$ (см. разд. 1.1), распределение рассеянных частиц по энергиям монотонно растет вплоть до $E = E_p$.

Результирующие энергетические спектры рассеянных ионов

В зависимости от значений E_p , M_1/M_2 и других факторов рассеяние происходит в одном из упомянутых режимов, чем определяется энергетический спектр рассеянных атомов и ионов. При малых энергиях, когда

преобладает рассеяние иона на приповерхностных атомах в одиночных столкновениях (модель рассеяния на свободном атоме), а также при столь больших энергиях, что непрерывное торможение не существенно (опять справедлива эта модель), спектр представляет собой резкий пик (рис. 8.9.23), положение которого определяется (8.9.2) (при $M_1/M_2 < 1$).

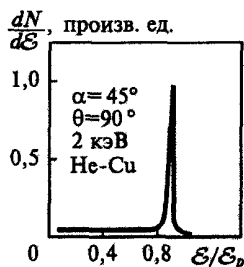


Рис. 8.9.23. Энергетический спектр рассеяния на свободном атоме (α — угол скольжения, θ — угол рассеяния)

Если на поверхности имеются загрязнения (адатомы других элементов), то они дают свои пики на спектре. В случае $M_1/M_2 > 1$ наблюдаются два пика — в согласии с (8.9.2), см. рис. 8.9.23. В промежуточных энергетических диапазонах ($E_p = 10 \dots 100$ кэВ) рассеяние легких ионов дает куполообразное распределение $\eta = \eta(E)$, которое в одних случаях более соответствует модели однократного отклонения, в других — многократному рассеянию. Высокоэнергетичная граница распределения легких атомов (ионов) E_{\max} определяется выражением (8.9.2) (рис. 8.9.24).

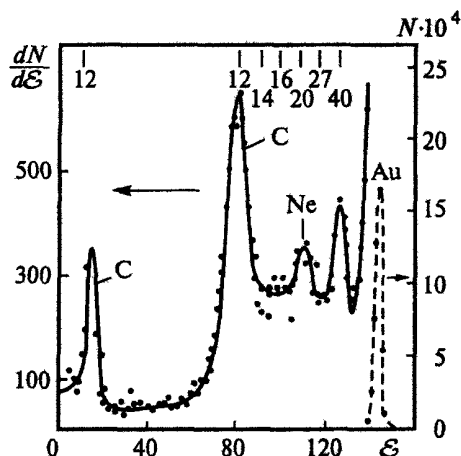


Рис. 8.9.24. Энергетическое распределение, полученное при облучении неочищенной Au-мишени ионами Ne^+ . Вверху отмечены массовые числа элементов, на которых происходит рассеяние

Для легких ионов (изотопы водорода и гелия) интегральные коэффициенты отражения R_N и R_E для самых разнообразных комбинаций ион — мишень могут быть в первом приближении определены из универсальной зависимости (рис. 8.9.25) от безразмерной энергии \mathcal{E} Линдхарда (рис. 8.9.26).

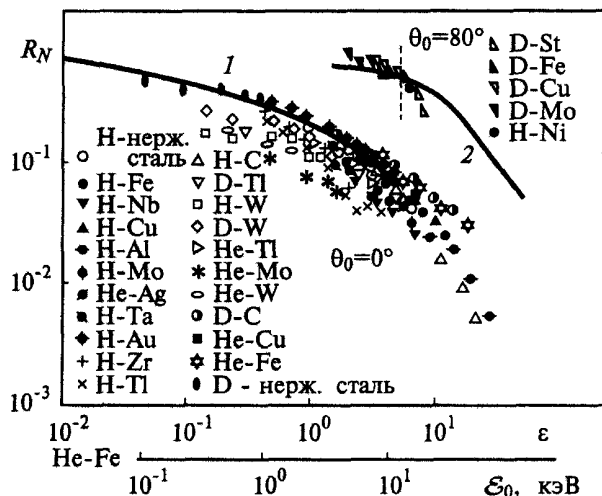


Рис. 8.9.25. «Универсальная» зависимость коэффициентов отражения от безразмерной энергии Линдхарда для падения легких ионов по нормали на мишени из разных материалов; $\varepsilon = 32,5 \mathcal{E}_0 M_2 / [Z_1 Z_2 (Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{2/3} (M_1 + M_2)]$

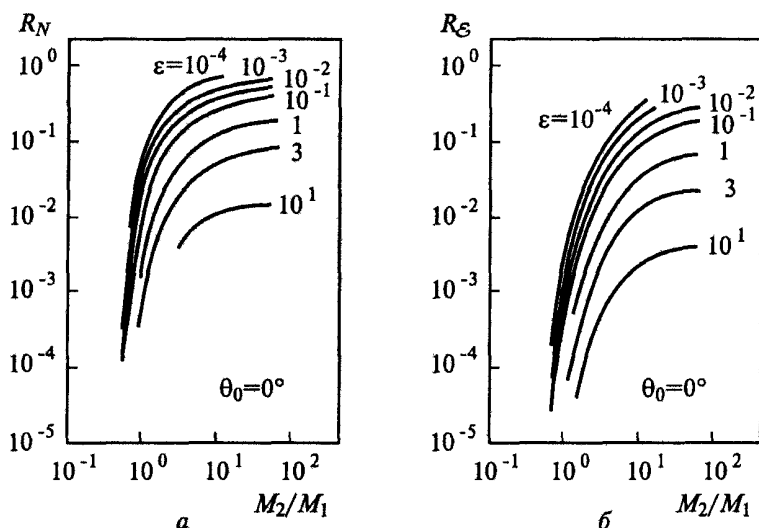


Рис. 8.9.26. Зависимость коэффициента отражения частиц R_N и энергии R_E для разных комбинаций ион — мишень от безразмерной энергии Линдхарда

Одними из самых простых аппроксимаций, учитывающих также зависимость коэффициентов отражения легких ионов от угла падения частиц на мишень θ_0 , являются следующие:

$$R_N \approx e^{(-2,5\epsilon^{1/2} \cos \theta_0)},$$

$$R_S = 0,66e^{(-2,3\epsilon^{1/2} \cos \theta_0)},$$

которые справедливы в интервале $0,01 < \epsilon < 1,0$ с точностью около 30%.

Рассеяние ионов на кристаллах

При скользящем падении ионов в направлении, проекция которого близка к направлению «полуканалов» на поверхности, образованных рядами атомов в первом и втором слоях (рис. 8.9.27), наблюдается увеличение η и сужение диаграммы направленности отраженных ионов, т.е. приближение ее к плоскости падения первичных частиц: ряды атомов первого слоя («стенки» полуканала) фокусируют пучок ионов в направлении ряда атомов второго слоя («дно» полуканала), так что увеличивается вероятность столкновения с отражением, близким к зеркальному. Особенно сильное увеличение коэффициента рассеяния наблюдается при таких значениях \mathcal{E}_p , что «электрическая линза» первых рядов атомов фокусирует пучок точно на вторые ряды (рис. 8.9.28).

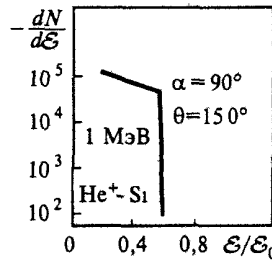


Рис. 8.9.27. Энергетический спектр рассеяния мишенью ионов с энергиями 10–100 кэВ

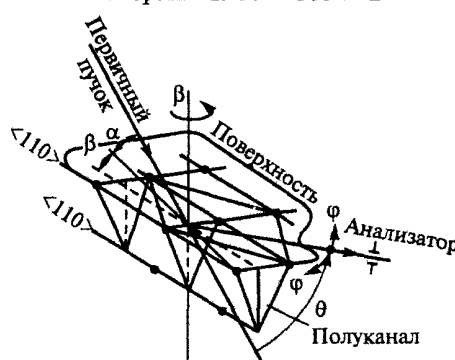


Рис. 8.9.28. Схема рассеяния на полуканале

Если направление ионного пучка совпадает с кристаллической осью, то большинство ионов проникает вглубь, так что значение η резко уменьшается. На энергетическом спектре при этом остается пик у \mathcal{E}_{\max} , соответствующий рассеянию на первом атомном слое (рис. 8.9.29).

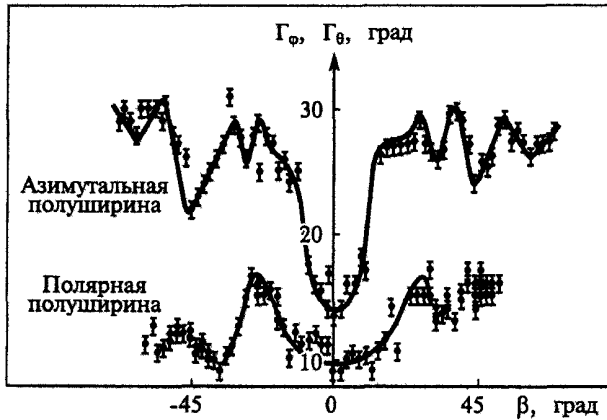


Рис. 8.9.29. Рассеяние на полуканалах. Зависимости полуширины отраженных ионов от угла β

Кинетическая ионно-электронная эмиссия

Быстрые ионы возбуждают электронную подсистему твердого тела, что может приводить к эмиссии электронов. Количественная характеристика — коэффициент КИЭЭ γ_k : $\gamma_k = N_e/N_p$, где N_e — число эмитированных электронов; N_p — число первичных ионов.

Припороговая область энергий

Для каждой пары ион — мишень существует пороговое значение \mathcal{E}_p^* , такое, что при $\mathcal{E}_p < \mathcal{E}_p^*$ кинетическая эмиссия отсутствует; значения \mathcal{E}_p^* одинаковы для атомов и ионов одного элемента. В припороговой области энергий γ_k нарастает по закону $\gamma_k = C(\mathcal{E}_p - \mathcal{E}_p^*)^*$, $C = \text{const}$ (рис. 8.9.30, 8.9.31); для чистых металлов $C \leq 0,2 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}^{-1}$. Значения константы C для ионов больше, чем для атомов этого же элемента, вследствие высвобождающейся энергии ионизации. В припороговой области энергий, когда $\Delta\mathcal{E}$ недостаточна для ионизации ни одной из внутренних оболочек атомов, механизм эмиссии следующий.

При столкновении быстрого иона и атома вещества происходит их сближение с образованием двухцентровых квазимолекулярных состояний с интенсивным обменом электронами, туннелирующими через узкий барьер. При $v_i \ll v_e = (2I_i^*/m_e)^{1/2}$ взаимодействие происходит упру-

го, но при $v_i \approx v_e$ при туннелировании от атома (иона) 1 к атому (иону) 2 электрон приносит средний импульс, отличающийся от соответствующего импульса электрона 2 на величину $v_i m_e$ (см. разд. 5.5); это приводит к появлению дополнительных, неупругих сил отталкивания, работа против которых «нагревает» электронный газ, т.е. соответствует возбуждению электрона внутренней оболочки.

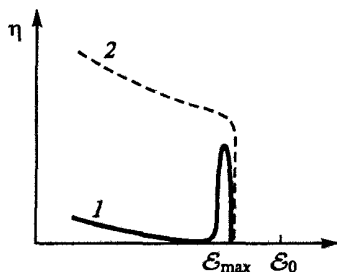


Рис. 8.9.30. Спектр отраженных ионов в случае наличия (1) и отсутствия (2) каналирования

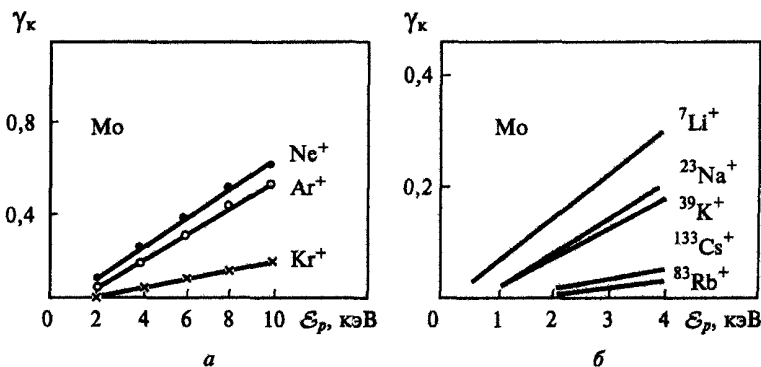


Рис. 8.9.31. Энергетические зависимости γ_k : *a* — для случая облучения поверхности Мо ионами инертных газов; *b* — при облучении щелочными ионами мишеней из Мо

Порция $\Delta \mathcal{E}$ кинетической энергии иона, которая может пойти на возбуждение электрона за один акт, зависит от v_i , $Z_1 + Z_2$ и расстояния R_0 их наибольшего сближения. В результате возбуждения происходит межзонный переход, причем возбужденный электрон имеет недостаточную для КИЭЭ энергию. Эмиссия происходит вследствие оже-процесса, т.е. межзонного перехода электрона на дырку во внутренней оболочке с передачей второму электрону энергии рекомбинации, уже достаточной для КИЭЭ. Таким образом, вторые этапы актов припороговой КИЭЭ и ПИЭЭ близки по природе. Порог КИЭЭ связан с тем, что для прямого

межзонного перехода в зону проводимости выше \mathcal{E}_F в любом веществе существует пороговая энергия.

При высоких v_i , обеспечивающих значения $\Delta\mathcal{E}$, достаточные для ионизации внутренних оболочек атомов, механизм КИЭЭ имеет много общего с механизмом ВЭЭ.

Область высоких энергий. Теория Штернгласса

Эта теория дает количественное описание КИЭЭ под действием быстрых заряженных частиц (например, ядерного или термоядерного происхождения). Процесс эмиссии в ней рассматривается как последовательность независимых стадий: рождение вторичных электронов, миграция к поверхности и выход.

При описании первой стадии предполагается, что энергия, теряемая быстрой частицей на взаимодействие с электронами тела (ионизация, возбуждение), в итоге идет на образование относительно медленных вторичных электронов. Энергия \mathcal{E}_0 этих электронов, дающих основной вклад в эмиссию, слабо меняется от элемента к элементу, составляя для большинства веществ $\mathcal{E}_0 \cong 25$ эВ. Считается, что плотность энергии, идущая на рождение вторичных электронов, постоянна по L_s (L_s — глубина выхода вторичных электронов). Учитываются как возбуждение плазмонов (при этом рождаются относительно медленные электроны), так и столкновения с образованием быстрых дельта-электронов, которые порождают каскады столкновений и также производят медленные электроны; хотя число дельта-электронов и мало, но вследствие закона равномерного распределения (см. разд. 5.4) на близкие столкновения тратится столько же энергии, сколько и на далекие. Так как дельта-электроны в основном движутся в направлении пучка частиц, плотность рождения медленных электронов на поверхности меньше, чем в объеме. В результате отнесенное к числу падающих частиц и единице объема количество вторичных электронов, рождающихся на глубине x ,

$$n_e = (1/\mathcal{E}_0)(-\partial\mathcal{E}_1/\partial x)[1 + f(v_p, x)]/\cos\theta,$$

где $-\partial\mathcal{E}_1/\partial x$ — скорость торможения первичного иона из-за столкновений с электронами и возбуждения плазмонов; θ — угол между направлением пучка и нормалью к поверхности; $f(v_1, x)$ учитывает вклад каскадных процессов.

Для легких элементов ($Z_2 \leq 30$) $f = 1 - \exp[-(x/L_\delta)]$, а для тяжелых ($Z_2 > 30$) $f = 1 - [1 + (L'_\delta/L_\delta)]^{-1} \exp(x/L_s)$; здесь L_δ — эффективный пробег дельта-электронов, $L_\delta \cong L_s \mathcal{E}_{eq}/100$, где $\mathcal{E}_{eq} = 4m_e v_p^2/2$ — максимальная энергия, передаваемая дельта-электрону при столкновении с ионом, эВ; $L'_\delta/L_\delta = K\eta/(1 - K\eta)$, где K — отношение средней энергии обратно рассеянных электронов к энергии первичных; для энергий электронов

0,2...32 кэВ $K = (0,45...2) \cdot 10^{-3}$. Значения η в интервале $Z_2 = 13...79$ меняются от 0,14 (Al) до 0,39 (Au).

При описании второй стадии — движения вторичных электронов и их выхода — вероятность эмиссии электрона, возбужденного на глубине x , определяют из соотношения $W(x) = DA \exp(-x/L_s)$, где $A \approx 0,6$ для симметричного распределения начальных направлений вторичных электронов относительно плоскости, параллельной поверхности, при среднем числе столкновений по пути примерно равной 2—5. Фактор $D \approx 0,8...0,9$ выражает вероятность выхода в вакуум через барьер. Параметр L_s определяется длинами свободного пробега по отношению к рассеянию и поглощению; для металлов $L_s = 1/(\alpha' n \sigma_g)$, где $\alpha' = 0,23$; n — концентрация атомов; σ_g — геометрическое сечение внешней заполненной оболочки атомов решетки, определяемое ковалентным радиусом r_c : $\sigma_g = \pi r_c^2$. При повышении T L_s уменьшается из-за электрон-фоновых рассеяний, особенно заметно у широкозонных диэлектриков.

