2 Лекционный комплекс и Методические рекомендации по изучению дисциплины

А) Основные понятия и термины по Курсу

*Кристаллографическая система* – система координат, которыми определяются элементарная ячейка. *Элементарная ячейка –* ячейка, в которой находится один или несколько атомов. *Осевая симметрия* – симметрия относительно прямой го порядка. *Зонная теория* – теория построенная на образовании зон, при расщеплении уровней электронов. *Контактные явления* – явления, возникающие на разделе металл-металл, полупроводник-металл, полупроводник - полупроводник.

Б) Тезисы лекций, задания к занятиям

На каждый лекционный час приходится один час практических задач и по два часа занятий СРСП и СРС

Лекции:

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Лекции | Наименование изучаемых вопросов | К-во часов | Распределение по неделям | | Литература | Примечание |
| 1 кредит Зонная теория вещества | | | | | | |
| 1 | Вводная лекция | 1 | 1 | [1-6] ДЛ [1-10) | |  |
| 2 | Основные положения | 1 | 2 | [1-6] ДЛ [1-10) | |  |
| 3 | Модель свободных электронов | 1 | 3 | [1-6] ДЛ [1-10) | |  |
| 4 | Энергия Ферми и химический потенциал в газах | 1 | 4 | [1-6] ДЛ [1-10) | |  |
| 5 | Поверхности Ферми | 1 | 5 | [1-6] ДЛ [1-10) | |  |
| 6 | Модель сильно связанных электронов | 1 | 6 | [1-6] ДЛ [1-10) | |  |
| 7 | Закон дисперсии электрона в кристалле | 1 | 7 | [1-6] ДЛ [1-10) | |  |
| 8 | Следствия, вытекающие из зонной структуры |  |  |  | |  |
| 2 кредит Свойства твердых тел | | | | | | |
| 9 | Магнитные свойства вещества. | 1 | 9 | [1-6] ДЛ | |  |
| 10 | Диамагнетизм. Парамагнетизм |  |  | [1-10) | |  |
| 11 | Ферромагнетизм, ферриты | 1 | 10 | [1-6] ДЛ [1-10) | |  |
| 12 | Сверхпроводимость | 1 | 11 | [1-6] ДЛ [1-10) | |  |
| 13 | Свойства аморфных материалов и твердофазных систем с пониженной размерностью и их роль в ФТТ. | 1 | 12 | [1-6] ДЛ [1-10) | |  |
| 14 | Экспериментальные методы определения электронного энергетического спектра в твердых телах. ЯМР | 1 | 13 | [1-6] ДЛ [1-10) | |  |
| 15 | Наноструктуры | 1 | 14 | [1-6] ДЛ [1-10) | |  |
| ИТОГО | | 15 | 15 |  | |  |

1 кредит

Зонная теория вещества

Занятие 1

Тема лекции: Вводная лекция.

Цель лекции: Определить цели и задачи курса

Вопросы к лекции:

1. Цели и задачи курса
2. Учебники и учебные пособия
3. Основные понятия. Различие твердых тел по проводимости.

Тезисы лекционного занятия:

При рассмотрении зонной теории мы будем опираться на квантовомеханические представления и понятия, взятые из кристаллофизики, при рассмотрении электронного газа в металлах на понятия электродинамики, термодинамики и статистической физики и т.д.

Твердые тела по электропроводности электрического тока разделяются на три основные класса: металлы, диэлектрики (или изоляторы) и полупроводники. Если в основу положить величину удельной электрической проводимости , то при комнатной температуре она имеет значение в следующих пределах:

Металлы . . . . . . . . . . . . . 106 –104 См/см

Полупроводники. . . . . . 103 - 1 0-9 См/см

Диэлектрики. . . . . . . . . . .10-10 – 10-22 См/см

Современные представления о проводимости металлов и полупроводников во многом описываются классической теорией проводимости, основанной в 1900 г. Друде и получившая дальнейшее развитие в трудах Друде и Лоренца. Зоммерфельд в нес в эту теорию принципы квантовой статистики. Дальнейший прогресс теории электропроводности основывался на квантомеханической теории твердого тела. Однако во многом подход Друде и Лоренца до сих пор является актуальным.

В своей теории они исходили из понятия идеального электронного газа, со следующими основными свойствами. Металл состоит из кристаллической решетки, в узлах которой находятся ионизированные атомы, которые совершают тепловые колебания вокруг положения равновесия.

Электроны переходят в свободное состояние из валентных оболочек атомов металла, а ионы образуют наиболее энергетически выгодную кристаллическую решетку, причем концентрация свободных электронов  в металлах оказывается весьма большой (число атомов  в единице объема равно 1023см-3).

Многие механические, тепловые и некоторые электрооптические свойства твердых тел связаны с колебаниями решетки. Классическая, а затем квантовая теория Дебая положила начало современной теории твердого тела.

Большая роль в развитии ФТТ принадлежит Максу Борну, которым написано 157 статей и работ, 21 книга. Один из основополагающих учебников это его «Теория твердого тела», вышедшая в СССР (перевод) в 1938 году.

