

и подвижность будет равна

$$u = \frac{v_x}{E} = \frac{ea^2\nu_0}{6kT} e^{-\frac{\mathcal{E}_a}{kT}}. \quad (2.138)$$

Сравнение (2.134) и (2.138) показывает, что подвижность и коэффициент диффузии связаны соотношением Эйнштейна:

$$u = \frac{eD}{kT}. \quad (2.139)$$

Согласно (2.125) и (2.138) электропроводность, обусловленная данным видом дефектов,

$$\sigma = enu = \frac{e^2 a^2}{kT} \sqrt{NN'} \exp\left(-\frac{\frac{1}{2}\mathcal{E}_p + \mathcal{E}_a}{kT}\right). \quad (2.140)$$

Если существует несколько типов дефектов, то надо пользоваться обобщенной формулой (2.131), однако, как мы уже упоминали (см. стр. 171), очень маловероятно, чтобы концентрации дефектов разного сорта были бы соизмеримы (в данном кристалле при данной температуре); то же самое относится и к парциальным электропроводностям.

#### 2.4. ТЕПЛОВЫЕ КОЛЕБАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

Равновесное расстояние  $r_0$  между атомами в кристалле определяется равенством сил притяжения и сил отталкивания. При удалении атомов на расстояние, большее чем  $r_0$ , силы притяжения начинают преобладать над силами отталкивания, при сближении имеет место обратное соотношение. Однако при  $r \rightarrow \infty$  силы притяжения стремятся к нулю, а при  $r \rightarrow 0$  силы отталкивания неограниченно возрастают, иными словами, зависимость силы и энергии взаимодействия атомов от расстояния между ними носит несимметричный характер и имеет приблизительно вид, представленный на рис. 2.10.

Энергию кристалла можно представить в виде суммы  $U = U' + U''$ , где  $U'$  — энергия сил отталкивания и  $U''$  — энергия сил притяжения; разумеется,  $|U''| > |U'|$  и  $U'' < 0$ . Силы отталкивания, преобладающие при сближении атомов на расстояние  $r < r_0$ , возникают главным образом в результате перекрытия электронных оболочек. При этом отталкивание возникает по двум причинам: непо-

средственно из-за кулоновского отталкивания электронов и вследствие роста кинетической энергии электронов при сближении атомов (чем больше плотность электронов, тем больше их кинетическая энергия, как это следует из принципа неопределенности Гейзенберга и принципа Паули \*).

Теоретическое рассмотрение не дает простого выражения для энергии этого взаимодействия, и поэтому обычно его описывают (аппроксимируют) либо степенной зависимостью

$$U' = \frac{b}{r^n} \quad (2.141)$$

либо экспоненциальной

$$U' = \lambda e^{-\frac{r}{\rho}} \quad (2.142)$$

Результаты теоретических расчетов говорят в пользу экспоненциальной зависимости; преимущество обратной степенной зависимости в большей простоте. Константы, входящие в выражения (2.141) и (2.142), подбирают с помощью эмпирических данных. Опыт показал, что показатель степени в (2.141) можно варьировать в довольно широких пределах (9—12), подгоняя при этом соответственно коэффициент в (2.141). Так как силы отталкивания очень быстро исчезают при увеличении расстояния, абсолютное значение энергии сцепления кристалла  $U$  определяется главным

---

\*) Чем меньше линейные размеры области  $\Delta l$ , занимаемой электроном  $\Delta x$ , тем больше его импульс ( $p_{\text{мин}} \geq h/\Delta x$ ) и кинетическая энергия  $T_{\text{мин}} = p_{\text{мин}}^2/2m$ . Таким образом, чем ближе проходит орбита электрона к положительно заряженному ядру, тем меньше его потенциальная энергия  $U = -e^2/2r$ , но больше кинетическая. Из условия минимума полной энергии  $\mathcal{E} = T + U$  можно найти наименьшее состояние частицы для любой формы потенциальной ямы (отсюда, в частности, следует, что энергия осциллятора при абсолютном нуле не может равняться нулю, а равна энергии нулевых колебаний). Минимальную энергию любой частицы можно также приблизительно оценить из того условия, что в потенциальной яме должна укладываться, по крайней мере, одна полуволна. В этом первом состоянии могут поместиться только два электрона с противоположно направленными спинами. Для последующих электронов в потенциальной яме должны поместиться уже две полуволны, и соответственно их полная энергия будет больше. Поэтому, чем больше плотность электронов в обычном объеме, тем больше объем, занимаемый ими в пространстве импульсов и больше кинетическая энергия.