Коэффициент КИЭЭ определяют интегрированием по x :

$$\gamma_{\text{КИЭЭ}} = \int_0^{\infty} n_e(x) W(x) dx,$$

что приводит к расчетной формуле

$$\gamma_{\text{КИЭЭ}} = (1/2)(1/\mathcal{E}_0)(\partial \mathcal{E}_1 / \partial x) D A L_s (1 + F) \cos \theta, \quad (8.9.3)$$

где F учитывает интегральный вклад каскадов, $F = 1/(1 + L_\delta/L_s)$ при $Z_2 < 30$, $F = [1/(1 + L_\delta/L_s) + L'_\delta/L_\delta]/(1 + L_\delta/L_s)$ при $Z_2 > 30$.

Энергетические спектры КИЭЭ близки к спектрам ВЭЭ (см. разд. 8.7) независимо от значений ϕ , \mathcal{E}_p , Z_2 и вида падающих частиц.

При повышении температуры $\gamma_{\text{КИЭЭ}}$ по (8.9.3) уменьшается вследствие уменьшения L_s : $\gamma(1000 \text{ K})/\gamma(300 \text{ K}) \approx 0,5$.

Так как $D \approx 1$, состояние самой поверхности слабо влияет на $\gamma_{\text{КИЭЭ}}$; эмиссия определяется составом приповерхностного слоя толщиной L_s .

Значение L_s у широкозонных диэлектриков на порядки величин выше, чем у металлов (см. разд. 4.2), а следовательно, и $\gamma_{\text{КИЭЭ}}$ у диэлектриков значительно больше.

Если пренебречь F (что обоснованно для протонов, альфа-частиц, но неверно для более тяжелых ионов), а для $\partial \mathcal{E} / \partial x$ использовать формулу Бора

$$-\partial \mathcal{E} / \partial x = 2\pi n e^4 Z_1^2 4Z_2^{1/3} / (Ry^{1/2} \mathcal{E}_{eq}^{1/2}),$$

верную при не очень больших значениях \mathcal{E}_{eq} (т.е. \mathcal{E}_{eq} достаточна для ионизации не со всех внутренних оболочек), то (8.9.3) можно привести к виду

$$\gamma_{\text{КИЭЭ}} = 4\pi Z_1^2 e^4 D A Z_2^{1/3} / (\mathcal{E}_{eq}^{1/2} \mathcal{E}_0 \sigma_g \alpha' Ry^{1/2} \cos \theta). \quad (8.9.4)$$

При подстановке в (8.9.4) аппроксимации $\sigma_g \approx 1,6Z_2^{1/3} \cdot 10^{-16}$ (σ_g — в см^2) легко получить еще более компактное выражение:

$$\gamma_{\text{киээ}} = 440 D A Z_1^2 / (\mathcal{E}_{\text{eq}}^{1/2} \mathcal{E}_0 \alpha' \cos \theta),$$

где $\mathcal{E}_0, \mathcal{E}_{\text{eq}}$ — в электронвольтах.

При облучении монокристаллов проявляются отклонения зависимости (8.9.4) от угла падения (рис. 8.9.32), связанные с каналированием и соответствующим уменьшением $d\mathcal{E}/dx$ в приповерхностной области.

Суммарная энергетическая зависимость коэффициента ионно-электронной эмиссии приведена на рис. 8.9.33.

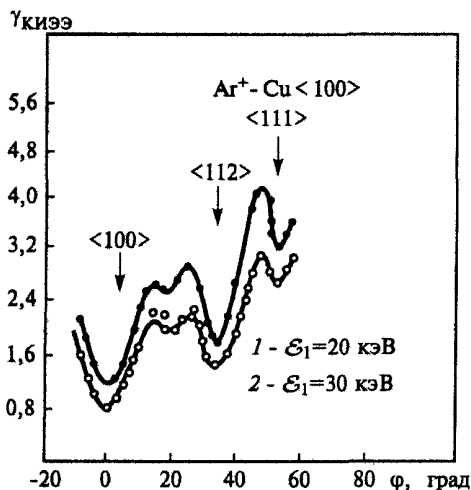


Рис. 8.9.32. Зависимость коэффициента КИЭЭ от угла падения ионов аргона с энергией 20..30 кэВ на грань (100) меди

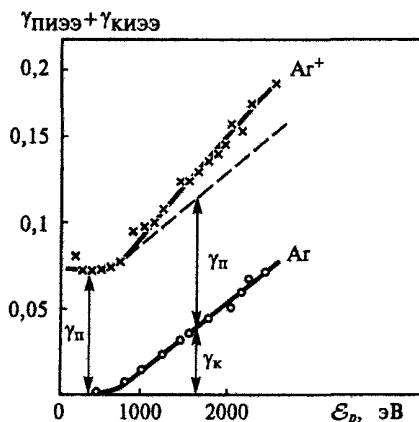


Рис. 8.9.33. Энергетические зависимости значений полного коэффициента вторичной электронной эмиссии $\gamma_{\text{пиээ}} + \gamma_{\text{киээ}}$ для облучения ионами Ag^+ и атомами Ag чистой поликристаллической поверхности Mo

Десорбция под действием различных компонентов плазмы

Помимо прямого отражения частиц и выбивания атомов поверхности под действием падающих частиц происходит также радиационно-стимулированная десорбция газов и примесей, адсорбированных на поверхности. Средние значения коэффициента радиационно-стимулированной десорбции γ , определяемые как число десорбированных молекул на падающую частицу или квант (для различных компонентов излучения водородной плазмы, попадающих на стенки нержавеющей стали), представлены в табл. 8.9.1.

Таблица 8.9.1

Значения коэффициента радиационно-стимулированной десорбции под действием различных компонентов излучения плазмы

Вид излучения	Значение γ	
	для молекул водорода	для примесей (N ₂ , O ₂ , H ₂ O, CO и др.)
Ионы водорода, быстрые нейтральные атомы	1	2
Электроны	$5 \cdot 10^{-3} - 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Электромагнитное излучение	$5 \cdot 10^{-4} - 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-4}$

Приведенные значения коэффициента γ , хотя и получены для конкретной плазменной установки и могут изменяться в широких пределах не только в зависимости от энергии частиц и угла падения на поверхность, но также и от ее состояния и степени покрытия адсорбированными слоями, тем не менее по порядку величины отражают значения коэффициента радиационно-стимулированной десорбции для различных видов облучения. Различия в них понятны из общих физических представлений о процессе десорбции как процессе, при котором адсорбированному атому или молекуле передается энергия, бо́льшая энергии ее связи на поверхности.

Вероятность десорбции под действием ионов, как видно из табл. 8.9.1, существенно превышает десорбцию под действием электронов и фотонов.

Десорбируемый поток формируется частицами, выбитыми непосредственным ударом налетающей частицы, отраженными от более глубоких слоев атомами и распыленными атомами твердого тела, движущимися из его глубины в вакуум. Сечение десорбции равно сумме сечений всех перечисленных выше процессов соответственно: $\sigma_d = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3$ и определяется их зависимостью от массы и энергии налетающей частицы (рис. 8.9.34). Так, для доминирующей ионно-стимулированной десорб-

ции σ_1 и σ_2 с ростом начальной энергии уменьшаются, в то время как сечение σ_3 , определяемое закономерностями распыления, имеет вид кривой с максимумом, который с ростом массы налетающей частицы растет по абсолютной величине и смещается в область все более высоких энергий. В итоге зависимость σ_d от энергии будет отличаться для падающих частиц разной массы. При энергиях падающих частиц, характерных для низкотемпературной плазмы, сечение десорбции увеличивается как с ростом массы частицы, так и с ростом массы атомов адсорбата и подложки (рис. 8.9.35)

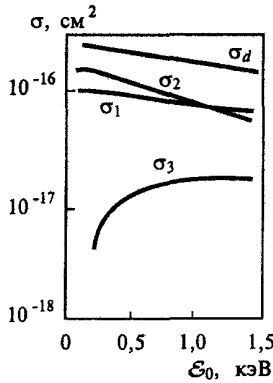


Рис. 8.9.34. Зависимость от энергии налетающих протонов сечений различных составляющих десорбции дейтерия с поверхности Ni-мишени:

- σ_1 — выбивание прямым ударом;
- σ_2 — выбивание отраженным потоком частиц;
- σ_3 — выбивание распыленными атомами;
- σ_d — суммарное сечение десорбции

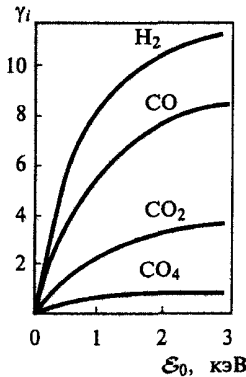


Рис. 8.9.35. Зависимость от энергии коэффициента ионно-стимулированной десорбции различных молекул с поверхности нержавеющей стали под действием ионов аргона

Аналитически σ_1 выражается следующим образом:

$$\sigma_1 = \frac{1}{\cos \theta} \int_{\mathcal{E}}^{\gamma_1 \mathcal{E}} d\sigma(\mathcal{E}, \mathcal{E}'),$$

где \mathcal{E} — пороговая энергия десорбции атома массой M_3 ; γ_1 определяется значением максимальной передачи энергии от падающей частицы к адсорбированной.

Вклад в сечение десорбции от отраженных частиц

$$\sigma_2 = \sigma_1 R_N [4 - 4 \ln x / (3(x^{1/3} - 1))] \cos \theta_0,$$

где $x = \gamma_1 \mathcal{E}_0 / U_3$ — отношение максимальной энергии, переданной частицей адатому, к его энергии связи с подложкой; значение σ_3 прямо пропорционально отношению энергии сублимации атомов подложки U_2 к энергии связи с ней адатома и коэффициенту распыления S :

$$\sigma_3 \sim (U_2 / U_3) S.$$

Энергия связи адсорбата на поверхности подложки U_3 сильно влияет на сечение десорбции $\sigma_d \sim U_3^{-1}$. Так, для слабосвязанных слоев (например, конденсированных на криопанелях) γ_i может достигать значений 10^2 для конденсированных Ag, N₂, CO и 10^4 для конденсированного при температуре жидкого гелия водорода. Как и при распылении, увеличение угла падения частиц приводит к возрастанию сечения десорбции с максимумом при 60...70°, в несколько раз превышающего по своему значению сечение десорбции при падении частиц по нормали к поверхности.

Энергетические распределения десорбированных частиц, обладая максимальной интенсивностью при энергиях в единицы электронвольт, имеют быстро спадающий «хвост», который тянется вплоть до энергии \mathcal{E}_2 , определяемой кинематикой парных соударений (первично выбитые атомы):

$$\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_0 \frac{4M_1 M_2 (M_1 + M_2)^{-2} \cos^2 \theta_2}{1 + M_1/M_2 + M_2/M_1}.$$

Угловые распределения десорбированных частиц практически не изучены, хотя известно, что при электронно-стимулированной десорбции атомы отлетают в основном вдоль направления их связи с атомами подложки. На поверхностях с неметаллическими типами связи между атомами (ван-дер-ваальсовыми, ковалентными, ионными) может происходить десорбция, стимулированная электронным возбуждением (ДСЭВ), ее общие закономерности сводятся к следующему: сечения ДСЭВ нейтральных атомов находятся в пределах $\sigma_{es} \approx 10^{-16} \dots 10^{-22}$ см², выход ионов не превышает 1% от выхода нейтралей, а выход возбужденных нейтралей в 10^2 — 10^3 раз меньше выхода нейтральных атомов в основном состоянии.

ДСЭВ имеет порог при энергиях электронов в интервале от 5 до 32 эВ, для поверхностей с ковалентным типом связи пороги обычно соответствуют энергиям возбуждения валентных электронов, энергетическим зависимостям выхода частиц при ионной связи атомов на поверхности свойственны особенности, соответствующие ионизации остовов.

Сечения десорбции нейтральных атомов не зависят от концентрации адсорбированных частиц. Энергии десорбированных нейтралей не превышают 1 эВ (ионы и возбужденные нейтралы имеют спектр до нескольких электронвольт). Угловое распределение десорбированных атомов значительно уже, чем в случае тепловой десорбции (для ионной и возбужденной составляющих десорбции наблюдаются особенности, проявляющиеся в анизотропии угловых распределений, резкой зависимости от температуры и др.).

Радиационные дефекты

Радиационные дефекты образуются в основном при упругих столкновениях ионов и смещенных атомов с другими атомами кристалла, в результате которых неподвижные атомы приобретают энергию больше некоторой пороговой энергии \mathcal{E}_d , необходимой для смещения атома из узла кристаллической решетки. Энергию \mathcal{E}_d называют энергией смещения, она обычно составляет около 25 эВ, что в несколько раз больше энергии сублимации, поскольку при радиационном смещении одного атома возбуждаются также колебания соседних атомов. Вообще говоря, \mathcal{E}_d зависит от направления смещения в кристалле, но, поскольку в большинстве случаев импульсы, передаваемые атомам кристалла, распределены хаотически, используется энергия смещения, усредненная по направлениям. В результате смещения атома из узла кристаллической решетки образуется пара Френкеля: вакансия и междоузельный атом.

Если энергия иона больше энергии смещения и ион достаточно тяжелый, то точечные дефекты образуются в результате каскада атомных столкновений: ион смещает первичный атом, который производит следующее смещение, и так до тех пор, пока энергия движущихся частиц не уменьшится до энергии \mathcal{E}_d (рис. 8.9.36). Число точечных дефектов, созданных в каскаде, инициированном с энергией \mathcal{E} , определяется только энергией, затраченной при упругих (ядерных) столкновениях \mathcal{E}_n , и составляет (формула Кинчина — Пиза)

$$n = k\mathcal{E}_n / \mathcal{E}_d,$$

где $k = 0,3 \dots 0,5$ — константа, слабо зависящая от потенциала взаимодействия атомов. При малых энергиях для тяжелых ионов $\mathcal{E}_n = \mathcal{E}$, а по мере увеличения энергии и для более легких ионов отношение $\mathcal{E}_n / \mathcal{E}$ уменьшается. Для вычисления \mathcal{E}_n можно пользоваться аппроксимационной формулой

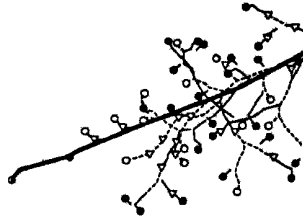


Рис. 8.9.36. Каскад атомных столкновений в плоской модели BeO, вызванный ионами Γ^+ с энергией 5 кэВ (двойная линия — траектория иона, сплошные и штриховые линии — траектории смещенных атомов Be и O соответственно, темные и светлые кружки — конечные положения смещенных атомов Be и O соответственно, треугольник — места замещения)

$$\mathcal{E}_n = \mathcal{E} [1 + k_e g(\mathcal{E})]^{-1},$$

где k_e — константа, определяющая электронную тормозную способность $(d\mathcal{E}/dx)_e = k\sqrt{\mathcal{E}}$ (последняя формула применима, когда скорости всех атомных частиц каскада меньше скорости электронов на поверхности Ферми):

$$g(\mathcal{E}) = \mathcal{E} + 0,4\mathcal{E}^{3/2} + 3,4\mathcal{E}^{1/6},$$

$$\varepsilon = \frac{\mathcal{E}}{\varepsilon_L}, \quad \varepsilon = \frac{Z_i Z_a e^2}{0,88 a_B (\sqrt{Z_i} + \sqrt{Z_a})^{-2/3}} \frac{M_i + M_a}{M_a},$$

где ε — безразмерная энергия. В случае многоатомных веществ используют усредненные значения Z_a и M_a .

Для нахождения пространственного распределения дефектов, создаваемых бомбардирующими ионами в каскадах, используют теорию, основанную на решении кинетических уравнений для функций распределения движущихся ионов и для движущихся смещенных атомов. Теория линейная, т.е. учитывает столкновения движущихся частиц только с неподвижными атомами мишени. Обычно систему кинетических уравнений решают методом моментов. Эта теория дает пространственное распределение остановившихся ионов и пространственное распределение энергии, выделенной при упругих столкновениях, которое отождествляется с распределением созданных в каскаде дефектов. Последнее характеризуется значениями средней глубины залегания дефектов $\langle x \rangle_D$, а также шириной распределения дефектов $(\langle \Delta x^2 \rangle_D)^{1/2} (\langle \Delta x^2 \rangle_D = \langle x^2 \rangle_D - \langle x \rangle_D^2)$. В настоящее время имеются также компьютерные программы для расчета методом Монте-Карло параметров распределения по глубине внедренных ионов и созданных ими дефектов.