задания для самоконтроля:

1. Различные свойства тел по проводимости
2. Влияние температуры на проводимость
3. Разделение на кристаллические и аморфные тела
4. Теория Друде-Лоренца
5. Релаксационные процессы

Литература: [1-12], ДЛ [1-12]

Занятие 2

Тема лекции: Основные положения зонной теории

Цель лекции: Связать зонную терияю с квантовой механикой

Вопросы к лекции:

1. Основные положения
2. Основные положения квантовой механики, лежащие в основе зонной теории

Тезисы лекционного занятия:

Современная физика имеет дело с ансамблями частиц, то есть совокупностью большого числа частиц, как правило, взаимодействующих между собой. Сюда относятся, прежде всего, все системы, которыми занимается физика конденсированного состояния вещества: твердые тела, жидкости, жидкие кристаллы, полимеры, биополимеры и т. д. Сюда же относятся задачи газовой динамики и физики плазмы. По существу, все макроскопические объекты, которыми занимается современная физика, представляют собой ансамбли взаимодействующих частиц. Свойства этих систем определяются свойствами составляющих их частиц и силами взаимодействия между ними, которые определяют целый ряд кооперативных явлений, характерных для ансамбля частиц, как целого.

Поскольку частицы являются микроскопическими объектами, из квантово-механического дуализма следует, что образованные ими вещества представляют собой синтез непрерывного и дискретного. Это особенно ярко проявляется при рассмотрении веществ в конденсированном состоянии. Одним из наиболее интересных объектов такого типа в настоящее время являются двумерные электронные системы, исследование которых в сильных магнитных полях при низких температурах привело к открытию ферми-жидкости частиц с дробным зарядом. Эти работы в 1998 году были удостоены Нобелевской премии.

Нобелевская премия 2000-ого года также присуждена за исследование электронных свойств гетеропереходов и создание на их основе элементов современной компьютерной техники.

Рассмотрим поведение ансамбля электронов в кристаллической решетке и покажем, что взаимодействие электронов с решеткой приводит к появлению ряда принципиально новых явлений и понятий, которые в газе свободных электронов отсутствуют (квазичастица, эффективная масса, энергетическая щель и др.).

Электронная теория кристаллов обычно рассматривается как одна из специальных областей физики твердого тела.

Это очень широкая область, так как она относится к самым различным по своим свойствам материалам: металлам, полупроводникам, диэлектрикам.

Монохроматическая волна де Бройля (1.1), соответствующая какой-либо частице с определенными значениями энергии и импульса, описывает одинаковую вероятность нахождения частицы в любом месте пространства. Монохроматическая волна не может охарактеризовать движение частицы (например, ее скорость). Чтобы связать параметр движения - скорость и волновые характеристики частицы - нужно рассмотреть не строго монохроматическую волну, а группу волн - волновой пакет.

*Соотношения неопределенностей устанавливает пределы, за которыми принципы классической физики становятся неприменимыми.*

Описывая реальную систему классическими методами и параметрами (координата и импульс), мы используем некоторое приближение, а соотношение неопределенности показывает степень его справедливости. Это означает, что поведение микрочастиц, в частности, электронов в металлах, нельзя рассматривать на основе классических законов, когда характерные размеры (межатомное расстояние и размеры кристалла) сравнимы с длиной волны де Бройля электронов. Реальные микрочастицы не ведут себя подобно точечным частицам классической физики. Классическое описание движения микрочастиц с использованием понятий: закон движения, траектория движения, является лишь приближенным.



задания для самоконтроля:

1. Волна де Бройля
2. Статистический смысл амплитуды волны де Бройля
3. Фазовая скорость и дисперсия волн де Бройля
4. Связь волновых характеристик со скоростью микрочастиц.
5. Пространственная локализация частиц
6. Волновая функция электрона в потенциальной яме
7. Кристаллическая решетка.
8. Элементарная ячейка

Литература: [1-12], ДЛ [1-12]

Занятие 3

Тема лекции: Модель свободных электронов

Цель лекции: Решить уравненние Шредингера для кристалла

Вопросы к лекции:

1. Образование зон в различных видах твердых тел
2. Вид зон в различных телах

Тезисы лекционного занятия:

Как известно все вещества по характеру электропроводности делятся на три основных класса: металлы, полупроводники и диэлектрики.

Характерной особенностью **металлов** является их металлическая проводимость - увеличение проводимости при понижении температуры при постоянной концентрации носителей тока.

У **чистых полупроводников** их собственная проводимость экспоненциально уменьшается при понижении температуры и обращается в нуль при , что указывает на то, что носители тока в полупроводниках появляются только в результате термического возбуждения.



В **диэлектриках** свободные носители тока вообще отсутствуют.

Различие в электрических свойствах этих трех классов веществ определяется, прежде всего, характером химических связей между атомами решетки.

Возможны два характерных предельных случая. *В первом случае* валентные электроны находятся на внешних атомных s- и p-орбиталях, которые слабо связаны с атомными остовами. *Во втором случае* валентные электроны находятся на внутренних 3d-, 4d-, 5d- и 4f-электронных оболочках.