образом природой сил, дающих основной вклад в энергию притяжения  $U''$  \*). Так, например, в ионных кристаллах и в металлах  $U'' \approx 1/r$ , в ван-дер-ваальсовых  $U'' \approx 1/r^6$ , в ковалентных — силы притяжения имеют своей природой квантовомеханический характер и не выражаются простой формулой; единственное, что можно сказать: они очень быстро убывают с расстоянием (но все же медленнее, чем силы отталкивания).

Если под влиянием какого-то воздействия атом выведен из своего равновесного положения, то он совершает колебательное движение, и так как все атомы твердого тела связаны друг с другом упругими силами, то колебания любого атома передаются соседнему и, таким образом, по всему телу во всевозможных направлениях распространяются упругие волны. Эти колебания отличаются друг от друга не только направлением распространения, но и длиной волны, сдвигом фазы соседних атомов и поляризацией. Наиболее коротковолновые колебания имеют длину, равную удвоенному расстоянию между соседними атомами, наиболее длинные — длину волны, равную удвоенной длине кристалла  $L$ .

Кроме этого, колебания кристаллической решетки могут отличаться своей поляризацией, т. е. направлением колебаний; для каждого направления распространения существуют две поперечно поляризованные волны и одна продольно поляризованная \*\*).

Таким образом, каждая волна характеризуется следующими параметрами:

1) длиной  $\lambda$  и направлением распространения; в теории колебаний обычно вводят понятие волнового вектора  $\mathbf{q}$ , равного по абсолютной величине числу волн, укладываемых на единице длины ( $q = 1/\lambda$ ), а по направлению совпадающего с направлением распространения волны;

2) направлением поляризации  $\mathbf{p}_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ); при этом  $\mathbf{p}_1 \parallel \mathbf{q}$  (продольные колебания) и  $\mathbf{p}_{2,3} \perp \mathbf{q}$  (поперечные колебания);

3) частотой, которая в общем случае зависит от длины волны, направления ее распространения и направления

---

\*) Коэффициент упругости, напротив, определяется силами отталкивания, так как вблизи равновесного положения они значительно более сильно зависят от расстояния, чем силы притяжения.

\*\*) Для самых коротких волн направление колебаний может быть и не строго параллельным и не строго перпендикулярным направлению распространения.

поляризации:

$$v = v(q, p);$$

4) скоростью распространения.

Каждая волна характеризуется двумя скоростями: фазовой и групповой (которые в отдельных случаях могут совпадать). Если мы имеем монохроматическую волну с постоянной в пространстве амплитудой

$$\psi = A \sin 2\pi (qx - vt), \quad (2.143)$$

то скорость перемещения в пространстве точки с заданной фазой

$$qx - vt = \varphi$$

определяется равенством

$$x = \frac{\varphi}{q} + \frac{v}{q} t,$$

т. е. фазовая скорость

$$v_{\varphi} = \frac{v}{q} = v\lambda. \quad (2.144)$$

Если же мы имеем не монохроматическую волну, а импульс (волновый пакет), то он распространяется в пространстве с так называемой групповой скоростью

$$v_{гп} = \frac{\partial v}{\partial q}. \quad (2.145)$$

В теории волнового движения решающую роль играет дисперсия, т. е. зависимость частоты и скорости распространения волны от ее длины (или, что то же самое, волнового вектора). Для того чтобы найти эти зависимости, мы должны написать и решить уравнения движения для колеблющихся атомов.

Аналитическое выражение энергии взаимодействия атомов, представленной графически на рис. 2.10, является слишком сложным для решения этой задачи (даже если учитывать только взаимодействие ближайших соседей), поэтому обычно идут на радикальное упрощение: считая колебания вблизи точки равновесия малыми, зависимость энергии  $U$  от расстояния между атомами считают квадратичной, а силы — линейной.