Решение кинетических уравнений и метод Монте-Карло позволяют найти распределение дефектов, усредненное по многим каскадам. Разме-

ры каждого единичного каскада меньше, чем размеры распределения, усредненного по многим каскадам. Если обозначить средние квадратичные размеры единичного каскада через $\langle \Delta x^2 \rangle_{D1}$ и $\langle y^2 \rangle_{D1}$, то отношения $\delta_x = \langle \Delta x^2 \rangle_{D1} / \langle \Delta x^2 \rangle_D$ и $\delta_y = \langle y^2 \rangle_{D1} / \langle y^2 \rangle_D$ будут приблизительно равны между собой, они меняются в зависимости от соотношения масс M_i/M_a от $\delta_x = \delta_y = 0,9$ при $M_i/M_a = 10$ до $\delta_x = \delta_y = 0,275$ при $M_i/M_a = 0,1$. Малые относительные размеры единичных каскадов, создаваемых легкими ионами, обусловлены тем, что длина пробега смещенных ими атомов значительно меньше длины пробега ионов, а ионы сильно рассеиваются и повторяемость каскадов мала.

Наиболее легкие ионы (H^+ , He^+) и ионы большой энергии (> 100 кэВ) создают в основном одиночные дефекты вдоль своего трека. Быстрые тяжелые ионы инициируют каскад столкновений лишь в конце пробега.

Электроны с энергией $\mathcal{E} > (m/M_a)\mathcal{E}_d$ (где m — масса электрона) также создают единичные дефекты в результате упругих столкновений, когда передается энергия более \mathcal{E}_d .

Нейтроны с энергией \mathcal{E}_N при упругих столкновениях передают атомам энергию \mathcal{E}_N/M_a , первичный смещенный нейтроном атом может инициировать каскад.

Смещенные атомы получают в основном импульс, направленный от центра каскада, поэтому в центральной области каскада возникает повышенное содержание вакансий (так называемая обедненная область), а на периферии — область с избытком междоузельных атомов и повышенным давлением.

После стадии динамического каскада происходит перестройка дефектов: рекомбинация междоузельных атомов и вакансий, образование комплексов дефектов и дефектов с примесями. Значительная часть этих процессов происходит в термическом пике, т.е. в области с повышенной температурой, которая возникает на месте каскада после остановки всех движущихся атомов и передачи их энергии тепловым колебаниям атомов. Температура в термическом пике оценивается как

$$T = 3\mathcal{E}_n / 2k_B (\langle \Delta x^2 \rangle_{D1})^{3/2},$$

время существования термического пика $\tau \approx \langle \Delta x^2 \rangle_{D1} / 4\alpha$ (где α — коэффициент температуропроводности). Вследствие высокой температуры в термическом пике, которая для тяжелых ионов превышает температуру плавления, значительная доля дефектов успевает рекомбинировать, несмотря на малое время ($\tau \sim 10^{-11}$ с) существования термического пика. Доля выживающих дефектов для легких ионов больше, чем для тяжелых.

Одновременно с рекомбинацией происходит образование кластеров из нескольких вакансий или нескольких междоузельных атомов. Кластеры из трех—четырёх междоузельных атомов могут существовать как мел-

кие трехмерные дефекты, но по мере роста такого кластера вследствие присоединения новых междоузельных атомов трехмерный кластер становится неустойчивым и превращается в дислокационную петлю междоузельного типа (кусочек «лишней» вставленной атомной плоскости). Вакансионные кластеры могут превращаться в дислокационные петли вакансионного типа или оставаться сферическими (а иногда ограниченными) полостями. Такие полости — войды лучше всего изучены при нейтронном облучении, они являются причиной распухания (увеличения объема) материала при облучении. Если в материале растворен газ, то при его выделении в полости образуются газовые пузырьки.

Отметим, что радиационные дефекты при ионном облучении наблюдались на глубинах, значительно (на несколько порядков) больших, чем глубина проникновения ионов. Это явление получило название эффекта дальнего действия. Например, облучение металлов ионами с энергией в несколько десятков килоэлектронвольт, имеющих пробег $10^{-6} \dots 10^{-5}$ см, приводит к образованию дислокаций на глубинах до 100 мкм.

Диффузия и самодиффузия

Диффузия какого-нибудь компонента в твердом теле, в том числе и дефектов, — это самопроизвольное выравнивание концентрации. Если имеются градиент концентрации n некоторого компонента и сила F , действующая на атомы этого компонента, то уравнение, описывающее процесс диффузии, имеет вид

$$\partial n / \partial t = \operatorname{div}(D \operatorname{grad} n) + \mu F \operatorname{grad} n,$$

где D — коэффициент диффузии; $\mu = D/k_B T$ — подвижность.

Самодиффузией называют процесс выравнивания изотопного вещества. Диффузия в твердом теле может осуществляться по одному из следующих механизмов: 1) движением атомов по междоузлиям; 2) обменом местами с вакансиями; 3) прямым обменом местами двух соседних атомов; 4) одновременным перемещением нескольких атомов по замкнутому контуру.

При любом механизме диффузии для совершения элементарного акта перехода частицы в соседнее положение необходимо преодолеть энергетический барьер \mathcal{E}^m , называемый энергией активации миграции, или диффузии. Поэтому, в соответствии с законом Больцмана,

$$D = D_0 \exp(-\mathcal{E}^m / k_B T).$$

Предэкспоненциальный множитель обычно имеет порядок $D_0 = a^2 \nu$, где $a \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см — межатомный размер; $\nu \approx 10^{13}$ с $^{-1}$ — частота колебаний атомов в решетке.

Атомы легких элементов (H, He) диффундируют в основном по междоузельному механизму. Механизмы 2) — 4) свойственны самодиффузии и диффузии тяжелых примесей. В ГЦК-металлах преобладает вакансионный механизм диффузии, в ОЦК-металлах основной механизм — циклическая перестановка.

При вакансионном механизме диффузии энергия активации \mathcal{E}^m содержит энергию \mathcal{E}_a перехода атома в находящуюся рядом вакансию и энергию (а также энтропию, умноженную на температуру в энергетических единицах) образования вакансий \mathcal{E}_v^f :

$$\mathcal{E}^m = \mathcal{E}_a + \mathcal{E}_v^f + S_v^f k_B T,$$

поскольку вероятность перехода диффундирующего атома пропорциональна доле вакантных узлов в решетке.

Если при взаимной диффузии, идущей по механизмам 1) и 2), коэффициенты диффузии D_A и D_B двух компонентов A и B различны ($D_A \neq D_B$), то появляется результирующий поток вещества в направлении диффузии компонента с большим коэффициентом диффузии. При этом область, в которую прибывает поток вещества, становится неустойчивой, и начинается макроскопическое течение вещества как целого в обратном направлении со скоростью $v = (D_A - D_B) \cdot \partial n_A / \partial x$ (эффект Киркендала).

Дефекты, примеси и границы зерен существенно влияют на диффузию. Диффузия вдоль дислокаций и границ зерен имеет меньшую энергию активации, это особенно заметно сказывается при невысоких температурах, когда диффузии по объему зерна практически нет. В то же время дефекты служат ловушками для некоторых диффундирующих примесей, что приводит к замедлению диффузии и появлению зародышей новой фазы. Например, вакансии захватывают атомы легких газов, диффундирующие по междоузлиям, и способствуют появлению пузырьков газа.

При облучении твердого тела ускоренными ионами в приповерхностных слоях образуются дефекты, которые в большинстве случаев ускоряют диффузию. Наиболее понятный механизм *радиационно-ускоренной диффузии* — это образование при облучении вакансий и диффузия по вакансионному механизму. Хотя возможны и другие механизмы, ускоряющие диффузию при облучении: выбивание диффундирующего компонента из ловушек, создание областей сжатия или разрежения. При этом на атомы меньших размеров при наличии градиента давления действуют упругие силы, выталкивающие их в область повышенного давления, а крупные атомы выталкиваются в области разрежения. Этот эффект влияет также на сегрегацию примесей при облучении: некоторые примеси скапливаются у облучаемой поверхности, другие диффундируют вглубь и обедняют поверхность.

Ускоряют диффузию также закалка и пластическая деформация, так как при этих процессах тоже образуются вакансии.

Эффекты больших доз. Изменение рельефа поверхности

При длительном ионном воздействии даже на идеальной поверхности кристалла в результате распыления образуется сложный рельеф в виде ямок травления и пирамид, зависящий от типа и ориентации кристалла (рис. 8.9.37—8.9.39). Причиной образования такого рельефа является зависимость коэффициента распыления Y от угла падения пучка относительно кристаллографических осей, в результате наиболее устойчивыми к распылению оказываются определенные грани. Другой возможный механизм образования рельефа связан с разными значениями Y для материалов тела и поверхностных включений; если для последних Y меньше, то на месте включений инициируется образование конуса с окружающей его канавкой.



Рис. 8.9.37. Панорама покрытой конусами поверхности медного образца; Ag^+ , 600 эВ; увеличение 1000

Для поликристаллических образцов границы зерен в большей степени подвергаются распылению, как вследствие анизотропии распыления, связанной с фокусонами, так и из-за изменения \mathcal{E}_s атома поверхности. Выше температуры $T \approx 0,7T_m$ активизирующаяся поверхностная диффузия и радиационно-ускоренная сублимация предотвращают появление рельефа распыления на чистых металлах. В этих условиях радиационно-ускоренная сублимация становится причиной появления на поверхности рельефа, состоящего из углублений в виде *опрокинутых конусов и пирамид*, канавок с клинообразным поперечным сечением. Углубления появляются на местах выхода дислокаций, по границам кристаллических зерен и т.п. Их глубина на поверхности меди, облучаемой ионами Hg^+ ($\mathcal{E} = 50$ эВ, $j = 3$ мА·см⁻²) при температуре $T = 820$ °С достигает 5...7 мкм (рис. 8.9.40—8.9.42).

Если в ходе распыления угол падения меняется, например вращается наклонная мишень, то рельеф не образуется, наоборот, сглаживаются имеющиеся неоднородности, вследствие перепыления вещества со стенок ям на дно и миграции атомов по поверхности.

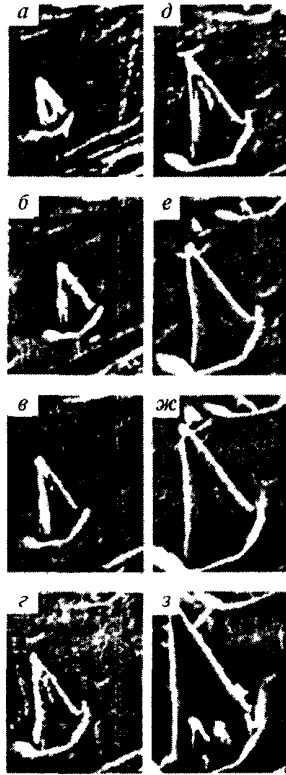


Рис. 8.9.38. Развитие конуса в период стабилизации; медь, Ar^+ , 600 эВ; увеличение — 1000; время облучения: *a* — 90; *б* — 110; *в* — 130; *г* — 150; *д* — 170; *е* — 200; *ж* — 230; *з* — 250 мин

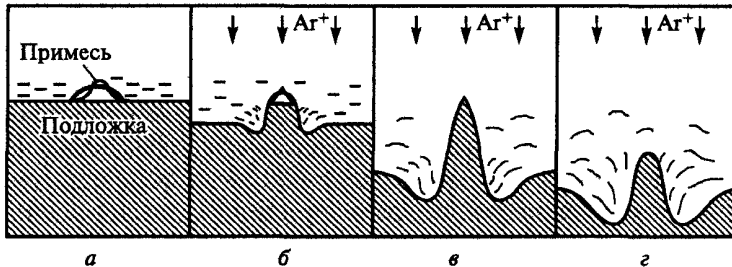


Рис. 8.9.39. Схематическое представление формирования конуса и канавки, инициируемое наличием примеси на поверхности:
a — внесение примеси; *б*, *в*, *г* — бомбардировка ионами Ar^+ с увеличивающейся дозой

В случае низкоэнергетичных ионов, когда в большинстве соударений поверхностным атомам передается энергия, недостаточная для выбивания из правильной решетки, но превышающая энергию связи атомов поверхностных дефектов (ступенек, адатомов и т.п.), также происходит полировка поверхности кристалла на атомарном уровне.



Рис. 8.9.40. Панорама покрытой вискерами поверхности медного образца после облучения в течение 1,5 ч ионами Hg^+ с энергией 50 эВ, увеличение — 1500

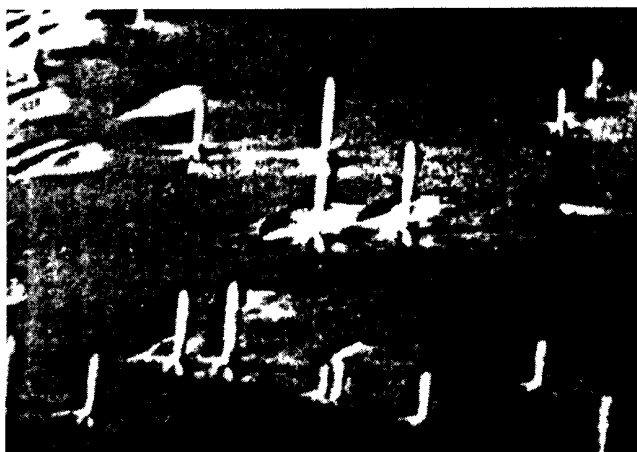


Рис. 8.9.41. Рост вискеро́в на поверхности плавленного кварца в присутствии на поверхности атомов тантала; ионы He^+ , 1000 эВ; увеличение — 1000

При относительно низкоэнергетичных ($\mathcal{E} \sim 50$ эВ) первичных ионах тугоплавких веществ, когда $Y \ll 1$, и при невысоких температурах подложки вместо распыления поверхности происходит рост пленки, которая характеризуется высокой адгезией, гладкой (на атомарном уровне) поверхностью, правильной структурой (для дефектообразования в правильном кристалле энергии не хватает, а для инициирования движения дефектов к поверхности ее достаточно).



Рис. 8.9.42. Рельеф «испарения». Медь, Hg^+ , 50 эВ, $T = 820^\circ\text{C}$;
увеличение — 1500

Высокоэнергетичные ионы проникают на большие (в атомарных величинах) глубины и образуют захороненные слои. При внедрении ионов металла в металл могут формироваться однофазные твердые растворы (даже те, которые не образуются при смешивании жидких металлов).

При воздействии на металл быстрых ионов инертных газов (в том числе альфа-частиц), если коэффициент распыления Y мал настолько, что при имплантации могут быть достигнуты концентрации примеси около 10^{23} см^{-3} , при релаксационном распаде твердого раствора образуются пузыри газа, которые, прорываясь, вызывают шелушение поверхности металла (*блистеринг*, рис. 8.9.43).

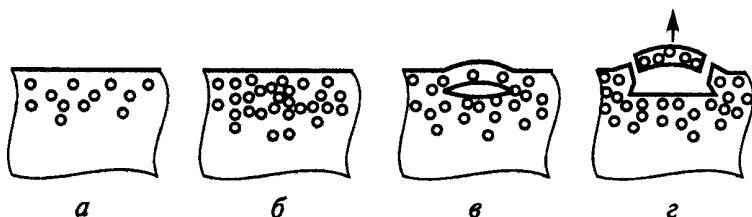


Рис. 8.9.43. Схема блистеринга: *а* — образование мелких пузырьков; *б* — то же, при существенно большей дозе; *в* — образование пузыря; *г* — взрыв пузыря

Как столкновительное, так и, особенно, химическое распыление зависит от элементарного состава мишени; это позволяет получать контролируемые микрорельефы микронных размеров (рис. 8.9.44).

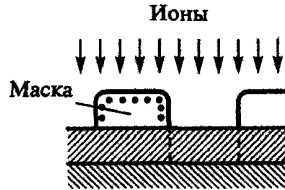


Рис. 8.9.44. Мишень с нанесенной на нее пленкой при ионной обработке материалов

Имплантация ионов в полупроводники создает примесные слои нужного рельефа в глубину с заданной поверхностной конфигурацией. Дефекты структуры, образующиеся в большом количестве при воздействии ионных потоков, вызывают распухание (*свеллинг*). К этому приводит распад пересыщенного раствора вакансий с объединением их в микропоры и диффузией междоузельных атомов на поверхность. Результатом этого является, например, изгиб тонких стенок (рис. 8.8.45).