*В первом случае* перекрытие волновых функций столь сильно, что **электроны** практически полностью утрачивают свою s- и p- специфику и **коллективизируются**, то есть перестают быть связанными с отдельными атомами кристаллической решетки и приобретают способность перемещаться в ней. Такие электроны в первом приближении можно рассматривать почти свободными (**модель свободных электронов** или приближение слабой связи) и описывать плоскими волнами, слабо модулированными периодическим потенциалом решетки.

*Во втором случае*, поскольку размеры d- и f-орбиталей существенно меньше, чем внешних s- и p-орбиталей, перекрытие оказывается достаточно слабым, так что d- и f- специфика электронов в значительной степени сохраняется. Волновые функции таких коллективизированных электронов описывать плоскими волнами не корректно. В этом случае при построении энергетического спектра следует исходить из невозмущенных, **локализованных** на отдельных атомах **электронных состояний** и рассматривать их изменение из-за взаимодействия, возникающего при сближении атомов. Такой подход получил название **модели сильной связи** (или приближения сильной связи.

Моделью слабой связи хорошо описываются все *непереходные металлы* с заполненными внутренними d- и f-орбиталями. Моделью сильной связи - *переходные и редкоземельные металлы*, у которых металлическая проводимость возникает в результате отсутствия энергетической щели между связывающими и разрыхляющими зонами или в результате перекрытия зон.

Практически во всех атомарных *полупроводниках и диэлектриках,* имеющих аналогичную кристаллическую структуру и отличающихся различной шириной запрещенной зоны (у диэлектриков она больше), электроны описываются локализованными, связанными молекулярными орбиталями. Таким образом, их следует рассматривать в рамках модели сильной связи.

задания для самоконтроля:

1. Основная идея зонной теории кристаллических тел.
2. Расщепление уровней энергии, при сближении электронов (ионов) в кристаллической решетке, образование зон.
3. Вид зон для различных классов тел:
   1. диэлектрики,
   2. полупроводники,
   3. проводники.

Литература [А.Н.Матвеев, 1987, 14-16; Дж.Займан, 1966, гл.3, 1; Ч.Киттель, 1978,гл.7;] [1-5], ДЛ [1-6]



Занятие 4

Тема лекции: Энергия Ферми и химический потенциал в газах

Цель лекции

Вопросы к лекции:

* 1. Энергия Ферми
  2. Уровеннь Ферми

Тезисы лекционного занятия:

Ферми-частицы, к которым относятся и электроны, описываются не только энергией и импульсом, но и *собственным - внутренним моментом количества движения, называемым* **спином** (от английского слова spin - "веретено")***.*** Проекции спина электрона на выделенное направление (например, направление напряженности магнитного поля - ось *z*) имеет лишь два значения, равные . Обычно величину спина измеряют в единицах Тогда спин электрона принимает значения .



Распределение частиц с полуцелым спином (**ферми-частиц**) по энергии определяется функцией Ферми-Дирака. **Принцип Паули *(принцип запрета****), вводимый для ферми-частиц, запрещает двум (и более) тождественным частицам с полуцелым спином одновременно находиться в одном состоянии.* Для свободного электрона состояние задается значением волнового вектора ***k***. Таким образом, принцип Паули вносит корреляцию между частицами. Вероятность какой-либо частице занять то или иное состояние зависит от степени заполнения состояний остальными частицами.

Найти вид функции распределения Ферми-Дирака можно, рассматривая систему ферми-частиц, находящуюся в термодинамическом равновесии при температуре и содержащую частиц с разными спинами в состояниях с энергией и частиц в состояниях с энергией .



задания для самоконтроля:

1. Введение и понятие вырожденности
2. Квазиимпульс электрона и закон дисперсии
3. Два способа описания зон Бриллюэна
4. Эффективная масса электрона.
5. Изоэнергетические поверхности
6. Электроны на поверхности Ферми
7. Поверхности Ферми
8. Понятие вырожденности и функция Максвелла-Больцмана.
9. Нахождение уровня Ферми в невырожденных полупроводниках (чистых)
10. Введение примесей

Литература: [1-12], ДЛ [1-12]

Занятие 5

Тема лекции: Поверхности Ферми

Цель лекции: Ввести понятие поверхности Ферми

Вопросы к лекции:

1 Понятие вырожденности

2 Поверхность Ферми в различных веществах

Тезисы лекционного занятия:

При рассмотрении процессов происходящих при сближении атомов и образовании кристалла, было установлено, что при сближении  атомов образуется зона, путем расщепления одного уровня на подуровней. При этом ширина уровня равна, равна *4А,* где *А-* обменный интеграл.

В металлах верхняя зона, образованная при расщеплении верхнего (валентного) уровня заполнена не полностью. Рассмотрим два металла, находящиеся в периодической системе элементов рядом - . У лития три электрона. Следовательно, его электронная конфигурация запишется в виде: , а зона, образованная расщеплением уровня  является не полностью заполненной. Электронная конфигурация бериллия, расположенного следом за литием , то есть оба уровня являются полностью укомплектованными, и если бы уровень  не перекрывался с уровнем , бериллий являлся бы диэлектриком или полупроводником.