При этих условиях уравнение движения для  $n$ -го атома линейной цепочки принимает вид

$$M \frac{\partial^2 u_n}{\partial x^2} = f(u_n - u_{n-1}) - f(u_n - u_{n+1}), \quad (2.146)$$

где  $u$  — смещение атомов из положения равновесия;  
 $M$  — масса;  
 $f$  — коэффициент упругой силы.

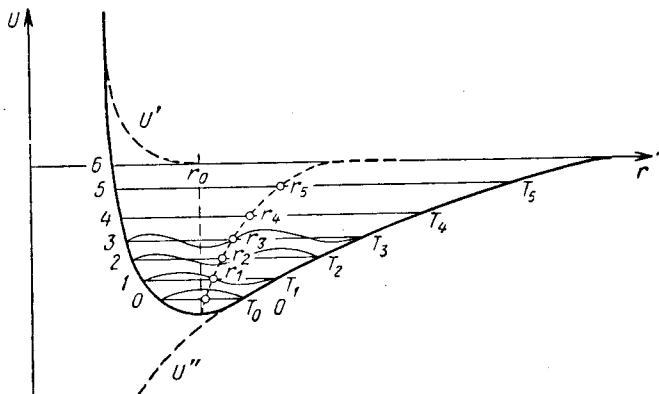


Рис. 2.10. Зависимость энергии взаимодействия атомов от расстояния  $r$  между ними и различные колебательные уровни молекулы.

Нижний уровень соответствует нулевым колебаниям;  $r_0$  — равновесное расстояние при абсолютном нуле;  $r_1, r_2, r_3, r_4$  и  $r_5$  — равновесные расстояния при соответствующих температурах. Уровень 6 соответствует диссоциации молекулы.

Нетрудно убедиться, что общее решение уравнения (2.146) можно получить в виде суммы бегущих волн:

$$u_n = \sum_i A_i \sin 2\pi (v_i t - q_i x_n + \varphi_i), \quad (2.146a)$$

где  $x_n = an$  — координата  $n$ -го атома в цепочке;  
 $a$  — постоянная решетки, т. е. расстояние между соседними атомами.

Подставляя (2.146a) в (2.146), после простых преобразований находим закон дисперсии:

$$v_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{M}} \sin \pi a q_i. \quad (2.147)$$

На рис. 2.11, а представлена зависимость  $v$  от  $q$ , построенная согласно (2.147). На рис. 2.11, б и в построены аналогичные зависимости для  $\omega_{\phi} = v/q$  и  $\omega_{гр} = \partial v/\partial q$ .

Как видно из этих рисунков, для обеих скоростей имеет место дисперсия, т. е. обе они зависят от длины волны, причем для самых коротких волн групповая скорость стремится к нулю, а для самых длинных обе скорости обращаются в постоянную величину  $\omega_{гр} = \omega_{\phi} = a\sqrt{f/M}$ , равную скорости распространения звука в кристалле \*).

Интересно посмотреть, какому участку графика рис. 2.11 соответствуют звуковые волны. Как известно, частота звуковых колебаний колеблется от  $\nu_{\min} \approx 10^2$  гц до  $\nu_{\max} \approx 10^4$  гц; скорость звука  $c \approx 10^5$  см/сек; следовательно,  $\lambda_{\min} = c/\nu_{\max} = 10$  см и  $\lambda_{\max} = 10^3$  см и  $q_{\max \text{ звук}} = 1/\lambda_{\min} = 1/10 = 10^{-1}$ , в то время как для всего спектра  $q_{\max} = 1/2a \approx 10^8$  см<sup>-1</sup> и  $\nu_{\max} \approx 10^{13}$  гц. Таким образом, звуковые волны представляют совершенно ничтожную часть спектра колебаний твердого тела. Нетрудно убедиться в том, что если бы твердое тело представляло собой непрерывную среду, то дифференциальное уравнение (2.146) перешло бы в волновое уравнение

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (2.148)$$

\*) Групповая скорость играет большую роль в явлениях переноса (в частности, теплопроводности), так как она определяет скорость переноса энергии (см. ниже).