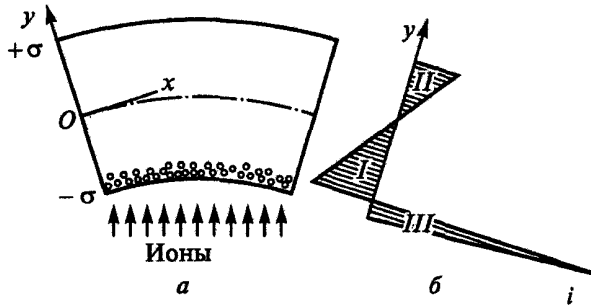


Рис. 8.9.45. Изгиб тонкого образца вследствие накопления вакансий в приповерхностном слое (*свеллинг*) (а) и распределение напряжений по толщине образца (б): I — область сжатия ($\tau < 0$); II, III — области растяжения ($\tau > 0$)

При имплантации больших доз ($\geq 10\%$) примеси, не растворяющейся в матрице ($W^+ - Cu$, $Ta^+ - Cu$, $B^+ - Ni$, $P^+ - Ni$), может образоваться слой аморфного вещества. Радиационный отжиг дефектов, являющийся следствием повышенной подвижности дефектов при облучении, может приводить к обратным последствиям — переходу тела из аморфного состояния в кристаллическое.

При облучении поликристаллов металлов происходит переориентация зерен с таким преимущественным их расположением, чтобы осуществлялось каналирование ионов пучка. Это связано с тем, что неориентированные кристаллиты получают большую энергию, чем ориентированные,

и последние являются холодными центрами рекристаллизации. Кроме того, неориентированные кристаллиты быстрее распыляются пучком. Структура обрабатываемого материала может изменяться и в результате перекристаллизации, например, из ОЦК-металлов часто получают метастабильные ГЦК- и ГПУ-структуры.

- Быстрые ионы взаимодействуют с решеткой как с упорядоченной совокупностью отдельных ионов и с распределенным электронным газом.
Ион сохраняет при движении те электроны, которые имеют орбитальную скорость больше скорости иона.
Распыление — это выход за поверхность выбитых ионов решетки в результате случайных блужданий.
Представленные данные позволяют оценить характеристики распыления для любого вещества и сорта бомбардирующего иона в широком диапазоне энергий. КИЭЭ отличается от ВЭЭ в основном способом возбуждения.

Некоторые формулы и расчетные зависимости рассмотренных разделов твердотельной и эмиссионной электроники в атомной системе единиц

В атомной системе единиц (система Хартри) принято: заряд электрона e , его масса m_e , постоянная Планка \hbar , постоянная Больцмана k_B и диэлектрическая постоянная $4\pi\epsilon_0$ равны единице, тогда скорость света в вакууме $c = 137,036$, а магнитная постоянная $\mu_0 = 4\pi/c^2$. Для перевода в атомную систему единиц достаточно значение величины, например в СИ, разделить на переводной фактор — значение единицы системы Хартри (например, плотность тока 10^5 А/м² в атомной системе единиц равна $10^5/(2,3654 \cdot 10^{18})$); переводные факторы для ряда величин приведены в табл. П1.

Таблица П1

Значения единиц в системе Хартри

Величина	Значение	Единица измерения
Масса (m_e)	$9,1093 \cdot 10^{-31}$	кг
Размер (a_0)	$5,2917 \cdot 10^{-11}$	м
Время	$2,4189 \cdot 10^{-17}$	с
Скорость (v_B)	$2,19 \cdot 10^6$	м/с
Плотность	$1,12 \cdot 10^4$	кг/м ³
Энергия (2Ry)	27,21 $4,352 \cdot 10^{-18}$	эВ Дж
Напряженность электрического поля	$5,142 \cdot 10^{11}$	В/м
Плотность тока	$2,3654 \cdot 10^{18}$	А/м ²
Электропроводность	$4,39 \cdot 10^6$	Ом ⁻¹ · м ⁻¹
Концентрация	$6,755 \cdot 10^{30}$	м ⁻³
Сечение (a_0^2)	$2,8 \cdot 10^{-21}$	м ²
Температура	$3,158 \cdot 10^5$ 27,21	К эВ
Индукция магнитного поля	$2,352 \cdot 10^5$	Тл
Напряженность магнитного поля	$1,248 \cdot 10^8$	А/м

Глава 1

Закон Кулона: $U(r) = Z/r$.

Уравнение Пуассона: $\nabla^2 U = 4\pi n$.

Радиус экранирования Томаса — Ферми $r_{TF} = 0,8853 Z^{-1/3}$.

Энергия связи электрона с донорным примесным атомом

$$\Delta \mathcal{E}_d = z^2 m_e^* / [2 (2\pi\epsilon)^2 n^2].$$

Глава 2

Функции распределения Максвелла (по скоростям)

$$f = [M/(2\pi T)]^{3/2} \exp[-M(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2T].$$

Функция распределения Максвелла (по модулю скоростей)

$$f = 4\pi v^2 [M/(2\pi T)]^{3/2} \exp(-M v^2/2T).$$

Средние скорости: $\langle v \rangle = \sqrt{8T/(\pi M)}$, $\langle v^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{3T/M}$, $u = \sqrt{2T/M}$.

Функция распределения Больцмана $f = C \exp(-\mathcal{E}_x/T)$.

Парциальный состав возбужденных состояний

$$x_j = g_j \exp(-\mathcal{E}_j/T) / \left[\sum_l g_l \exp(-\mathcal{E}_l/T) \right].$$

Барометрическая формула: $\rho = \rho_0 \exp(-Mgx/T)$.

Критерий вырождения: $n \geq (3/4\pi)(2MT)^{3/2}$.

Функция распределения Ферми — Дирака $f_F = 1/[\exp\{(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)/T\} + 1]$.

Энергия Ферми при $T = 0$ для электронов $\mathcal{E}_{F0} = [(2\pi)^2/8](3n_e/\pi)^{2/3}$.

Функция распределения Бозе — Эйнштейна $f_B = 1/[\exp(\mathcal{E}/T) - 1]$.

Формула Планка: $du_\nu/d\nu = [16\pi^2\nu^3/137^3] \{1/[\exp(2\pi\nu/T) - 1]\}$.

Уравнение Шредингера для электрона в потенциальном рельефе:

$$(1/2)\nabla^2\psi + (\mathcal{E} - U)\psi = 0.$$

Волновая функция свободного электрона $\psi = (2\pi)^{-3/2} \exp(i\mathbf{p}\mathbf{r})$.

Коэффициент надпорогового отражения электронов

$$R = (k_1 - k_2)^2 / (k_1 + k_2)^2, \quad k_1 = \sqrt{2\mathcal{E}}, \quad k_2 = \sqrt{2(U_0 - \mathcal{E})}.$$

Коэффициент туннельного прохождения через потенциальный барьер

$$D \cong (16\mathcal{E}/U_0)(1 - \mathcal{E}/U_0) \exp[-2\sqrt{2(U_0 - \mathcal{E})}d].$$

Коэффициент надбарьерного прохождения

$$D = \{1 + [(k_1^2 - k_2^2) \sin k_2 d / (2k_1 k_2)]^2\}^{-1},$$

$$D = 4\mathcal{E}(\mathcal{E} - U_0)/(2\mathcal{E} - U_0)^2 \text{ при } \sin k_2d = \pm 1,$$

$$D = 1 \text{ при } \sin k_2d = 0.$$

Формула Вульфа — Брэгга: $n\lambda/2 = a$.

Эффективная масса: $m_{ij}^* = 1/(\partial^2\mathcal{E}/(\partial k_i\partial k_j))$, $m^* = 1/(\partial^2\mathcal{E}/\partial k^2)$.

Плотность состояний квазисвободных электронов и дырок у границ зон

$$g = [4\pi/(2\pi)^3](2m^*)^{3/2}\mathcal{E}_k^{1/2}.$$

Выражение плотности состояний и скорости электрона через дисперсионную зависимость: $g(\mathcal{E}) = \sum (2/(2\pi)^3) \oint (1/|\nabla_k\mathcal{E}_i(\mathbf{k})|) dF_i(\mathcal{E})$, $v(\mathcal{E}) = \nabla_k\mathcal{E}$.

Число электронов и дырок в зоне проводимости собственного полупроводника и положение уровня Ферми:

$$N_c = 2 [m_e^*T/(2\pi)]^{3/2},$$

$$N_v = 2 [m_h^*T/(2\pi)]^{3/2},$$

$$n_e = n_h = (N_c N_v)^{1/2} \exp[-\Delta\mathcal{E}_g/(2T)],$$

$$\mathcal{E}_F = (\mathcal{E}_c + \mathcal{E}_v)/2 + \frac{3}{4} T \ln(m_h^*/m_e^*).$$

Число электронов в зоне проводимости примесного полупроводника n -типа

$$n_e = (N_d N_c)^{1/2} \exp[-\Delta\mathcal{E}_d/(2T)].$$

Число дырок в валентной зоне примесного полупроводника p -типа

$$n_h = (N_a N_c)^{1/2} \exp[-\Delta\mathcal{E}_a/(2T)].$$

Параметры электронов на сфере Ферми:

$$k_F = (3\pi^2 n_e)^{1/3}, \quad v_F = k_F/m^*, \quad K_F = k_F^2/(2m^*).$$

Глава 3

Скорость звука для продольных и поперечных колебаний в изотропной среде:

$$v_L = \sqrt{C_{11}/\rho}, \quad v_T = \sqrt{C_{44}/\rho}.$$

Максимальная частота акустической ветви $\omega_1 = \sqrt{2C/M} = v_s(6\pi^2 n)^{1/3}$.

Минимальная и максимальная частоты оптической ветви:

$$\omega_{\min} = \sqrt{2C/(1/m + 1/M)}, \quad \omega_2 = \sqrt{2C/m}.$$

Свойства фонона: энергия $\mathcal{E} = \omega$, импульс $\mathbf{p} = \mathbf{k}$, скорость $v = (\partial\omega/\partial\mathbf{k}) = \nabla_k\omega$.

Плотность состояний в модели Дебая $g = 3\omega^2/(2\pi^2 v_s^3)$.

Температура Дебая $\Theta_D = \omega_1$.

Теплоемкость фононного газа

$$C_V = \vartheta NT^3 / (V\Theta_D^3) \int x^4 e^x / (e^x - 1)^2 dx, \quad x = \omega/T;$$

$$T \ll \Theta_D - C_V = [12\pi^4 N / (5V)] (T/\Theta_D)^3,$$

$$T \gg \Theta_D - C_V = 3N/V.$$

Теплоемкость электронного газа $C_{V_e} = (\pi^2/2)(NT/V\mathcal{E}_F) \ll C_V$.

Коэффициент линейного расширения $\alpha = \delta/(\alpha\gamma^2)$.

Температура плавления (формула Линдемана): $T_m = \eta^2 M \Theta_D^2 r_s^2, (4/3)\pi r_s^2 n_a = 1$.

Глава 4

Энергия высокочастотных плазмонов $\mathcal{E} = \omega_{pl} = (n_e 4\pi)^{1/2}$.

Длина экранирования в металле $k_c^{-1} \equiv v_F / \omega_{pl}$.

Энергия низкочастотных плазмонов в полупроводниках

$$\mathcal{E} = \omega'_{pl} = [4\pi n'_e / (m_e^* \mathcal{E})]^{1/2}.$$

Дисперсионное соотношение для большого полярона:

$$\mathcal{E}(k) = -\alpha\omega_L + k^2 / (2m_{pol}),$$

$$\alpha = [1 / (2\omega_L)] \sqrt{2\omega_L m^*} [1/\varepsilon(\infty) - 1/\varepsilon(0)], \quad m_{pol} = m^* (1 + \alpha/6).$$

Размер полярона при $\alpha < 1$: $r_p = (2m_{pol}\omega_L)^{-1/2}$.

Энергия экситона Ваннье

$$\mathcal{E} = \Delta\mathcal{E}_g - m^* / (2\varepsilon^2 n^2) + k^2 / [2(m_e^* + m_h^*)],$$

$$m^* = 1 / (1/m_e^* + 1/m_h^*).$$

Размер экситона Ваннье $r_n = n^2 \varepsilon / m^*$.

Средняя скорость электронов, осуществляющих перенос:

в вырожденном газе (металлы) $v_e = v_F = (3\pi^2 n_e)^{1/3}$,

в невырожденном газе (полупроводники) $v_e = (2T)^{1/2}$.

Вероятность электрон-электронного рассеяния в почти равновесном вырожденном газе

$$W = \alpha T^2 / \mathcal{E}_F, \quad \alpha \approx 1.$$

Сечение нормальных рассеяний тепловых электронов на электронах в металлах

$$\Sigma = \alpha T^2 / (\sqrt{2} \mathcal{E}_F^{3/2} n_e);$$

для неравновесного электрона с импульсом p_1

$$W = \alpha (p_1 - p_F)^2.$$

Сечение неупругого Σ_{\parallel} и упругого Σ_{\perp} рассеяний быстрых ($\mathcal{E}_e \gg T$) электронов на валентных электронах:

$$\Sigma_{\parallel} = T/(\mathcal{E}_e \tau_{ee} v_e n_e) = T/[\tau_{ee} \mathcal{E}_e n_e (2\mathcal{E}_e)^{1/2}],$$

$$\Sigma_{\perp} = 2/(\tau_{ee} v_e n_e) = 2/[\tau_{ee} n_e (2\mathcal{E}_e)^{1/2}]$$

(здесь обратное характерное время

$$\tau_{ee}^{-1} = 8\pi\Lambda \mathcal{E}_B n_e k^{-3}, \quad \mathcal{E}_B = m^* \mathcal{E} / \varepsilon^2;$$

$$\Lambda = \ln(k/k^*), \quad k = (2\mathcal{E}_e)^{1/2};$$

в невырожденном газе $k^* = \max(k_T, r_D^{-1})$; $k_T = (2T)^{1/2}$,

в вырожденном газе $k^* = \max(k_T, r_{TF}^{-1})$.

Сечение рассеяния тепловых электронов на коротковолновых фононах при $T \geq \Theta_D$

$$\Sigma = T/(M\Theta_D^2);$$

Сечение рассеяния тепловых электронов на длинноволновых фононах при $T \geq \Theta_D$

$$\Sigma = T/(50T_m N_{\phi});$$

соответствующая длина свободного пробега

$$l_i \approx 50aT_m/T.$$

Сечение рассеяния тепловых электронов на длинноволновых фононах при $T \ll \Theta_D$

$$\Sigma = 124(N\Sigma_a/N_{\phi})[k_D^2 T^5/(M\Theta^6)].$$

Сечение двухфононного рассеяния электрона по отношению к сечению однофононного рассеяния:

$$\Sigma_2/\Sigma_1 \approx (1/M)^{1/2}.$$

Сечение рассеяния тепловых электронов на ионизованном дефекте

$$\Sigma = A[\ln(1+B) - B/(1+B)];$$

для вырожденного газа $v_e = (2\mathcal{E}_e)^{1/2}$

$$A = z^2 \pi / [2(2m^*)^{1/2} \varepsilon^2] \mathcal{E}_e^2, \quad B = 2m^* \varepsilon T \mathcal{E}_e / (\pi z n_i);$$

для вырожденного электронного газа $v_e = (2\mathcal{E}_F/m^*)^{1/2}$,

$$A = z^2 \pi k_F / [2(2m^*)^{1/2} \mathcal{E}_F^{3/2}], \quad B = 2\pi k_F / (z m^*).$$

Частота рассеяний электронов на дислокациях

$$1/\tau = N_d v_{\perp} \Sigma';$$

в полупроводниках

$$\text{при } k \gg r_D^{-1} \quad \Sigma' \approx k_{\pm}^4/k^3, \quad k_{\pm} \approx 2\pi/a_e;$$

$$\text{при } k \ll r_D^{-1} \quad \Sigma' = k_{\pm}^4 d^2 \lambda_D^4 k.$$

Сечение рассеяния тепловых электронов на нейтральных примесях в полупроводниках

$$\Sigma \approx 20\varepsilon / (m^* k).$$

Сечение электрон-магнетонного рассеяния

$$\Sigma = v_{sd}/v_e N_{\mu}, \quad N_{\mu} = 1/2[(1 - M/M_0)^{1/3} + (1 + M/M_0)^{1/3}] N;$$

N_{μ} — эффективное число магнетонов;

$$N_1 = (1/g(\mathcal{E})) \partial g(\mathcal{E}) / \partial \mathcal{E} |_{\mathcal{E}=\mathcal{E}_F}, \quad N_2 = (1/g(\mathcal{E})) \partial^2 g / \partial \mathcal{E}^2 |_{\mathcal{E}=\mathcal{E}_F}.$$

Частота рассеяния Мотта

$$v_M = v_{sd} N_{\mu} / N, \quad v_{sd} = Ag(E) \Theta_D^{-2} T (1 - \pi^2 T^2 (3N_1^2 - N_2)/6).$$

Приращение электросопротивления из-за примеси переходных элементов

$$\Delta\rho = 20\pi NS \sin^2(\pi/10) / (n_e k_F).$$

Сечение рассеяния электронов на примесях элементов с d -уровнями

$$\Sigma = 4\pi / (k_F m^* v_e) \cdot 5 \sin^2(\pi/10).$$

Сечение рассеяния фононов на примесях замещения

$$\Sigma = k^4 / (4\pi N^2) (\Delta M / M)^2.$$

Объединенная плотность состояний

$$d\zeta/d\mathcal{E}_y = (1/8\pi^3) \int dS(\mathcal{E}_y) / |\nabla_k \mathcal{E}_y|_{(\mathcal{E}_y=\omega)}.$$

Для прямозонного полупроводника при $k \approx 0$

$$d\zeta/d\mathcal{E}_y = d\zeta/d\omega = (1/2\pi^2) (2m_{\Sigma})^{3/2} (\omega - \Delta\mathcal{E}_g)^{1/2},$$

$$1/m_{\Sigma} = 1/m_e^* + 1/m_h^*.$$

Формула Бриллюэна: $v = v_0 \pm 2v_0 v_s n \sin(\theta/2) / 137$.