Важной величиной, позволяющей описать многие процессы в металлах, является уровень Ферми, отделяющий состояния занятые электронами от свободных состояний. Данной величиной определяется работа выхода электрона их металла.

В полупроводниках расположение зоны Ферми меняется в зависимости от того, чистым (беспримесным) является полупроводник или в нем содержатся примеси.

Электрон находящейся внутри кристалла не является свободной частицей, рассматривая его как квазисвободную частицу, мы накладывали на него определенные ограничения. В частности мы считаем, что «электронный газ» является вырожденным.

Разберем понятие вырожденности подробнее. Пусть на  одинаковых частиц приходится состояний.

Если 

частицы с одинаковым состоянием практически не встречаются и газ является невырожденным (подчиняясь законам классической физики).

Если 

газ является вырожденным

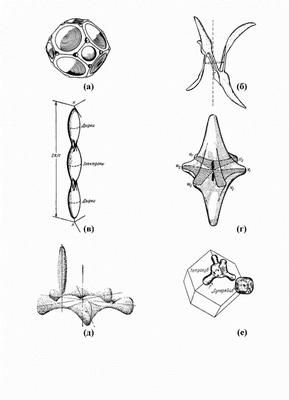
уравнение изоэнергетической поверхности для которой  имеет вид:



где 

видно, что изоэнергетическая поверхность является эллипсоидом

Если при энергия максимальна (имеет локальный минимум) , эффективная масса минимальна



задания для самоконтроля:

1. Введение и понятие вырожденности
2. Квазиимпульс электрона и закон дисперсии
3. Два способа описания зон Бриллюэна
4. Эффективная масса электрона.
5. Изоэнергетические поверхности
6. Электроны на поверхности Ферми
7. Поверхности Ферми
8. Понятие вырожденности и функция Максвелла-Больцмана.
9. Нахождение уровня Ферми в невырожденных полупроводниках (чистых)
10. Введение примесей

Литература: [1-12], ДЛ [1-12]

Занятие 6

Тема лекции: Модель сильно связанных электронов

Цель лекции: Разобраться с моделью сильно связанных электронов

Вопросы к лекции:

1 Изменение атомных орбиталей при сближении атомов

Тезисы лекционного занятия:

Начиная расчет закона дисперсии *Е*(**p**) электронов в кристалле с модели свободных электронов с законом дисперсии , мы постепенно включали его взаимодействие с решеткой. На первом этапе кристалл рассматривался как потенциальная яма с постоянным потенциалом . Затем с помощью эффективного периодического потенциала *U*eff вводилось взаимодействие электрона как с ионами периодической решетки, так и взаимодействие со всеми другими электронами.



Такой *электрон как бы "одетый" во взаимодействие со всеми другими частицами периодической кристаллической структуры представляет собой* **квазичастицу**. Квазичастицу можно рассматривать как частицу в самосогласованном поле всех окружающих частиц.

Поэтому закон дисперсии электронов-квазичастиц сильно отличается от соответствующего закона для свободного электрона и не может быть аналитически записан во всем интервале значений энергий.

*Импульс электронов-квазичастиц* *называется* **квазиимпульсом**. Квазиимпульс принимает дискретный ряд значений. Например, для кубической решетки с шагом \Delta квазиимпульс может изменяться в интервале - .



Широко употребляемый способ изображения волновых функций - **полярные диаграммы** (r=const.), на которых изображается угловая часть волновой функции. Внутри каждой области полярных диаграмм ставится знак волновой функции.

На рисунке 26 для примера приведены полярные диаграммы

s-орбитали (а) - (3.3);



p-орбиталей: (б) - (3.4); (в) - (3.5); (г) - (3.6);



d-орбиталей:

(д) - ;



(е) -



|  |  |
| --- | --- |
| *а б* |  |
| *в* | *г* |
| *Рисунок* | *26* |

Основные изменения состояний электронов, возникающие при сближении атомов и образовании кристаллической структуры, можно проиллюстрировать на простой модели связывания атома водорода и протона в двухатомную систему - молекулярный ион Н2+.

При приближении протона к атому водорода потенциальная энергия системы изменяется на величину

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3.7) |

связанную с электростатическим притяжением электрона атома водорода к приближающемуся протону и отталкиванием между протонами. Расстояния *r* и *R* (3.7) изображены на рисунке 27, где справа от плоскости Н, перпендикулярной отрезку Р1Р2, находится атом водорода Р1, а слева - протон Р2.

|  |
| --- |
| *Рисунок 27* |

Знак зависит от расстояния *r* электрона до протона. При , то есть когда электрон находится в заштрихованной на рисунке области, называемой областью связывания, потенциальная энергия системы (3.7) уменьшается . Если электрон находится в области *r>R* (область разрыхления), то потенциальная энергия растет.