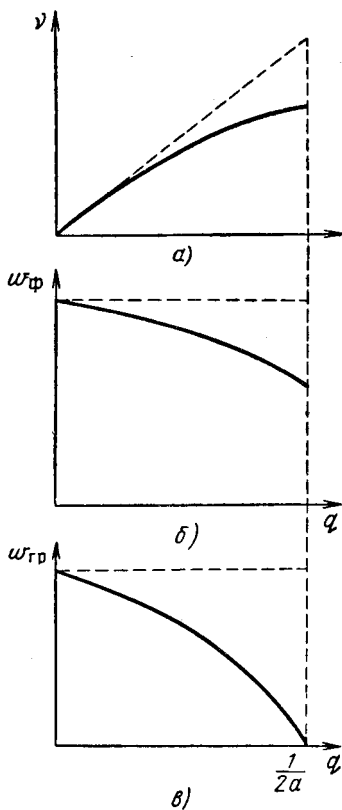


Рис. 2.11. Дисперсионные кривые для одноатомной цепочки. Зависимость от волнового вектора частоты (а), фазовой (б) и групповой (в) скорости. Пунктиром показаны соответствующие зависимости для струны.

Дисперсионная кривая выродилась бы в прямую  $v = \omega q$ , и групповая и фазовая скорости были бы постоянны и равны скорости звука. Это следует также и из качественных соображений: для длинных волн ( $\lambda \gg a$ ) несущественно, «размазана» ли масса равномерно или сосредоточена в отдельных точках, для коротких же ( $\lambda \approx 2a$ ) сосредоточение массы в точках максимального отклонения увеличивает инерционность системы (т. е. уменьшает частоту и скорость распространения волны).

Рассмотрим теперь второй случай, имеющий большое теоретическое и практическое значение, — кристалл (точнее цепочку), состоящий из двух сортов атомов с различной массой, соответственно  $M$  и  $m$ . В этом случае мы должны написать отдельно уравнения движения для атома каждого сорта (четных и нечетных):

$$M \frac{\partial u_{2n}}{\partial x^2} = f(u_{2n-1} - u_{2n}) - f(u_{2n+1} - u_{2n}), \quad (2.149)$$

$$m \frac{\partial u_{2n+1}}{\partial x^2} = f(u_{2n} - u_{2n+1}) - f(u_{2n+2} - u_{2n+1}). \quad (2.149a)$$

Решения этих уравнений можно искать в виде колебаний с одинаковой частотой и длиной волны, но с разной амплитудой (для удобства вычислений мы запишем их в комплексной форме):

$$\begin{aligned} u_{2n} &= A_M e^{2\pi i(qa2n - vt)}, \\ u_{2n+1} &= A_m e^{2\pi i[qa(2n+1) - vt]}. \end{aligned} \quad (2.150)$$

Подставляя (2.150) в (2.149), получим два уравнения, связывающие частоту с волновым вектором и амплитуды  $A_M$  и  $A_m$ :

$$\begin{aligned} \left(4\pi v^2 - \frac{f}{M}\right) A_M + \left(\frac{2f}{M} \cos 2\pi aq\right) A_m &= 0, \\ \left(\frac{2f}{m} \cos 2\pi aq\right) A_M + \left(4\pi v^2 - \frac{f}{m}\right) A_m &= 0. \end{aligned} \quad (2.151)$$

Решая совместно систему (2.151) двух однородных уравнений, находим

$$\frac{A_M}{A_m} = \frac{\cos 2\pi aq}{1 - \frac{4\pi M}{f} v^2} = \frac{1 - \frac{4\pi m}{f} v^2}{\cos 2\pi aq}, \quad (2.152)$$

откуда

$$v^2 = \frac{1}{2} v_0^2 \left( 1 \mp \sqrt{1 - \gamma^2 \sin^2 \frac{2\pi a q}{2}} \right), \quad (2.153)$$

где  $v_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\bar{M}}}$ ,  $\gamma = \frac{2mM}{(M+m)^2}$  и  $\bar{M}$  — «средняя масса», равная  $\bar{M} = 2mM/(m+M)$ .