Кинетическое уравнение для электронов в металле в тау-приближении:

$$(-\partial f_E / \partial \mathcal{E}) [-\nabla_r \mathcal{E}_F + (\mathcal{E} - \mathcal{E}_F) \nabla_r T / T + \mathbf{E}] \mathbf{v} = \nabla_r g + [\mathbf{v}, \mathbf{B}] \nabla_k g + g/\tau.$$

Функция распределения электронов в электростатическом поле

$$f = f_F(\mathcal{E}(k) + \tau v \mathcal{E}).$$

Электропроводность металлов

в полупроводниках

$$\text{при } k \gg r_D^{-1} \quad \Sigma' \approx k_{\pm}^4/k^3, \quad k_{\pm} \approx 2\pi/a_e;$$

$$\text{при } k \ll r_D^{-1} \quad \Sigma' = k_{\pm}^4 d^2 \lambda_D^4 k.$$

Сечение рассеяния тепловых электронов на нейтральных примесях в полупроводниках

$$\Sigma \approx 20\varepsilon / (m^* k).$$

Сечение электрон-магнонного рассеяния

$$\Sigma = v_{sd}/v_e N_{\mu}, \quad N_{\mu} = 1/2 [(1 - M/M_0)^{1/3} + (1 + M/M_0)^{1/3}] N;$$

N_{μ} — эффективное число магнонов;

$$N_1 = (1/g(\mathcal{E})) \partial g(\mathcal{E}) / \partial \mathcal{E} |_{\mathcal{E}=\mathcal{E}_F}, \quad N_2 = (1/g(\mathcal{E})) \partial^2 g / \partial \mathcal{E}^2 |_{\mathcal{E}=\mathcal{E}_F}.$$

Частота рассеяния Мотта

$$\nu_M = v_{sd} N_{\mu} / N, \quad v_{sd} = A g(E) \Theta_D^{-2} T (1 - \pi^2 T^2 (3N_1^2 - N_2)/6).$$

Приращение электросопротивления из-за примеси переходных элементов

$$\Delta\rho = 20\pi N S \sin^2(\pi/10) / (n_e k_F).$$

Сечение рассеяния электронов на примесях элементов с d -уровнями

$$\Sigma = 4\pi / (k_F m^* v_e) \cdot 5 \sin^2(\pi/10).$$

Сечение рассеяния фононов на примесях замещения

$$\Sigma = k^4 / (4\pi N^2) (\Delta M / M)^2.$$

Объединенная плотность состояний

$$d\zeta/d\mathcal{E}_y = (1/8\pi^3) \int dS(\mathcal{E}_y) / |\nabla_k \mathcal{E}_y|_{(\mathcal{E}_y=\omega)}.$$

Для прямозонного полупроводника при $k \approx 0$

$$d\zeta/d\mathcal{E}_y = d\zeta/d\omega = (1/2\pi^2) (2m_{\Sigma})^3 \omega (\omega - \Delta\mathcal{E}_g)^{1/2},$$

$$1/m_{\Sigma} = 1/m_e^* + 1/m_h^*.$$

Формула Бриллюэна: $v = v_0 \pm 2v_0 v_s n \sin(\theta/2) / 137$.

Кинетическое уравнение для электронов в металле в тау-приближении:

$$(-\partial f_E / \partial \mathcal{E}) [-\nabla_r \mathcal{E}_F + (\mathcal{E} - \mathcal{E}_F) \nabla_r T / T + \mathbf{E}] \mathbf{v} = \mathbf{v} \nabla_r g + [\mathbf{v}, \mathbf{B}] \nabla_k g + g / \tau.$$

Функция распределения электронов в электростатическом поле

$$f = f_F(\mathcal{E}(k) + \tau v \mathcal{E}).$$

Электропроводность металлов

$$\sigma_{ij} = [\tau_F / (4\pi^3)] \int v_i v_j / |v| dS(\mathcal{E}_F),$$

для случая кубической симметрии

$$\sigma = [\tau_F / (12\pi^3)] \int v_F dS(\mathcal{E}_F) = [1 / (12\pi^3)] \int k dS(\mathcal{E}_F) = n_e \tau_F / m^*.$$

Закон Видемана — Франца:

$$\lambda_e = (1/3)\pi^2 T \sigma.$$

Коэффициент поглощения электромагнитного излучения свободными электронами

$$\alpha'_v = \sigma(0) 4\pi / [137(1 + \omega^2 \tau^2)].$$

Глава 5

Правило Матиссена для электросопротивления металлов:

$$\rho = \rho_d + \rho_\Phi + \rho_e + \rho_\mu + \dots$$

Соотношение Блоха — Грюнайзена для электросопротивления из-за рассеяния на фононах:

$$\rho_\Phi = CT^5 \int_0^z \xi^5 d\xi / [(e^\xi - 1)(1 - e^{-\xi})], \quad z = \Theta_D / T.$$

Граница сверхпроводимости в координатах $H - T$:

$$H_i(T) = H_0(1 - 1,06(T/T_c)^2) \text{ при } T \rightarrow 0,$$

$$H_c(T) = H_0 1,73(1 - T/T_c) \text{ при } T \rightarrow T_c.$$

Электропроводность полупроводников

$$\sigma = \langle \tau_e \rangle n_e / m_e^* + \langle \tau_h \rangle n_h / m_h^* + \sigma', \quad \langle \tau \rangle n / m^* = BT^{p+q-1/2} n.$$

Для рассеяния на LA-фононах при $T \geq \theta_D$

$$p = 1, q = 0, \langle \tau \rangle \sim T^{-3/2}.$$

Для рассеяния на ионизованных дефектах

$$p = 0, q = 2, \langle \tau \rangle \sim T^{3/2}.$$

Прыжковая проводимость аморфных полупроводников при невысоких температурах (закон Мотта)

$$\sigma' = C \exp[-(T_0/T)^{1/4}].$$

Суммарный коэффициент теплопроводности

$$\lambda_\Sigma = \sum_j (1/3) C_{Vj} v_j l_j, \quad l_j = 1 / \sum_i (1/l_{ij}).$$

Теплосоппротивление вследствие фонов-фоновногo рассеяния

$$1/\lambda_{ph-ph} = 9\alpha\gamma T / (v_3 C_V a), \quad v_s = (1/3)(v_L + 2v_T).$$

Теплосоппротивление из-за рассеяния фононов на электронах:

$$1/\lambda_{ph-e} \approx z_e^2 \rho_{e-ph} / T.$$

Фотонная теплопроводность для оптически плотного тела

$$\lambda_v = (16/3)n_1^2 \sigma_{SB} T^3 \langle l_v \rangle, \quad \langle l_v \rangle = \int_0^{\infty} l_v G(v/T) d(v/T),$$

$$G(y) = (15/\pi^4) y^4 \exp(-y) / [1 - \exp(-y)]^2, \quad \sigma_{SB} = \pi^2 / (60 \cdot 137^2).$$

Для оптически прозрачного тела мощность охлаждения

$$q = 4\alpha_1 \sigma_{SB} T^4,$$

$$\alpha_1 = \int_0^{\infty} (1/l_v) G_1(v/T) d(v/T), \quad G_1(y) = (15/\pi^4) y^3 / (e^y - 1).$$

ТермоЭДС электронного газа при $T > \Theta_D$

$$Q = \pm \frac{\pi^2}{3} T \frac{\partial [\ln \sigma(\mathcal{E})]}{\partial \mathcal{E}} \Big|_{\mathcal{E}=\mathcal{E}_F}, \quad Q = \frac{\pi^2}{3} \frac{T}{\mathcal{E}_F} x.$$

Длина потери энергии из-за электрон-электронных соударений для $\mathcal{E} = (1,5 - 25)\mathcal{E}_F$

$$l_{ee}^{-1} = (1,47/0,0529)(\mathcal{E}_F \beta)^{3/2} \mathcal{E} (\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)^2 / [27,2^3 (m^*)^{1/2} \times \\ \times (\text{ctg}(1/\beta^{1/2}) + \beta^{1/2}/(1 + \beta))], \quad \beta = (4/9\pi)^{1/3} r_s / \pi,$$

$$(4\pi/3)r_s^3 n_e = 1.$$

Длина потери энергии из-за электрон-плазмонных соударений для $\mathcal{E} = (1,5 - 25)\mathcal{E}_F$

$$l_{pl}^{-1} = 0,2\mathcal{E} / \omega_{pl} \left\{ \ln \left[\frac{(\mathcal{E}_F + \omega_{pl})^{1/2} - \mathcal{E}_F^{1/2}}{|\mathcal{E}^{1/2} - (\mathcal{E} - \omega_{pl})^{1/2}|} \right] \right\}^{-1},$$

$$\omega_{pl} = (4\pi n_e)^{1/2}.$$

Формула Бора для тормозной способности быстрых электронов:

$$-d\mathcal{E}/dx = 4\pi n / v_1^2 \sum_{n,1} N_{n,1} \ln(2v_1^2 / I_{nl}).$$

Тормозная способность электронов с энергией, недостаточной для ионизации всех оболочек

$$-d\mathcal{E}/dx = 8\pi n Z_2^{1/3} / v_1.$$

Формула Бете для тормозной способности быстрых электронов:

$$-d\mathcal{E}/dx = (4\pi n Z_2 / v_1^2) \ln(2v_1^2 / I_1).$$

Полуэмпирическая зависимость Блоха: $I_1 \approx 0,5 Z_2$.

Тормозная способность релятивистских электронов вследствие электрон-электронных и электрон-плазмонных соударений (формула Фано):

$$-d\mathcal{E}/dx = (4\pi n Z_2 / v_1^2) \{ \ln(v_1^2 \mathcal{E} / 2I^2) + \ln[1/(1 - \beta^2)] - [2(1 - \beta^2)^{1/2} - 1 + \beta^2] \ln 2 + (1 - \beta^2) + 1/8 [1 - (1 - \beta^2)^{1/2}]^2 \},$$

$$\beta = v_1 / 137.$$

Тормозная способность с потерями на тормозное излучение: для нерелятивистских электронов ($\mathcal{E} \ll 137^2$)

$$-d\mathcal{E}/dx = (16/3) n \mathcal{E} Z_2^2 / 137;$$

для релятивистских электронов ($\mathcal{E} \gg 137^2$)

$$-d\mathcal{E}/dx = (4n \mathcal{E} Z_2^2 / 137) [\ln(2\mathcal{E} / 137^2) - 1/3].$$

Сечение ион-ионного рассеяния на угол θ (формула Резерфорда)

$$\Sigma(\theta) = [Z_1 Z_2 / (2Mv^2)]^2 \text{cosec}^4(\theta/2); 1/M = 1/M_1 + 1/M_2.$$

Сечение передачи энергии

$$\Sigma(\Delta\mathcal{E}) = (\pi/4) [2Z_1 Z_2 / (Mv^2)]^2 \Delta\mathcal{E}_{\max} / \Delta\mathcal{E}^2,$$

$$\Delta\mathcal{E}_{\max} = [4M_1 M_2 / (M_1 + M_2)^2] \mathcal{E}.$$

Потенциал Фирсова:

$$U = A / r^2; A = 0,45 a_\phi Z_1 Z_2,$$

$$a_\phi = 0,8853 (Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{-2/3}.$$

Сечение рассеяния на потенциале Фирсова

$$\Sigma(\theta) = (\pi^2 A / \mathcal{E}) \{ (\pi - \theta) / [\theta^2 (2\pi - \theta)^2] \} (1 / \sin \theta) (M_1 + M_2) / M_2.$$

Граничные энергии:

$$\mathcal{E}_A = Z_1 Z_2 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2} (M_1 + M_2) / M_2,$$

$$\mathcal{E}_B = Z_1^2 Z_2^2 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}) M_1 / (M_2 \mathcal{E}_*).$$

Формула Линдхарда и Шарффа:

$$-d\mathcal{E}/dx = (\xi_v \pi^2 / 2) [n M_1 / (M_1 + M_2)] Z_1 Z_2 a',$$

$$\xi_v = 2 / (2,718 \cdot 0,8853), a' = 0,8853 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2}.$$

Формула Линдхарда — Шарффа — Шюотта для $v_1 \ll Z_2^{2/3}$:

$$-d\mathcal{E}/dx = \xi_e 8\pi n_2 Z_1 Z_2^2 v_1 / (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}, \quad \xi_e = 1, \dots, 2.$$

Формула Бете — Блоха:

$$-d\mathcal{E}/dx = (4\pi Z_1^2 / v_1^2) n_2 Z_2 \ln(2v_1 / I_1).$$

Глава 6

Соотношения между характеристиками диэлектрических свойств среды:

$$\mathbf{D} = (\mathbf{E}/4\pi) + \mathbf{P} = (\epsilon/4\pi)\mathbf{E} = [(1 + \chi_e)/4\pi]\mathbf{E}.$$

Соотношения между характеристиками магнитных свойств среды:

$$\mathbf{B} = 4\pi(\mathbf{H} + \mathbf{M})/137^2 = 4\pi(1 + \chi_m)\mathbf{H}/137^2 = \mu 4\pi\mathbf{H}/137^2.$$

Комплексный показатель преломления

$$N = (\epsilon + 4\pi\sigma_i/\omega)^{1/2} = \tilde{n} + i\tilde{k}.$$

Коэффициент поглощения: $= 2\tilde{n}\tilde{k}\omega/137$.

Коэффициент отражения

$$R = |(1 - N)/(1 + N)|^2 = [(\tilde{n} - 1)^2 + \tilde{k}^2] / [(\tilde{n} + 1)^2 + \tilde{k}^2].$$

Соотношение Клаузиуса — Мосотти:

$$\sum (n_i \alpha_i) = [3/(4\pi)][(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)].$$

Электронная поляризация: $\mathbf{P}_e = \alpha \mathbf{E}_L$.

Ионная поляризация: $\mathbf{P}_i = \alpha' \mathbf{E}_L$.

Поляризация вследствие дипольной ориентации: $\mathbf{P}_{or} = np^2 \mathbf{E}/(3T)$.

Соотношение Хагена — Рубенса: $R \approx 1 - 2[\omega/(2\pi\sigma)]^{1/2}$.

Плазменная частота $\omega_{pl} = (4\pi n_e)^{1/2}$.

Коэффициент отражения от металла в области релаксации $R \approx 1 - 2/(\omega_{pl}\tau)$.

Глава 7

Сила и потенциал зеркального изображения:

$$F = 1/(4x^2), \quad U(x) = -1/(4x).$$

Частота поверхностных фононов в одномерной двухатомной цепочке $\omega_s = \sqrt{C(m + M)/(Mm)}$.

Дисперсионное соотношение для поверхностных поляритонов на границе раздела сред a и b :

$$137^2 k^2 / \omega^2 = \mathcal{E}_a(\omega) \mathcal{E}_b(\omega) / [\mathcal{E}_a(\omega) + \mathcal{E}_b(\omega)].$$

Энергия поверхностного плазмона на границе металла с диэлектриком с диэлектрической проницаемостью $\epsilon'(\infty)$:

$$\omega_{ps} = \omega_{pl} / \sqrt{1 + \epsilon'(\infty)}.$$

Энергия поверхностного плазмона системы металл — пленка диэлектрика толщиной L — вакуум

$$\omega_{ps} = \omega_{pl} \{ [\epsilon(\infty) + \text{th}(kL)] / [2\epsilon(\infty) + (1 + (\epsilon(\infty))^2) \text{th}(kL)] \}.$$

Энергия поверхностного плазмона на границе металл — вакуум

$$\omega_{ps} = \omega_{pl} / \sqrt{2}.$$

Связь между адиабатической и изотермической работой выхода:

$$\varphi_T = \varphi_s - T(\partial\varphi_s/\partial T)|_{N_e, V = \text{const}}.$$

Снижение работы выхода из-за адсорбции N атомов на единицу поверхности с дипольными моментами P_a :

$$\Delta\varphi = 4\pi NP_a.$$

Внешняя контактная разность потенциалов $U_k = \varphi_2 - \varphi_1$.