Волновые функции (атомные орбитали) и электронных состояний вблизи отдельных протонов P1 и P2, соответственно, при сближении начинают перекрываться. *Количественной характеристикой степени перекрытия волновых функций является* интеграл перекрытия



задания для самоконтроля:

1. Вид атомных орбиталей
2. Изменение атомных орбиталей при сближении атомов.
3. Интеграл перекрытия
4. Формирование зонной структуры энергетического спектра
5. Волновая функция электрона в кристалле

Литература: [1-5], ДЛ [1-6]

Занятие 7

Тема лекции: Закон дисперсии электрона в кристалле

Цель лекции: Установить закон дисперсии

Вопросы к лекции:

1. Металлическое состояние
2. Ковалентные направленные связи

Тезисы лекционного занятия:

Итак, при образовании связи между двумя атомами из двух атомных орбиталей образуются две молекулярных: связывающая и разрыхляющая с разными энергиями.

Посмотрим теперь, что происходит при образовании кристалла. Здесь возможны *два различных варианта*: когда при сближении атомов возникает металлическое состояние и когда возникает полупроводниковое или диэлектрическое состояние.

**Металлическое состояние** может возникнуть только в результате перекрытия атомных орбиталей и образования многоцентровых орбиталей, приводящих к полной или частичной коллективизации валентных электронов. Таким образом, металл, если исходить из концепции первоначально связанных атомных электронных орбиталей, можно представить как *систему положительно заряженных ионов, объединенных в одну гигантскую молекулу с единой системой многоцентровых молекулярных орбиталей.*

У переходных и редкоземельных металлов кроме возникающей при коллективизации электронов металлической связи, могут существовать так же и **ковалентные направленные связи** между соседними атомами с полностью заполненными связывающими орбиталями.

Коллективизация электронов, обеспечивающая связь всех атомов в решетке, приводит при сближении атомов к 2N- кратному (с учетом спина) расщеплению атомных энергетических уровней и образованию зонной структуры электронного энергетического спектра.

Энергия электрона в кристалле может быть представлена в виде



где *E*a - энергия электрона в изолированном атоме, (-*С*)<0 - изменение этой энергии за счет того, что электрон находится в суммарном поле *U*(*r*) всех атомов решетки. Третий член, так называемый обменный интеграл *J*, связан с перекрытием волновых функций (3.11) электронов, а также с энергией возмущения *W*(*r*), равной разности потенциальной энергии электрона в кристалле *U*(*r*) и в изолированном атоме *U*a (*r*). Находясь в элементарном объеме , электрон приобретает дополнительную потенциальную энергию *W*(*r*) благодаря перекрытию волновых функций с вероятностью , пропорциональной этому перекрытию. Тогда **обменный интеграл**



имеет смысл *среднего значения отклонения (возмущения) потенциальной энергии электрона, возникающего при сближении атомов*.

*Для простой кубической решетки*, учитывая перекрытие волновой функции в простейшем случае только с волновыми функциями 6-ти ближайших атомов, находящихся на расстоянии **а**j, обменный интеграл *J* приобретает вид:



В записанной сумме интегралы одинаковы для всех ближайших атомов. Обозначая их величину буквой *А*, получим выражение для энергии электрона в периодическом поле кубической решетки



В осях *x,y,z,* направленных по ребрам куба, выражение для энергии принимает вид:



Возмущение энергии всегда отрицательно, так как потенциальная энергия электронов в кристалле ниже, чем в изолированном атоме. Но знак *А* не обязательно отрицательный, поскольку знак обменного интеграла зависит еще и от знаков волновых функций в области перекрытия.



Для -состояний знаки обеих функций и положительны, а, поскольку , то .Для -состояний в области перекрытия, волновые функции и имеют, в основном, противоположные знаки и .



Законы дисперсии для *s*- и *p* -электронов, соответственно, будут иметь следующий вид:



Анализ зависимостей показывает, что *внутри зон энергия электрона периодически зависит от волнового вектора k* (а значит и от импульса ). Ширина *i*-ой зоны для кубической решетки:



задания для самоконтроля:

* 1. Металлическое состояние
  2. Ковалентные направленные связи
  3. Определение энергетической зоны
  4. Величина энергетической зоны
  5. Смысл обменного интеграла

Литература: [1-12], ДЛ [1-12]

Занятие 8

Тема лекции: Следствия, вытекающие из зонной структуры

Цель лекции: рАССМОТРЕТЬ ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЕ ВЫТЕКАЮЩИЕ ИЗ ЗОННОЙ ТЕОРИИ

Вопросы к лекции:

1. Скорость и масса электрона в зоне
2. Зонная структура

Тезисы лекционного занятия:

Скорость электронавблизи экстремума *связана с его импульсом тензором эффективных масс* следующим образом:



Поэтому в общем случае векторы скорости **V** и квазиимпульса **p** не совпадают друг с другом по направлению, кроме случая сферической симметрии изоэнергетических поверхностей. При этом вектор скорости всегда направлен по нормали к изоэнергетической поверхности, так как является градиентом энергии в **p**-пространстве ( ).



Обратная эффективная масса *определяет* *кривизну зависимости* .



Вблизи минимума энергии, у дна зоны, где и , электрон ведет себя как отрицательно заряженная частица с положительной эффективной массой. Скорость движения электрона совпадает по направлению с квазиимпульсом. У потолка энергетической зоны, где и , скорость электрона направлена против квазиимпульса, если его отсчитывать от потолка зоны ( ), как показано на рисунке 32в.