Выражение (2.153) показывает, что в двухатомной цепочке в отличие от одноатомной у дисперсионной кривой есть две ветви. Можно показать, что и в данном случае волновой вектор может приобретать значения

$$q_i = \frac{i}{2Na}, \quad \text{где } 1 < i < N.$$

На рис. 2.12 представлены дисперсионные кривые, построенные согласно (2.153). Колебания, описываемые верх-

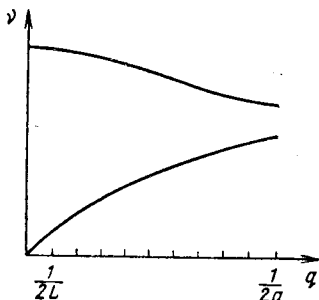


Рис. 2.12. Дисперсионные кривые, иллюстрирующие зависимость частоты от волнового вектора для двухатомной цепочки.

ней ветвью, называются оптическими, а нижней — акустическими, т. е. мы сталкиваемся с парадоксальным на первый взгляд фактом: каждой длине волны соответствуют два колебания с существенно различающимися частотами. Нижняя кривая соответствует знаку «—» в уравнении (2.153), верхняя — знаку «+». В действительности этот странный на первый взгляд факт имеет простое физическое объяснение. Наиболее наглядно это видно на примере самых коротких волн  $\lambda_{\text{мин}} = 2a$  (см. рис. 2.13, а); как показано на рисунке, в одном случае колеблются более легкие атомы, а более тяжелые остаются в покое, а во втором — наоборот, движутся более тяжелые, а покоятся легкие. Так как длина волны и возвращающаяся в равновесие сила в обоих случаях одинаковы, то ясно, что в первом случае частота колебаний будет больше, чем во втором.



Случай очень длинных волн ( $\lambda \gg a$ ) проиллюстрирован рис. 2.13, б и в. Колебание, представленное на рис. 2.13, б, ничем не отличается от случая одноатомной решетки. Ясно, что в данном случае частота будет определяться средней массой атомов, и это же следует из формулы (2.153); если взять перед радикалом знак (—) и  $\lambda \rightarrow \infty$ , то  $\nu \rightarrow 0$ .

Совершенно по-другому будет обстоять дело в случае колебаний, представленных на рис. 2.13, в и г\*). Здесь мы имеем дело по существу с внутримолекулярными колебаниями, с той лишь разницей, что сила,

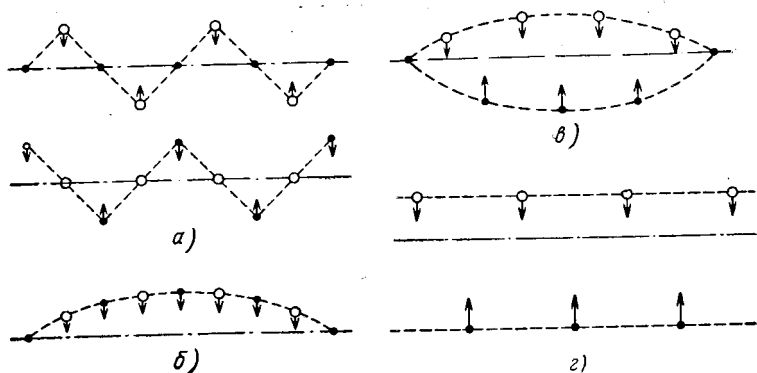


Рис. 2.13. Колебания двухатомной цепочки:

а)  $\lambda = 2a$ , б)  $\lambda \gg a$  (акустические колебания), в)  $\lambda \gg a$  (оптические колебания), г)  $\lambda = \infty$  (оптические колебания).

возвращающая каждый атом в положение равновесия, будет вдвое больше. Поэтому и частота в этом случае отличается от частоты молекулярных колебаний множителем  $\sqrt{2}$ . Таким образом, в цепочке, состоящей из двух сортов атомов, дисперсионная кривая (т. е. зависимость частоты от волнового числа) разбивается на две ветви; как мы уже упоминали, первая из них та, для которой при  $q \rightarrow 0$  значение  $\nu \rightarrow 0$ , называется акустической (так как начало этой ветви включает частоты звуковых колебаний), вторая ветвь называется оптической (так как для этой ветви при  $q \rightarrow 0$  значение  $\nu \rightarrow 10^{13}$ , что соответствует частотам электромагнитных колебаний инфракрасной области спектра).