Внутренняя контактная разность потенциалов $U_l = \mathcal{E}_{F_2} - \mathcal{E}_{F_1}$.

Напряженность поля пятен $E_{\pi} = (\varphi - \varphi_{\text{эф}}^0) / l$;

Средняя работа выхода пятнистой поверхности

$$\varphi_{\text{эф}}^0 = \varphi_{\min} S_{\min} / S + \varphi_{\max} S_{\max} / S, \quad S = S_{\min} + S_{\max}.$$

Ширина запирающего слоя барьера Шоттки $l = (\epsilon U_k / 2\pi n_e)^{1/2}$.

ВАХ барьера Шоттки: $I = I_0 [\exp(\pm U/T) - 1]$;

Для узкого запирающего слоя $I_0 = (1/4)n < v > \exp(-U_k/T)$.

Контактная разность потенциалов p — n -перехода для невырожденных полупроводников

$$U_k = T \ln(p_p / p_n) = T \ln(n_n / n_p).$$

Ширина резкого p — n -перехода

$$l = [(\epsilon / 2\pi)(U_k \pm U)(n_n + p_p) / (n_n p_p)]^{1/2}.$$

ВАХ p — n -перехода $I = (L_n n_p / \tau_n + L_p n_n / \tau_p) [\exp(\pm U/T) - 1]$.

Глава 8

Плотность тока термоэмиссии (уравнение Ричардсона — Дешмана)

$$j_{TЭ} = 4\pi T^2 \exp(-\varphi/T).$$

Уравнение Ричардсона — Шоттки:

$$j_{TЭ} = 4\pi T^2 \exp[-(\varphi - \sqrt{E})/T].$$

ТЭЭ из полупроводников:

с не полностью ионизованной донорной примесью

$$j_{ТЭЭ} = 2(2\pi m_e^*)^{1/4} / [g_i^{1/2} (2\pi)^{3/2}] N_d^{1/2} T^{1/2} \exp[-(\chi + \Delta \mathcal{E}_d/2)/T],$$

с полностью ионизованной примесью

$$j_{ТЭЭ} = [T/(\pi m_e^*)]^{1/2} N_d \exp(-\chi/T).$$

Формула Фаулера — Нордгейма.

$$j_{ЛЭЭ} = E^2 / (16\pi^2 \varphi) \exp[-(\varphi^{3/2}/E)(4\sqrt{2}/3)\Theta(\sqrt{E}/\varphi)].$$

Характерная ширина спектра автоэлектронов $\Gamma = E/(2\sqrt{2}\varphi)$.

Влияние температуры на автоэлектронный ток:

$$j(T) = j(0)(\pi T/\Gamma) / \sin(\pi T/\Gamma).$$

Мощность поверхностного охлаждения при термоавтоэмиссии

$$w = -j_{ЛЭЭ} \pi T \operatorname{ctg}[\pi T/(2T^*)].$$

Температура инверсии $T^* = \Gamma/2$.

Плотность фототока вблизи красной границы n -фотонного фотоэффекта металла

$$j_{ФЭЭ} = 4\pi T^2 \alpha_n f[(n\omega - \varphi)/T], \quad f(y) = \int \ln[1 + \exp(y)] dy,$$

$$\alpha_1 = (E_x^2/\omega^4 \epsilon) \sqrt{\pi^2 \mathcal{E}_F / (2m_e^*)}, \quad \alpha_n \approx (E_x^2/\omega^3)^{n-1} \alpha_1.$$

Закон изменения температуры поверхности под действием постоянного мощного излучения, поглощающегося на границе раздела:

$$T(t) = 2(1 - R)w_0 \sqrt{at} / (\lambda \sqrt{\pi}).$$

Соответствующее пространственно-временное распределение температуры:

$$T(x, t) = [2(1 - R)w_0 \sqrt{at}/\lambda] \operatorname{ierfc}[x/(2\sqrt{at})].$$

Пространственно-энергетическое распределение вторичных электронов: выбитых из металла

$$J = \Gamma_m S_{ee}(\mathcal{E}_p) |\cos \Theta_1| \mathcal{E}_1 / [\cos \psi (\mathcal{E}_1 + U_0)^2 S_{ee}(\mathcal{E}_1 + U_0)], \quad U_0 = \mathcal{E}_F + \varphi;$$

из диэлектрика

$$J = \Gamma_m S_{ee}(\mathcal{E}_p) |\cos \Theta_1| \mathcal{E}_1 / [\cos \psi (\mathcal{E}_1 + U_0) S_{ee}(\mathcal{E}_1 + U_0) (\mathcal{E}_1 + U_0 + (2 - m)\Delta \mathcal{E}_g)], \quad U_0 = \chi.$$

ВЭЭ с поверхности с отрицательным электронным сродством:
 $\delta = (\mathcal{E}_p/\mathcal{E}_g)(1 - R - \eta) F(T/L, R/L).$

Коэффициент неупругого отражения $\eta = \eta_1 + \eta_\infty$,

$$\eta_1 \approx Z(1 - \ln 2)/[16 \ln(2 \mathcal{E}_p/\mathcal{E}_i)], \quad \eta_\infty \approx \text{const} \cdot Z^{1/3} \mathcal{E}_p^{1/2}.$$

Коэффициент аккомодации энергии в модели твердых сфер

$$\alpha_e = 2(M_1/M_2)/(1 + M_1/M_2)^2.$$

Время нахождения адатома в данном месте поверхности

$$\tau' \approx (2\pi/T) \exp(-U/T).$$

Время десорбции $\tau = (2\pi/T) \exp(-I/T)$.

Степень покрытия $\theta = (\tau < a > n_0/N_0) \sqrt{T_r/(2\pi M_a)}$.

Условие потенциальной ион-электронной эмиссии:

вследствие нейтрализации иона $v_e^2/2 = I_i - 2\varphi \geq 0$;

вследствие девозбуждения атома $v_e^2/2 = \mathcal{E}_j - \varphi \geq 0$.

Уравнение Саха — Ленгмюра для эмитируемых тепловых частиц:
в случае образования положительных ионов

$$n_i/n_a = (g_i/g_a) \exp[(\varphi - I_i)/T];$$

в случае отрицательной ионизации

$$n_i^-/n_a = (g_i^-/g_a) \exp[(S_a - \varphi)/T].$$

Ионизационный состав при эмиссии быстрых частиц:

$$n_i/n_a = (g_i/g_a) \exp[(\varphi - I_i + I_j - I_a)/T].$$

Заряд быстрых частиц в твердом теле z' по критерию Бора

$$\sqrt{2I_i(z)} < v_i < \sqrt{2I_i(z+1)}.$$

Коэффициент распыления поликристалла

$$Y = Y_{\max} 2(\mathcal{E}_p/\mathcal{E}_{p\max})^{1/2}/(1 + \mathcal{E}_p/\mathcal{E}_{p\max}); \quad \mathcal{E}_{p\max} = 0,3/F,$$

$$F = (6,92 \cdot 10^6 \cdot 0,529 \cdot 10^{-8} \cdot 27,2) r_{TF} M_2/[Z_1 Z_2 (M_1 + M_2)];$$

$$r_{TF} = 0,8853(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2},$$

$$Y_{\max} = \Lambda(Z_1, Z_2) \pi r_{TF}^2 / (\mathcal{E}_s F); \quad \Lambda(Z_1, Z_2) = \Lambda(Z_2) - 4,65 \cdot 10^{-12} (Z_1 - 18)/0,529 \cdot 10^{-8},$$

$$\Lambda(Z_2) = 1,3 \cdot 10^{-10} Z_2^{1/2} \{1 + 0,25 \sin[2\pi(Z_2 + Z/Z_0) + \pi/2]\}.$$

Коэффициент ион-электронной эмиссии под действием легких ионов с $v_p^2/2$, меньшей, чем энергия связи самой глубокой оболочки (согласно теории Штернгласса):

$$\gamma_{\text{киээ}} \approx [440 DA/(\mathcal{E}_0 \alpha^{\gamma})] Z_p^2 / (\mathcal{E}_{eq}^{1/2} \cos \theta);$$

$$D \approx 0,85, \quad A = 0,6, \quad \mathcal{E}_0 \approx 25, \quad \mathcal{E}_{eq} = v_p^2 \cdot 27,2/2.$$

Некоторые физические постоянные

Элементарный заряд	$e = 1,6021917 \cdot 10^{-19}$ Кл
Постоянная Больцмана	$k_B = 1,380622 \cdot 10^{-23}$ Дж/К = $1,6021917 \cdot 10$ Дж/эВ
Масса покоя электрона	$m_e = 9,109558 \cdot 10^{-31}$ кг
Масса покоя протона	$m_p = 1,672614 \cdot 10^{-27}$ кг
Унифицированная атомная единица массы	$m_0 = 1,660531 \cdot 10^{-27}$ кг
Постоянная Планка	$h = 6,626196 \cdot 10^{-34}$ Дж · с
Скорость света в вакууме	$c = 2,9979250 \cdot 10^8$ м/с
Магнитная постоянная	$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м
Диэлектрическая постоянная	$\epsilon_0 = (10^7/4\pi c^2)$ Ф/м
Число Авогадро	$N_A = 6,022169 \cdot 10^{23}$ 1/моль
Объем идеального газа при нормальных условиях	$V_0 = 22,414 \cdot 10^{-3}$ м ³ /моль
Давление атмосферное нормальное	$p = 1,01325 \cdot 10^5$ Па
Число Лошмидта	$n_0 = 2,687 \cdot 10^{25}$ м ⁻³
Гравитационная постоянная	$\gamma = 6,6732 \cdot 10^{-11}$ Н · м ² · кг ⁻²
Электронвольт	1 эВ = $1,6021 \cdot 10^{-19}$ Дж = 11600 К

Электромагнитные волны принято разделять на диапазоны: низкочастотный (до 10^4 Гц), высокочастотный ($10^5 \dots 10^8$ Гц), сверхвысокочастотный ($10^9 \dots 10^{11}$ Гц), инфракрасный ($10^{-3} \dots 7 \cdot 10^{-7}$ м), видимый (длины волн 700... 400 нм), ультрафиолетовый (энергия квантов до 6 эВ), вакуумный ультрафиолетовый (7 .. 1000 эВ), рентгеновский. Энергии квантов 1 эВ соответствует длина волны электромагнитного излучения в вакууме $1,23985 \cdot 10^{-6}$ м, частота $2,41766 \cdot 10^{14}$ с⁻¹ и волновое число 8085,465 см⁻¹.

Список рекомендуемой литературы

- Абрикосов А.А.* Основы теории металлов. — М.: Наука, 1987.
- Аброян И.А., Андронов А.Н., Титов А.И.* Физические основы электронной и ионной технологии. — М.: Высшая школа, 1984.
- Александров Е.М., Сироткин Г.Д.* Технология и свойства материалов электроники. — Иваново: ИХТИ, 1979.
- Белл В.* Отрицательное электронное сродство: Пер. с англ. — М.: Мир, 1976.
- Блейкмор Дж.* Физика твердого тела: Пер. с англ. — М.: Мир, 1988.
- Бондаренко Б.В.* Эмиссионные явления на поверхности наклонных катодов. — Долгопрудный: МФТИ, 1977.
- Борисов С.Ф., Балахонов Н.Ф., Губанов В.А.* Взаимодействие газов с поверхностью твердых тел. — М.: Наука, 1988.
- Бродский А.М.; Гуревич Ю.А.* Теория электронной эмиссии из металлов. = М.: Наука, 1973.
- Вендик О.Г., Горин Ю.П., Попов В.Ф.* Корпускулярно-фотонная технология. — М.: Высшая школа, 1984.
- Вудраф Д., Делчар Т.* Современные методы исследования поверхности: Пер. с англ. — М.: Мир, 1989.
- Гантмахер В.Ф., Левинсон И.Б.* Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках. — М.: Наука, 1984.
- Горбачев В.В., Спицына Л.Г.* Физика полупроводников и металлов. — М.: Металлургия, 1982.
- Гордеев В.Ф., Пустогаров А.В.* Термоэмиссионные дуговые катоды. — М.: Энергоатомиздат, 1988.
- Гришин С.Д., Лесков Л.В., Козлов Н.П.* Электрические ракетные двигатели. — М.: Машиностроение, 1975.
- Гроссе П.* Свободные электроны в твердых телах: Пер. с нем. — М.: Мир, 1982.
- Давыдов А.С.* Теория твердого тела. — М.: Наука, 1976.
- Диденко А.Н., Лиачев А.Е., Куракин И.Б.* Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов. — М.: Энергоатомиздат, 1987.
- Добрецов Л.Н., Гормоюнова М.В.* Эмиссионная электроника. — М.: Наука, 1966.
- Достижения электронной теории металлов / Под ред. П. Цише, Г. Лемана. Т.1, 2; Пер. с англ. — М.: Мир, 1984.
- Займан Дж.* Принципы теории твердого тела: Пер. с англ. — М.: Мир, 1966.

- Зиновьев В.Е.* Кинетические свойства металлов при высоких температурах. — М.: Металлургия, 1984.
- Ковалев В.П.* Вторичные электроны. — М.: Энергоатомиздат, 1987.
- Ковальский Г.А.* Эмиссионная электроника. — М.: МИРЭА, 1980.
- Лифшиц М., Азбель М.Я., Каганов М.И.* Электронная теория металлов. — М.: Наука, 1971.
- Маделунг О.* Теория твердого тела: Пер. с нем. — М.: Наука, 1980.
- Маделунг О.* Физика твердого тела. Делокализованные состояния: Пер. с англ. — М.: Наука, 1985.
- Марч Н., Паринелло М.* Коллективные эффекты в твердых телах и жидкостях: Пер. с англ. — М.: Мир, 1986.
- Машкова Е.С., Молчанов В.А.* Рассеяние ионов средних энергий поверхностями твердых тел. — М.: Атомиздат, 1980.
- Морозов А.И.* Физические основы космических электрореактивных двигателей. — Т.1: Элементы динамики потоков в ЭРД. — М.: Атомиздат, 1978.
- Ненакаливаемые катоды / Под ред. М.И. Елинсона. — М.: Сов. радио, 1974.
- Никонов Б.П.* Оксидный катод. — М.: Энергия, 1979.
- Оцуки Е-Х.* Взаимодействие заряженных частиц с твердыми телами: Пер. с англ. — М.: Мир, 1985.
- Павинский П.Т.* Введение в теорию твердого тела. — Л.: ЛГУ, 1984.
- Павлов П.В., Хохлов А.Ф.* Физика твердого тела. — М.: Высшая школа, 1985.
- Петров В.С., Шмыков А.А.* Материалы электронных эмиттеров. — М.: МИЭМ, 1986.
- Распыление твердых тел ионной бомбардировкой / Под. Ред. Р.Бериша; Пер. с англ. — М.: Мир, 1984.
- Теория рассеяния атомов средних энергий поверхностью твердого тела / Парилис Э.С., Тураев Н.Ю., Умаров Ф.Ф., Нижная С.Л. — Ташкент: ФАН, 1987.
- Термохимические катоды / Жуков М.Ф., Пустогаров А.В., Дандарон Г.-Н.Б., Тимошевский А.Н. — Новосибирск ИТФ СО АН СССР, 1985.
- Уханов Ю.И.* Оптические свойства полупроводников. — М.: Наука, 1977.
- Фистуль В.И.* Введение в физику полупроводников. — М.: Высшая школа, 1984.
- Фоменко В.С., Подчерняева И.А.* Эмиссионные и адсорбционные свойства веществ и материалов. — М.: Атомиздат, 1975.
- Фридрихов С.А., Мовнин С.М.* Физические основы электронной техники. — М.: Высшая школа, 1982.
- Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел: Пер. с англ. — М.: Мир, 1989.
- Харрисон У.* Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи. Т.1, 2: Пер. с англ. — М.: Мир, 1983.
- Шматко О.А., Усов Ю.В.* Электрические и магнитные свойства металлов и сплавов. — Киев: Наукова думка, 1987.
- Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том./Под ред. В.Е. Фортова. М.: Наука, 2000.
- Optical Properties of Solids/Ed.Minko Balkanski Amsterdam a.o.: North Holland Publ., 1980.
- Pollock D.D. Thermoelectricity: theory, thermometry, tools. Philadelphia: Amer. soc. for testing and materials, 1985.
- Suchet Y.P. Electrical Conduction in Solid Materials. Oxford a.o.: Pergamon Press, 1975.
- Wooten F. Optical Properties of Solids. N.-Y. a.o.: Acad. press, 1972.