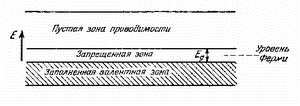


Следует отметить, что в аналитическом виде выражения для закона дисперсии и эффективной массы можно получить только вблизи экстремумов энергии в зоне, где справедливо разложение энергии в ряд Тейлора до квадратичного члена.

Электронная зонная структура металлов, полупроводников, диэлектриков.

Определим **валентную зону** как наивысшую энергетическую зону в твердом теле, которая целиком заполнена электронами в основном состоянии (при *Т*=0), **зону проводимости** - как самую нижнюю энергетическую зону в твердом теле, которая содержит свободные уровни в основном состоянии (незаполненную или содержащую некоторое число носителей при *Т*=0).

Рассмотрим случай, когда зона проводимости отделена от валентной зоны энергетической щелью *E*g (рис.33). Пусть при *Т*=0 все состояния в зоне проводимости свободны, а в валентной зоне полностью заполнены электронами. В таком кристалле требуется конечная энергия возбуждения, больше ширины запрещенной зоны *E*g, для перевода электронов вверх через энергетическую щель в зону проводимости. Если ширина запрещенной зоны *E*g велика, так что ни температура, ни постоянное электрическое поле (и другие воздействия, которые не разрушают твердое тело) не могут сообщить электронам достаточную энергию для перехода в зону проводимости, то такое твердое тело не проводит электрический ток и является **изолятором***.*



Если ширина запрещенной щели *E*g невелика, то при конечной температуре *T* в результате тепловых флуктуаций некоторое число электронов, определяемое характерным больцмановским множителем , перейдет из валентной зоны в зону проводимости. Как электроны в зоне проводимости, так и дырки (свободные, незаполненные состояния), образовавшиеся в результате ухода электронов из валентной зоны, будут являться носителями тока и будут давать свой вклад в величину проводимости. Вещества с таким энергетическим спектром обладают конечной электропроводностью, быстро возрастающей с ростом температуры, называются полупроводниками.



Удельное электросопротивление полупроводников при комнатной температуре лежит в интервале от 10-6 до 108 ом\*м. По величине сопротивления они находятся между хорошими проводниками ом\*м и изоляторами (>108 ом\*м).



Если зона проводимости заполнена не полностью и электронов достаточно много, то концентрация носителей тока не будет зависеть от температуры. Такие вещества являются металлами.

Во введении было показано, что энергетический спектр электронов в кристалле является дискретным. Однако, поскольку кванты импульса и энергии очень малы, то спектр является фактически квазинепрерывным. Несмотря на это наличие дискретности импульса (и энергии) имеет важное значение, так как определяет конечное (и одинаковое) число электронных состояний в каждой энергетической зоне.

Число элементарных квантовых состояний в каждой энергетической зоне равно удвоенному за счет спина числу элементарных ячеек в кристалле . Для кубического кристалла (*W* - объем кристалла, *а* - период). Число состояний в зоне Бриллюэна с учетом спина равно удвоенному отношению объема зоны к величине элементарного квантового объема :



Если известно число атомов, приходящихся на элементарную ячейку и их валентность *z*, то число электронов, приходящихся на элементарную ячейку *,* и полное число электронов равны, соответственно,



и



Сравнивая число электронов в кристалле с числом элементарных квантовых состояний в зоне , во многих случаях можно предсказать свойства твердого тела.



Вещества, в которых на элементарную ячейку приходится *один* свободный электрон и по (4.8) *,* являются металлами, так как электроны заполняют половину зоны. К ним относятся одновалентные щелочные металлы *Li*, *Na*, *K*, *Rb, Cs* и благородные металлы *Cu*, *Ag*, *Au*. Зона проводимости указанных металлов заполнена наполовину.



Вещества, в которых на элементарную ячейку приходится *нечетное* число электронов, также будут металлами, как и в предыдущем случае. К ним относятся металлы *Al*, *Ga*, *In*, *Tl,* в которых на один атом приходится три электрона . При этом валентная энергетическая зона заполнена полностью, а зона проводимости - наполовину.



Вещества, в которых на элементарную ячейку приходится *четное* число электронов, не обязательно будет изоляторами, так как энергетические зоны, как мы уже видели, могут перекрываться.

Элементы As, Sb, Bi, в которых на элементарную ячейку приходится по два атома, а каждый атом имеет пять электронов, представляют собой полуметаллы.

Все *двухвалентные* вещества - металлы с хорошей проводимостью, за исключением Sr и Br, которые являются плохими проводниками из-за слабого перекрытия зон.

*Четырехвалентный* углерод существует или в виде алмаза, со столь широкой запрещенной зоной, что его практически можно считать изолятором или в виде графита, являющегося полуметаллом. Кремний и германий - типичные полупроводники. Олово в одной фазе представляет собой металл, а в другой - полупроводник. Свинец - типичный металл.