\*) На рис. 2.13, г все молекулы колеблются в одной и той же фазе, следовательно,  $\lambda = \infty$ .

Оптическая ветвь колебаний возникает не только в результате различия масс атомов (случай, рассмотренный выше), но и тогда, когда массы всех атомов одинаковы, а расстояния между молекулами и внутри молекулы различны \*), а следовательно, отличны и силы, возникающие при межмолекулярных и внутримолекулярных колебаниях. Нетрудно убедиться, что и математическая теория дает здесь два значения частоты для каждой длины волны (за счет двух коэффициентов упругой связи,  $f_1$  и  $f_2$ ).

В заключение этого параграфа остановимся коротко на колебаниях трехмерной кристаллической решетки. Математическая теория в этом случае весьма громоздка, поэтому ограничимся лишь качественными соображениями. В кристалле с одним атомом в элементарной ячейке существуют только акустические колебания. При этом каждому заданному по величине и направлению волновому вектору соответствуют три колебания: одно продольное и два поперечных. При той же амплитуде и длине волны возвращающая упругая сила при продольных колебаниях больше, чем при поперечных, поэтому частота и скорость поперечных колебаний соответственно меньше \*\*).

В анизотропных средах частота и скорость распространения волны могут зависеть не только от величины волнового вектора, но и от его направления. Поэтому уже для *плоской* решетки зависимость частоты от волнового вектора представляется в виде сложных поверхностей, которые для разных направлений могут пересекаться и касаться. Для того чтобы описать геометрически дисперсионные зависимости для объемной решетки  $v = f(\mathbf{q}) = f(q_x, q_y, q_z)$ , надо представить дисперсионную кривую в четырехмерном пространстве.

В более сложных кристаллах, в элементарной ячейке которых содержится  $m$  атомов, есть также три ветви аку-

---

\*) Это бывает, например, когда молекулы связаны между собой ван-дер-ваальсовыми силами, а атомы внутри молекулы — ковалентной связью, а также в сложных решетках Ge и Si и др.

\*\*\*) Это связано с тем, что продольные колебания вызывают сжатие и растяжение, а поперечные — только сдвиг. В жидкостях для не слишком высоких частот модуль сдвига равен нулю и поперечные колебания вообще не возникают.

Мы уже упоминали, что для очень коротких волн грань между продольными и поперечными колебаниями стирается, так как вектор поляризации, как правило, составляет некоторый угол с направлением распространения волны, отличный от нуля и  $90^\circ$ .

стических колебаний, для которых все атомы одной элементарной ячейки колеблются вместе как целое, и  $3(m-1)$  оптические ветви, соответствующие внутримолекулярным «внутриячеечным» колебаниям.

## 2.5. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Мы уже упоминали (см. гл. 1), что первое качественное объяснение температурной зависимости теплоемкости дал в 1911 г. А. Эйнштейн. Для этого он предположил, что кристалл можно представить в виде совокупности  $N$  осцилляторов, колеблющихся независимо с частотой  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{f/m}$ , и что энергия этих осцилляторов может принимать не любые значения, а лишь кратные  $h\nu$ :  $\epsilon = nh\nu$ , где  $h$  — постоянная Планка и  $n$  — любое целое число.

Эйнштейн оформил изложенные выше соображения количественно и вывел формулу для средней энергии осциллятора. Мы приведем здесь эти вычисления, так как они чрезвычайно просты и имеют наглядный физический смысл.

Действительно, предположим, что в соответствии с распределением Больцмана, вероятность  $\omega(\epsilon)$  того, что колеблющаяся частица имеет энергию  $\epsilon = nh\nu$ , пропорциональна  $e^{-\epsilon/kT}$ , тогда средняя энергия

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-\frac{nh\nu}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{kT}}} \quad (2.154)$$

или

$$\bar{\epsilon} = - \frac{d}{d\left(\frac{1}{kT}\right)} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{kT}}. \quad (2.155)$$

Выражение под знаком логарифма есть сумма членов бесконечной геометрической прогрессии со знаменателем  $a = e^{-h\nu/kT}$ .

Таким образом,

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}. \quad (2.156)$$