Предметный указатель*

- Адаптомы 280
Адсорбция 280
 физическая 399
 химическая 399
Аккомодация 395
Акустические колебания 112
Аморфные тела 48
Антиферромагнетики 264
Ассоциированные дефекты 38
Базис 27
Барьер Шоттки 294
Блистеринг 448
Блокировка 222
Бриллюэновское рассеяние фотонов 164
Брэгговское отражение 37
Вакансии 39
Ван-дер-ваальсово взаимодействие 24
Вектор Бюргерса 47
Векториальный эффект 344
Взаимодействие
 ионов с кристаллами 219
 ионов с соединениями 227
 электрон-фотон-фононное 162
 электрон-плазмонное 148
 электрон-фононное 149
Взаимодействие излучения
 со свободными электронами в полупроводниках 254
 со свободными электронами в металлах 176
 с фононами 158
Взрывная эмиссия 301
Влияние температуры
 на полевую эмиссию 326
 на распыление 424
- Внешняя контактная разность потенциалов 292
Внутренняя контактная разность потенциалов 292
Водородная связь 25
Возобновляемые катоды 321
Волна де Бройля 72
 Блоха 79
Вторичная электронная эмиссия
 с поверхностей с отрицательным электронным сродством 384
 усиленная полем 392
Гексаборид лантана 320
Гиперканалирование 222
Граничные частоты для взаимодействия излучения с диэлектриками 245
Границы зерен 47
Движение нейтронов в твердом теле 233
Двухфононное рассеяние электронов 151
Деканализация 224
Дефекты
 по Френкелю 39
 по Шоттки 40
Диаммагнетики 267
Диодная модель барьера Шоттки 296
Дислокация 47
Дисперсионные зависимости
 для электронов 81
 для фононов 113
Дифракция электронов на ионах в кристаллах 210
Диффузионная модель барьера Шоттки 296

* Указаны страницы с определениями понятий.

- Диэлектрики 92
 Диэлектрическая проницаемость 239
 Дырки 87
 Жидкие кристаллы 51
 Закон
 Видемана — Франца 175
 Дебая 126
 Дюлонга — Пти 126
 Кюри — Вейсса 266
 Мотта 188
 Столетова 338
 трех вторых Блоха 138
 Зона Бриллюэна 36
 Изменение
 рельефа поверхности при ионной бомбардировке 445
 температуры эмиттера при термо- и полевой эмиссии 332
 Изоэнергетические поверхности 88
 Имплантированные ионы 226
 Индексы Миллера 31
 Интеграл Ферми 96
 Интерметаллические соединения 20
 Ионизационный состав эмитированных атомарных частиц 412
 Ионность связи 15
 Ионные кристаллы 105
 Ионные связи 12
 Ионно-ионная вторичная эмиссия 304
 Ионно-ионные столкновения 217
 Испарение 410
 Истинно вторичная эмиссия 379
 Каналирование ионов 221
 Каналирование электронов 211
 Каскадные процессы и повреждения решетки 219
 Квазиимпульс 118
 Квазиуровни Ферми 98
 Квантовый выход 339
 Кинетическая ионно-электронная эмиссия 303
 Кинетические коэффициенты 174
 Кинетическое уравнение
 Больцмана 169
 Ковалентные кристаллы 103
 связи 15
 Ковалентность 21
 Колебания кристалла с многоатомным базисом 112
 Колебания цепочки одинаковых атомов 110
 Коллективные взаимодействия 129
 Контур Бюргера 47
 Коэффициент поглощения 177
 аккомодации энергии 396
 аккомодации тангенциального импульса 396
 Кристаллографические направления 31
 Критический угол Линдхарда 223
 Куперовские пары 139
 Локализация электронных состояний 105
 Магнитные свойства аморфных металлов 268
 Магноны 138
 Межзонные фотопереходы
 в неметаллах 253
 в металлах 249
 в рентгеновском спектре 253
 Металлизация полупроводника 354
 Металлическая связь 17
 Металличность 17
 Метод линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) 85
 Механизм Касуя 157
 Многофононное поглощение 260
 Многофотонная (нелинейная) фотоэлектронная эмиссия 338
 Модель
 Андерсона 106
 Дебая 122
 желе 272
 Зоммерфельда 273
 Кронига — Пенни 79
 многократного рассеяния 428
 одного отклонения 428
 рассеяния на свободном атоме 426
 Томаса — Ферми 11
 Фирсова 225
 Фриделя 103
 Эйнштейна 122
 Молекулярные кристаллы 105
 Молтеровская эмиссия 363
 Нелинейные оптические явления 353
 Неупругое отражение электронов 376
 Нормальные процессы рассеяния квазичастиц 146

- Обратная решетка 33
 Оже-переход 303
 Оксидные катоды 317
 Оптические колебания 114
 Оптические свойства аморфных полупроводников 258
 Особенности Ван Хофа 122
 Отрицательная поверхностная ионизация 408
 Парамагнетизм 264
 Пленочные катоды 321
 Плазмоны и экранированные электроны 131
 Плазмон-фоннный резонанс 260
 Плотность состояний
 объединенная 161
 фононов 121
 электронов 90
 Поверхностная ионизация 405
 Поверхностные магноны 279
 Поверхностные поляритоны и плазмоны 278
 Поверхностные фононы 277
 Поверхность
 ионных кристаллов 270
 ковалентных кристаллов 270
 Ферми 88
 металлов 271
 Повреждения решетки быстрыми ионами 219
 Показатель преломления 241
 Поле пятен 293
 Полевая эмиссия 323
 Полевые катоды 334
 Полупроводники 93
 непрямозонные 105
 Полые катоды 322
 Поляризационная селективность 344
 Поляризация
 ионная 243
 электронная 243
 ориентационная 244
 Поляритоны 136
 Поляроны 133
 Пористые эмиттеры ионов 409
 Постоянная
 Зоммерфельда 309
 Маделунга 14
 Ричардсона 311
 Потенциал
 Борна — Майера 11
 Леннарда — Джонса 25
 Потенциал
 Мольера 11
 Нильсен 12
 Слэтера 12
 Потенциальная ионно-электронная эмиссия 303
 Потенциальный барьер 73
 Правило
 Линде 183
 Матиссена 178
 Представление
 повторяющихся зон Бриллюэна 82
 приведенных зон Бриллюэна 82
 расширенных зон Бриллюэна 82
 Приближения сильной связи и почти свободных электронов 84
 Примеси
 внедрения 45
 замещения 43
 Примесное поглощение излучения 255
 Примесные атомы 42
 Принцип
 детального равновесия 63
 равнораспределения 226
 Пробег ионов
 средний проективный 230
 траекторный 231
 Пробег электронов
 нормальный 214
 максимальный 214
 экстраполированный 214
 наиболее вероятный 214
 средний 215
 Пробой $p-n$ -перехода 299
 Процессы переброса Пайерлса 119
 Прямые межзонные переходы 160
 Пьезоэлектрики 246
 Пятна Венера 422
 $p-n$ -переход 297
 Работа выхода
 адиабатическая (термодинамическая) 284
 изотермическая 284
 ричардсоновская 285
 Радиационные дефекты 42
 Радиус экранирования
 по Фирсову 218
 Томаса — Ферми 11
 Рамановское рассеяние 165

- Распределение заряда и потенциала
 у ядра 11
 Распыление
 неметаллов электронным
 пучком 394
 вследствие электронных процес-
 сов 413
 аморфных и поликристалличе-
 ских мишеней 415
 монокристаллов 421
 синергетический эффект 414
 столкновительное 414
 химическое 414
 Рассеяние ионов на кристаллах 431
 Рассеяние Мотта 156
 Рассеяние фононов
 на дефектах 159
 на фононах 158
 изотопическое 159
 Рассеяние электронов
 на дислокациях 154
 на ионах решетки 148
 на плазмонах 148
 на виртуальных d -уровнях 158
 на фононах 149
 на электронах 147
 на ионизованных дефектах 151
 на нейтральных примесях 154
 на магнонах 156
 с рождением фотона 148
 Расчет типа связи 18
 Режим
 линейных каскадов 415
 нелинейных каскадов (тепловых
 пигов) 415
 прямого выбивания 414
 Реконструкция 270
 Релаксация зоны радиационного по-
 вреждения 230
 Решетка Браве 28
 Решеточная термоЭДС 203
 Самофокусировка света 354
 Свеллинг 449
 Связь потоков теплоты и переноса за-
 ряда 171
 Сегнетоэлектрики 247
 Силы зеркального изображения 271
 Сингония 28
 Соотношение
 Блоха — Грюнайзена 180
 Клаузиуса — Мосотти 244
 Хагена — Рубенса 248
 Состояния Шокли 277
 Спектральная область
 релаксации 249
 ультрафиолетовой
 прозрачности 249
 Хагена — Рубенса 249
 Спектральная чувствительность 339
 Средние нормальные отклонения про-
 бегов ионов 230
 Статистическая сумма 408
 Степень ионности 15
 Степень металличности 19
 Стоксовский сдвиг 165
 S-образная диаграмма 311
 Температура
 Дебая 123
 Кюри 181
 Нееля 264
 плавления 129
 Эйнштейна 122
 Температурный профиль в облучаемом
 теле 355
 Тензор
 деформаций 53
 жесткости 54
 напряжений 52
 электропроводности 172
 Теория
 Бардина — Купера —
 Шриффера 181
 транспортная вторичной элект-
 ронной эмиссии 381
 Фаулера 341
 Штернгласса 434
 Теплоемкость
 решетки 125
 электронного газа 127
 Тепловое
 воздействие мощного электрон-
 ного пучка 394
 движение дефектов 46
 расширение решетки 127
 Теплопроводность электронного
 газа 173
 Термоавтоэлектронная эмиссия 303
 Термоионная эмиссия 405
 Термохимические катоды 322
 ТермоЭДС электронного газа 200
 Термоэлектронная постоянная 285
 Термоэмиссия
 из полупроводников 314
 Термоядерные реакции 233

- Тормозная способность электронов в соединениях 213
Тормозное излучение быстрых электронов 213
Торможение ионов в аморфном или поликристаллическом теле 218
Торможение ионов на электронах 213
Трансляция 27
Туннельный эффект 73
Условие Брэгга 37
Упругое отражение электронов 376
Упругое рассеяние на дислокациях 154
Упругое рассеяние электронов на фононах 213
Уровни Тамма 274
Уравнение Саха — Ленгмюра 407
Ферримагнетики 265
Ферриты 265
Ферромагнетики 265
Фокусоны 219
Фонон-поляритоны 137
Фонон-фононное рассеяние 158
Фононная теплопроводность 191
Формула
 Бете 209
 Бете — Блоха 209
 Бора 208
 Бриллюэна 164
 Вульфа — Брэгга 37
 Друде 254
 Дугдела и Макдональда 192
 Линдемана 128
 Линдхарда — Шарффа — Шюотта 225
 Линдхарда и Шарффа 219
 Мотта 188
 Планка 69
 Резерфорда 217
 Ричардсона — Дэшмана 309
 Фано 210
 Фаулера 343
 Фаулера — Нордгейма 325
 Френкеля 400
Фотозлектронная эмиссия 310
Фотокагоды 349
Фотон-фононное взаимодействие 163
Фотонная теплопроводность 197
Фотопереходы электронов
 внутри электронной ветви 162
 в электрон-дырочных комплексах 163
Фотопереходы электронов
 непрямые межзонные 162
 прямые межзонные 160
 с возбуждением экситона 163
Функция
 Лоренца 195
 распределения частиц 61
 распределения Больцмана 65
 распределения Максвелла 64
 распределения Максвелла — Больцмана 65
 Нордгейма 324
Функция
 распределения Ферми — Дирака 66
 распределения Бозе — Эйнштейна 69
 Фаулера 343
F-центр 41
Характеристические потери энергии 376
Частицы в потенциальной яме 75
Частицы в двух потенциальных ямах 77
Число Лоренца 194
Число состояний 61
Чистометаллические термокагоды 319
Экзоэлектронная эмиссия 303
Экситонное поглощение излучения 257
Экситон-поляритоны 137
Экситоны
 Ваннье 135
 Френкеля 105
Электреты 247
Электронная структура аморфных тел 106
Электронное строение ионных и молекулярных кристаллов 105
Электронное строение ковалентных кристаллов 103
Электронное строение переходных металлов 101
Электронные свойства простых металлов 99
Электрон-электронные и электрон-плазмонные неупругие соударения 207
Электроотрицательность 16

- Электропроводность
металлов 178
сплавов 182
влияние наклепа 184
полупроводников 186
аморфных
полупроводников 187
пористых
полупроводников 189
Электронная теплопроводность 194
Эмиссия «горячих» электронов из однородных полупроводников 301
Эмиссия «горячих» электронов из диспергированных металлических пленок 362
Эмиссия «горячих» электронов из $p-n$ -перехода 361
Эмиссия электронов из тонких диэлектрических слоев в сильном электрическом поле (молтеровская эмиссия) 363
Эмиссия электронов из структуры металл — диэлектрик — металл 365
Эмиссия электронов из структуры полупроводник — металл 366
Эмиссия фотонов при электронной бомбардировке 393
Энергия миграции 400
Энергия Ферми 67
- Энерговыведение в твердом теле под действием электронного пучка 216
Энергия дефектообразования 41
Эффект
Гаусса 206
Зеебека 198
Мейснера 182
Маджи — Риги — Ледюка 207
Нернста 206
Нернста — Эттинсгаузена продольный 207
Нернста — Эттинсгаузена поперечный 207
Ноттингема 332
Пельтье 199
Риги — Ледюка 206
Томсона 199
Холла 175
Шоттки нормальный 301, 312
Шоттки аномальный 314
Эттинсгаузена 205
Эффективная масса 87
Эффективные эмиттеры вторичных электронов 386
Эффекты больших доз при ионной бомбардировке 445
Ядерные реакции 233
Ячейка Вигнера — Зейтца 27

Список основных обозначений

- a_0 — боровский радиус
 a — постоянная решетки
 \mathbf{B} — индукция магнитного поля
 C_p — теплоемкость при постоянном давлении
 C_V — теплоемкость при постоянном объеме
 c — скорость света в вакууме
 \mathbf{D} — вектор индукции электрического поля
 D — коэффициент прохождения через потенциальный барьер
 D_a, D_i, D_e — коэффициенты диффузии атомов, ионов и электронов
 e — заряд электрона
 \mathbf{E} — вектор напряженности электрического поля
 \mathcal{E} — энергия
 \mathcal{E}_F — энергия Ферми
 $\Delta\mathcal{E}_g$ — ширина запрещенной зоны
 \mathcal{E}_s — энергия связи атома в кристалле
 \mathcal{E}_c — энергия дна зоны проводимости
 \mathcal{E}_v — энергия потолка валентной зоны
 \mathcal{E}_j — энергия возбуждения
 f — функция распределения
 f_F — функция распределения Ферми — Дирака
 f_{BE} — функция распределения Бозе — Эйнштейна
 f_B — функция распределения Больцмана
 f_{MB} — функция распределения Максвелла — Больцмана
 g — плотность состояний
 g_j — статистический вес состояния
 \mathbf{G} — вектор трансляции в обратной решетке
 g_k — неравновесная добавка к функции распределения
 $\hbar = h/2\pi$ — постоянная Планка
 \mathbf{H} — вектор напряженности магнитного поля
 \mathcal{H} — оператор Гамильтона
 i — мнимая единица
 I — сила тока
 I — интенсивность излучения
 I_i — энергия ионизации атома
 j — плотность тока
 k_B — постоянная Больцмана
 \mathbf{k} — волновой вектор
 k — волновое число
 k_D — эффективный радиус границы зоны Бриллюэна, соответствующий Θ_D

- \tilde{k} — мнимая часть комплексного показателя преломления
 l — энергия адсорбции
 L — характерный размер
 L_0 — число Лоренца
 M_1 — атомная масса падающих атомов и ионов
 M_2 — атомная масса атомов решетки
 M_* — атомная масса
 m — эффективная масса
 m_e — масса электрона
 N — число частиц
 N_A — постоянная Авогадро
 n — концентрация
 n_e, n_h — концентрация электронов и дырок
 \tilde{n} — вещественный показатель преломления
 N — комплексный показатель преломления
 p — импульс
 P — коэффициент Эттинсгаузена
 P — поляризованность
 p — давление
 R_y — постоянная Ридберга
 R — коэффициент отражения
 r — радиус-вектор
 r_D — радиус экранирования Дебая
 r_{TF} — радиус экранирования Томаса — Ферми
 S — площадь
 t — время
 T — температура
 T — вектор трансляции в прямой решетке
 T_C — температура Кюри
 U — напряжение, потенциал, потенциальная энергия
 v — скорость, групповая скорость
 v_s — скорость звука
 v_F — скорость электрона на поверхности Ферми
 V — объем
 W — вероятность
 x — координата
 X — электроотрицательность
 Y — коэффициент распыления
 Y_ω — квантовый выход
 z — заряд иона
 Z — заряд ядра атома
 Z_1 — заряд ядра падающего иона (атома)
 Z_2 — заряд ядра атома решетки
 α_l — коэффициент линейного расширения