Основываясь на термодинамическом определении, химический потенциал для электронной системы равен среднему вероятностному изменению энергии системы при изменении числа частиц на единицу, то есть на один электрон. *При температуре Т=*0, если добавить в собственный полупроводник один электрон (*dN*=1), то он займет наинизшее свободное энергетическое состояние с энергией . В то же время при уменьшении числа частиц на единицу (*dN*=-1), энергия системы уменьшится на . Таким образом, среднее изменение энергии системы при будет равно . Поэтому, независимо от различия эффективных масс, при *Т*=0 химический потенциал всегда лежит точно в середине запрещенной зоны.



задания для самоконтроля:

1. Скорость электрона
2. Обратная эффективная масса
3. Электронная зонная структура
4. металлов,
5. полупроводников,
6. диэлектриков.

Литература: [1-12], ДЛ [1-12]

Занятие 9

Тема лекции: Магнитные свойства вещества.

Цель лекции: Выявить механизмы возникновения диамагнетизма

Вопросы к лекции:

1. Атом как маленький магнит
2. Свойства диамагннетиков

Тезисы лекционного занятия:

Известно, что магнитные свойства атома определяется в основном магнитном свойствами электронов, т.к. магнетизм других его частиц (протонов, нейтронов, составляющих ядро) очень мал. Поэтому, прежде всего, необходимо рассмотреть магнитные свойства изолированного электрона, а затем магнетизм электронных оболочек.

Под действием магнитного поля напряженностью *H* орбита электрона параллельна, следовательно, магнитный момент, представляющий собой вектор, перпендикулярный плоскости орбиты, начинают прецессировать вокруг внешнего поля. Это периодическое стационарное движение электрона также квантовано, т.е. *a* - угол между плоскостью орбиты и направлением напряженности поля H принимает дискретные значения. При этом квантуется проекция магнитного момента на направление внешнего поля

**

где *m* - магнитное квантовое число, которое может принимать как положительные, так и отрицательные целочисленные значения, включая нуль.

В 1925 г. Гаудсмит и Юленбек высказали предположение о том, что электрон помимо заряда и массы обладает *собственным моментом количества движения* и соответствующим ему моментом S. Это свойство электрона назвали спином, потому что согласно классической физике спиновые свойства электрона можно объяснить вращением его вокруг своей оси (от английского to spin - вращаться). Как впоследствии было установлено, спин свойственен всем микрочастицам.

Проекция магнитного момента атома на направление магнитного поля может *иметь (2 J+1)* различных значений.

В зависимости от ориентации орбитальных и спиновых магнитных моментов электронов величина может либо равняться нулю, либо быть отличной от нуля, что существенно сказывается на магнитных свойствах веществ. Магнитный момент ядра в 103 раз меньше магнитных моментов электронов, и при рассмотрении большинства вопросов теории магнетизма им пренебрегают.

*Диамагнетики* обладают малой и отрицательной магнитной восприимчивостью, не зависящей от напряженности внешнего магнитного поля и температуры. Векторы и антипараллельны, т.е. тело намагничивается а направлении, противоположном направлению поля.



Диамагнетизм обусловлен небольшим изменением угловой скорости орбитального вращения электронов при внесении атома в магнитное поле. Диамагнитный эффект является проявлением закона электромагнитной индукции на атомном уровне. Электронную орбиту можно рассматривать как замкнутый контур, не обладающий активным сопротивлением. Под действием внешнего поля в контуре изменяется сила тока и возникает дополнительный магнитный момент. Согласно закону Ленца, этотр момент направлен навстречу внешнему полю. Т.о., следует предположить, что диамагнетизм присущ всем веществам. Это подтверждается экспериментально, однако в тех случаях, когда диамагнитные свойства перекрываются более "сильными" эффектами (пара- или ферро магнетизмом), диамагнетизмом тела можно пренебречь. В чистом виде диамагнетизм можно наблюдать в веществах , у которых атомы в отсутствии внешнего поля обладают равным нулю магнитным моментом. К диамагнетикам относятся благородные газы, большинство органических соединений и некоторые металлы (Pb, Zn, Cu, Ag и др.) и полупроводники (Se, Si, Ge).

задания для самоконтроля:

1. Магнитное поле в магнетиках
2. Магнитные свойства твердых тел
3. Магнитные свойства атомов
4. Природа диамагнетизма

Литература: [1-12], ДЛ [1-12]

Занятие 10

Тема лекции:Парамагнетизм

Выявить механизмы возникновения парамагнетизма

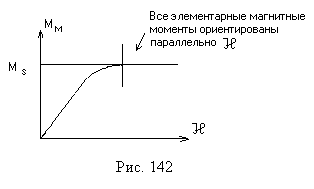
Вопросы к лекции:

1. Парамагнетизм
2. Закон Кюри – Вейса

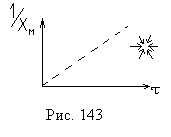
Тезисы лекционного занятия:

Парамагнетики обладают сравнительно небольшой и положительной величиной cм и намагничиваются в направлении внешнего магнитного поля. С увеличением напряженности поля *H* намагниченность парамагнетика возрастает практически линейно, однако при больших значениях *H* и при низких температурах она достигает насыщения *MS* (рис.142).