- Γ — ширина спектра автоэлектронов
 $\gamma_{\text{п}}$ — коэффициент потенциальной ион-электронной эмиссии
 $\gamma_{\text{к}}$ — коэффициент кинетической ион-электронной эмиссии
 $\Delta\varphi_{\text{ш}}$ — снижение потенциального барьера по Шоттки
 $\delta(y)$ — дельта-функция Дирака
 δ — коэффициент истинно вторичной эмиссии (на отражение)
 Δ — коэффициент истинно вторичной эмиссии (на прострел)
 ϵ_0 — диэлектрическая постоянная
 ϵ_r — относительная диэлектрическая проницаемость
 ζ — число состояний
 η — коэффициент неупругого отражения
 Θ_D — температура Дебая
 Θ_E — температура Эйнштейна
 θ — степень покрытия поверхности адатомами
 α — коэффициент поглощения
 λ — длина волны
 λ — теплопроводность
 λ_B — длина волны де Бройля
 μ_m — относительная магнитная проницаемость
 μ_0 — магнитная постоянная
 μ_j — подвижность частиц j
 μ_B — магнетон Бора
 ν — частота
 Π — коэффициент Пельтье
 ρ — удельное электрическое сопротивление
 Σ — сечение взаимодействия
 σ — электропроводность
 σ — суммарный коэффициент вторичной электронной эмиссии
 σ_{SB} — постоянная Стефана — Больцмана
 τ — время релаксации
 φ — работа выхода
 φ_0 — ричардсоновская работа выхода
 χ_m — магнитная восприимчивость
 χ_e — диэлектрическая восприимчивость
 χ — сродство к электрону
 ψ, ψ^* — волновая функция и ее комплексно-сопряженная
 ω — круговая частота колебательных процессов
 ω_{pl} — плазменная частота
 ω_{ps} — частота поверхностных плазмонов
 ω_E — частота Эйнштейна
 ∇ — набла-оператор
 ∇_k — набла-оператор в \mathbf{k} -пространстве
 ∇^2 — оператор Лапласа

Оглавление

Предисловие	5
Введение	7
1. МЕЖАТОМНЫЕ СВЯЗИ И СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ ТЕЛ	9
1.1. Межатомные связи	9
Природа межатомных связей (9). Распределение заряда и потенциала у ядра (11). Ионные связи (12). Ковалентные связи (15). Ионность связи (15). Металлическая связь (17). Соотношение металлической, ковалентной и ионной связей (18). Определение типа связи (21). Ван-дер-ваальсово взаимодействие (24). Водородная связь (25).	
1.2. Структура кристаллов	26
Симметрия кристаллов (27). Индексы Миллера и кристаллографические направления (31). Обратная решетка (33). Брэгговское отражение (37).	
1.3. Дефекты кристаллической структуры. Аморфные тела	38
Точечные дефекты в чистых кристаллах (38). Примесные атомы (42). Примеси замещения (43). Примеси внедрения (45). Тепловое движение дефектов (46). Линейные и поверхностные дефекты (47). Аморфные тела. Структура (48). Аморфные металлы (49). Аморфные полупроводники и диэлектрики (50). Аморфные диэлектрики в виде тонких пленок (51). Жидкие кристаллы (51).	
1.4. Механические свойства кристаллов	51
Механические напряжения (52). Деформация (52).	
2. ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ	59
2.1. Системы частиц в твердых телах	59
Объем квантовой частицы в шестимерном пространстве (59). Функция распределения частиц (61). Равновесные функции распределения классических частиц (62). Квантовые статистики Ферми—Дирака и Бозе—Эйнштейна (66).	
2.2. Движение электронов в простейших потенциальных рельефах	70
Частица в постоянном поле (свободная частица) (71). Прямоугольная ступенька (72). Потенциальный барьер, туннельный эффект (73). Частицы в потенциальной яме (75). Две прямоугольные потенциальные ямы (77).	
2.3. Об электронной зонной теории твердого тела.	78
Модель Кронига—Пенни (79). Приближения сильной связи и почти свободных электронов (84).	
2.4. Движение электронов под действием внешних сил в кристалле.	85
Понятие о дырках (87). Изознергетические поверхности (88). Плотность состояний (90). Качественный анализ дисперсионных зависимостей (92).	
2.5. Электронные свойства реальных твердых тел	92
Металлы, диэлектрики и полупроводники (92). Распределение электронов по энергиям (95). Квазиуровни Ферми (98). Электронные свойства простых металлов (99). Электронное строение переходных металлов (101). Электронное строение ковалентных кристаллов (103). Электронное строение кристаллов с замкнутыми электронными оболочками (ионных и молекулярных кристаллов) (105). Электронная структура аморфных тел (106).	
3. ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ.	109
3.1. Простейшие модели тепловых колебаний	109
Тепловые колебания атомов решетки (109). Колебания цепочки одинаковых атомов (110). Длинноволновые акустические колебания (112). Колебания кристалла разнородных атомов (112).	
3.2. Фононы и их свойства. Равновесный спектр	117
Фононы (117). Процессы переброса Пайерлса (119). Плотность состояний (121).	
3.3. Теплоемкость и тепловое расширение твердых тел.	125
Теплоемкость решетки (125). Теплоемкость электронного газа (127). Тепловое расширение (127). Температура плавления (128).	

4. ПЛАЗМА ТВЕРДОГО ТЕЛА	129
4.1. Квазичастицы в твердом теле	129
Концепция квазичастиц (129). Плазмоны и экранированные электроны (131). Полярны (133). Экситоны (134). Поляритоны (136). Магноны (138). Куперовские пары (139).	
4.2. Закономерности взаимодействия квазичастиц	143
Рассеяние электронов (144). Электрон-электронные столкновения. Нормальные процессы (146). Электрон-электронные рассеяния с перебросом (146). Электрон-электронное рассеяние быстрых электронов (147). Электрон-плазмонное взаимодействие (148). Рассеяние электронов на ионах решетки (148). Рассеяние электронов с рождением фотона (148). Рассеяние электронов на фононах (149). Двухфононное рассеяние электронов (151). Рассеяние электронов на ионизованных дефектах (151). Рассеяние электронов на нейтральных примесях (в полупроводниках) (154). Упругое рассеяние на дислокациях (154). Рассеяние электронов на магнонах. Рассеяние Мотта (156). Резонансное рассеяние электронов на виртуальных <i>d</i> -уровнях (158). Рассеяние фононов (158). Фонон-фононное рассеяние (158). Рассеяние фононов на дефектах (159). Рассеяние фотонов (159). Электрон-фотонное взаимодействие. Прямые межзонные переходы (160). Электрон-фотон-фононное взаимодействие. Непрямые межзонные переходы (162). Электрон-фотонное взаимодействие с переходами внутри электронной ветви (162). Экситон-фотонное взаимодействие (163). Электрон-дырочные комплексы (163). Фотон-фононное взаимодействие (163). Бриллюэновское рассеяние фотона (164). Рамановское рассеяние (165).	
4.3. Плазменные аналогии кинетики твердого тела.	165
4.4. Кинетическое уравнение и введение в формальную теорию процессов переноса	169
Электропроводность (170). Теплопроводность электронного газа (173). Связь потоков теплоты и переноса заряда (174). Эффект Холла (175). Термоэлектрические, гальваномагнитные и термомагнитные явления (176). Взаимодействие электронов проводимости с переменным электромагнитным полем (176).	
5. ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА. ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА РЕАЛЬНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ	178
5.1. Электропроводность	178
Электропроводность металлов (178). Сверхпроводимость (181). Электропроводность сплавов металлов (182). Влияние наклепа (184). Электропроводность полупроводников (186). Электропроводность аморфных полупроводников (187). Электропроводность пористых полупроводников (189).	
5.2. Теплопроводность твердых тел.	191
Фононная теплопроводность (191). Электронная теплопроводность (194). Фотонная теплопроводность в диэлектриках при высоких температурах (197).	
5.3. Термоэлектрические, гальваномагнитные и термомагнитные явления	198
Термоэлектрические явления (198). Эффект Зеебека (198). Эффект Пельтье (199). Эффект Томсона (199). ТермоЭДС электронного газа (200). Решеточная термоЭДС (203). Гальваномагнитные явления (203). Эффект Холла (204). Эффект Эттингсаузена (205). Термомагнитные явления (206).	
5.4. Движение быстрых электронов в твердом теле	207
Электрон-электронные и электрон-плазмонные неупругие соударения. Валентные оболочки металлов (207). Возбуждение внутренних электронных оболочек. Формула Бора. Закон торможения Бете (208). Релятивистские электроны (210). Электрон-ионное взаимодействие. Дифракция электронов на ионах в кристаллах (210). Каналирование релятивистских электронов (211). Электрон-фотонное взаимодействие (211). Тормозная способность в соединениях (213). Упругое рассеяние электронов на фононах (213). Общая картина взаимодействия пучка электронов с твердым телом (213). Энерговыведение в твердом теле (216).	
5.5. Движение быстрых ионов в твердом теле	217
Ион-ионные столкновения (217). Торможение ионов в аморфном или поликристаллическом теле (218). Взаимодействие ионов с кристаллами. Каскадные процессы и повреждения решетки. Фокусоны (219). Каналирование (221). Блокировка (222).	

Декаларирование (224). Торможение ионов на электронах (225). Низкоэнергетичные ионы. Модель Фирсова (225). Высокоэнергетичные ионы. Формула Бете — Блоха (226). Промежуточная область скоростей (226). Релятивистские ионы (227). Взаимодействие с соединениями (227). Общая картина взаимодействия ионов с твердыми телами (227). Релаксация зоны радиационного повреждения (230). Глубина проникновения ионов (230). Движение нейтронов, ядерные и термоядерные реакции в твердом теле (233).

6. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ 239

6.1. Параметры взаимодействия среды с электромагнитным полем 239
Комплексная диэлектрическая проницаемость (240). Комплексный показатель преломления (241). Коэффициент поглощения (242).

6.2. Диэлектрические свойства 242
Постоянное поле (242). Граничные частоты (245). Пьезоэлектричество и электрострикция (246). Сегнетоэлектрики (247). Электреты (247).

6.3. Оптические свойства твердых тел 247
Взаимодействие излучения со свободными электронами в металлах. Низкочастотное излучение (248). Высокочастотные излучения (248). Межзонные переходы в металлах (249). Межзонные переходы в рентгеновском спектре (253). Межзонные переходы в неметаллах (253). Поглощение свободными носителями заряда в полупроводниках (254). Примесное поглощение (255). Экситоны (257). Оптические свойства аморфных полупроводников (258). Взаимодействие излучения с фононами (258). Многофононное поглощение (260). Плазмон-фононный резонанс (260). Результирующие спектры неметаллов (261).

6.4. Магнитные свойства твердых тел 263
Парамагнетизм (264). Антиферромагнетики (264). Ферромагнитные материалы (265). Ферромагнетики (265). Диамагнетики (267). Магнитные свойства аморфных металлов (268).

7. СВОЙСТВА ГРАНИЦЫ ТВЕРДОГО ТЕЛА. КОНТАКТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ 269

7.1. Структура и потенциальный рельеф границы твердых тел 269
Структура поверхности кристаллов (269). Поверхность ковалентных кристаллов. Реконструкция (270). Поверхность ионных кристаллов (270). Поверхность металлов. Силы зеркального изображения (271). Электронная зонная структура поверхности (274). Поверхностные квазичастицы (277). Поверхностные фононы (277). Поверхностные поляритоны и плазмоны (278). Поверхностные магноны (279). Реальные поверхности, адатомы (279). Адатомы на поверхности ковалентных кристаллов (280). Адсорбция на металлической поверхности (280).

7.2. Работа выхода и электронное сродство 282
Изотермическая и адиабатическая работа выхода (284). Влияние поверхностных монослоев пленок на работу выхода (288).

7.3. Контактные явления. Контактная разность потенциалов, поле пятен, барьер Шоттки, $p-n$ -переход 291
Контактная разность потенциалов (292). Поле пятен (293). Контакт металл — полупроводник (барьер Шоттки) (294). Диодная модель (296). Диффузионная модель (297). $p-n$ -переход (297). Пробой $p-n$ -перехода (299).

8. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭМИССИИ И ЭМИССИИ АТОМНЫХ ЧАСТИЦ . . 301

8.1. Классификация и общее уравнение эмиссии 301
О теории электронных эмиссий (304).

8.2. Термоэлектронная эмиссия 308
Термоэмиссия (308). Эффект Шоттки (312). Термоэмиссия из полупроводников (314). Оксидные катоды (317). Чистометаллические термокатоды (319). Гексаборид лантана (320). Возобновляемые катоды в среде углеродосодержащих газов (321). Пленочные катоды (321). Термохимические катоды (321). Полые катоды (322).

8.3. Полевая (автоэлектронная) эмиссия 323

Влияние температуры на полевую эмиссию (326). Полевая эмиссия из полупроводников (328). Изменение температуры эмиттера при полевой и термоэмиссии. Эффект Ноттингема (332). Эффективные полевые эмиттеры (334). Взрывная эмиссия электронов (336).

8.4. Фотоэлектронная эмиссия 338

Фотоэлектронная эмиссия металлов (341). Фотоэлектронная эмиссия из полупроводников и диэлектриков (346). Эффективные фотокатоды (349). Нелинейные оптические явления под воздействием излучения большой мощности (353). Температурный профиль в облучаемом теле (355).

8.5. Эмиссия «горячих» электронов 357

Эмиссия «горячих» электронов однородных полупроводников (357). *p-n*-переход (359). Эмиссия «горячих» электронов из диспергированных металлических пленок (362). Эмиссия электронов из тонких диэлектрических слоев в сильном электрическом поле. Молтеровская эмиссия (363). Эмиссия электронов из структуры металл — диэлектрик — металл (365). Эмиссия электронов из структуры полупроводник — металл (366).

8.6. Экзоэмиссия 368

Экзоэмиссия, сопровождающая фазовые переходы (369). Экзоэмиссия после действия ионизирующих излучений (371). Экзоэмиссия после механических воздействий (372). Экзоэмиссия, сопровождающая хемосорбцию и начальные стадии окисления (373).

8.7. Эмиссия при взаимодействии электронов с поверхностью. Вторичная электронная эмиссия 375

Упругое и неупругое отражение электронов (376). Истинно вторичная эмиссия (379). Энергетические и пространственные распределения (381). Вторичная электронная эмиссия с поверхностей с $\chi < 0$ (384). Временное запаздывание вторичной эмиссии (386). Суммарные коэффициенты вторичной эмиссии. Эффективные эмиттеры (386). Эмиссия фотонов при электронной бомбардировке (393). Распыление неметаллов электронным пучком (394). Тепловое воздействие мощного электронного пучка (394).

8.8. Взаимодействие с поверхностями медленных атомов и ионов 395

Аккомодация (395). Испарение и адсорбция (399). Потенциальная ионно-электронная эмиссия (403). Поверхностная ионизация (405). Отрицательная поверхностная ионизация (408). Пористые эмиттеры ионов (409). Испарение собственных атомов (410).

8.9. Эмиссия при взаимодействии быстрых атомов и ионов с поверхностью 411

Ионизационный состав (412). Эмиссии при бомбардировке быстрыми ионами. Распыление. О механизмах распыления (413). Распыление вследствие электронных процессов (413). Химическое распыление (414). Столкновительное распыление (414). Распыление аморфных и поликристаллических мишеней (415). Энергетические спектры распыленных частиц (418). Распыление монокристаллов (421). Влияние температуры на распыление (424). Рассеяние. Модель рассеяния на свободном атоме (426). Пространственно-энергетические распределения рассеянных частиц. Модель одного отклонения (428). Модель многократного рассеяния (428). Результирующие энергетические спектры рассеянных ионов (428). Рассеяние ионов на кристаллах (431). Кинетическая ионно-электронная эмиссия (432). Припороговая область энергий (432). Область высоких энергий. Теория Штернгласса (434). Десорбция под действием различных компонентов плазмы (437). Радиационные дефекты (440). Диффузия и самодиффузия (443). Эффекты больших доз. Изменение рельефа поверхности (445).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Некоторые формулы и расчетные зависимости рассмотренных разделов твердотельной и эмиссионной электроники в атомной системе единиц . . .	451
Некоторые физические постоянные	464
Список рекомендуемой литературы	465
Предметный указатель	467
Список основных обозначений	473

Учебное издание

**Протасов Юрий Степанович
Чувашев Сергей Николаевич**

Твердотельная электроника

Редактор *Е.К. Кошелева*
Художник *С.С. Водчиц*
Корректор *Г.С. Беляева*

Компьютерная верстка *О.А. Лобачевой*

Подписано в печать 21.05.2003. Формат 70×100/16. Бумага офсетная.
Гарнитура «Таймс». Печ. л. 30. Усл. печ. л. 39. Уч.-изд. л. 38,51.
Тираж 1000 экз. Заказ 8223

Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана.
105005, Москва, 2-я Бауманская, 5.

Отпечатано с оригинал-макета в ГУП ППП «Типография «Наука».
121099, Москва, Шубинский пер., 6.