В парамагнетиках атомы обладают элементарным магнитным моментом даже в отсутствие внешнего поля, однако, из-за теплового движения эти магнитные моменты распределены хаотично так, что намагниченность вещества в целом равна нулю. Внешнее магнитное поле вызывает преимущественную ориентацию магнитных моментов атомов в одном направлении. Тепловая энергия противодействует созданию магнитной упорядоченности. Поэтому парамагнтная восприимчивость сильно зависит от *T*o K. для большинства твердых парамагнетиков температурное изменение магнитной восприимчивости подчиняется закону Кюри-Вейса (рис.143).



К числу парамагнетиков относится кислород, окись азота, щелочные и щелочно-земельные металлы (Al, Ca, Cr, Na, Mg, Ta, Pt), некоторые переходные металлы, соли железа, кобальта, никеля и редкоземельных элементов.



Парамагнитный эффект по физической природе во многом аналогичен дипольно-релаксационной поляризации диэлементов.

задания для самоконтроля:

1. Явление парамагнетизма
2. Особенности парамагнетизма
3. Закон Кюри – Вейса
4. Вещества относящиеся к парамагнетикам

Литература: [1-12], ДЛ [1-12]

Занятие 11

Тема лекции: Ферромагнетизм, ферриты

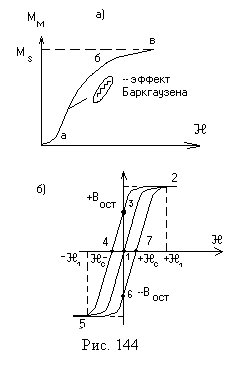
Цель лекции: Выяснить что лежит в основе данного явления

Вопросы к лекции:

1. Ферромагнетики
2. Ферриты, общее и различное в строении

Тезисы лекционного занятия:

Ферромагнетики представляют собой особую группу веществ с большой положительной величиной магнитной восприимчивости, зависящей не только от напряженности поля, но и от "предыстории", т.е. от предварительного намагничивания вещества ((Fe, Co, Ni), (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) повышением напряженности внешнего магнитного поля намагниченность ферромагнетика быстро возрастает, однако при больших напряженностях *H* она достигает насыщения (рис.144 а), причем на наиболее крутом участке характеристики увеличение намагниченности происходит не плавно, а мелкими скачками (эффект Баркгаузена).



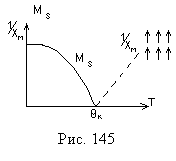
Процесс намагничивания сопровождается явлением гистерезиса (рис.144 б). С ростом напряженности внешнего поля *H* индукция *H* растет по кривой 1-2 и в точке 2 достигает насыщения. Однако при уменьшении *H* индукция изменяется уже по кривой 2-3-4-5 и при *H*=0 ферромагнетик не размагничивается полностью. Величина Вост. Называется остаточным магнетизмом. Полное размагничивание ферромагнетика происходит только при *H = -Нс* (*Нс* - коэрцитивная сила), а затем начинается перемагничивание в противоположном направлении, вплоть до насыщения в точке 5.

При изменении напряженности от -*Н1* до +*Н1* гистерезисная кривая замыкается по линии 5-6-7-2. *Площадь петли гистерезиса пропорциональна запасенной магнитной энергии*, которая *при перемагничивании переходит в тепло*. По величине коэрцитивной силы ферромагнетики подразделяются на *мягкие* - с малой коэрцитивной силой и *жесткие*, или высококоэрцитивные - с широкой теплей гистерезиса.

Магнитомягкие материалы, у которых величина *Нс* может быть сделана не более 0.1 А/м, используют для статоров и роторов электромашин и магнитопроводов электромагнитных устройств (трансформаторы, дроссели, реле и т.д.).

У магнитожестких материалов, применяемых для постоянных магнитов, коэрцитивная сила может быть повышена до 106 А/м.

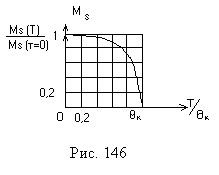
С ростом *T*o К намагниченность ферромагнетика уменьшается, и при определенной температуре называемой ферроомагнитной точкой Кюри, он превращается в парамагнетик с линейной зависимостью от *1/Т* (закон Кюри-Вейсса).



Для всех ферромагнетиков характерна идентичная зависимость



где *Мs(Т)* - намагниченность насыщения при температуре *T*. Величина *θк* равна *1043o К* для *Fe - 1403К для Со и 631К для Ni.*



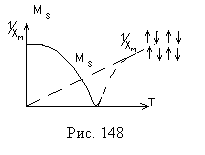
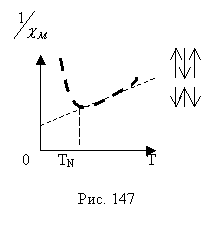
Анизотропия кристаллической структуры сказывается и на ферромагнитных свойствах тела. Вдоль определенных кристаллографических направлений, называемых *направлениями легкого намагничивания*, насыщение намагниченности достигается при меньших значениях *H*, чем вдоль *направлений трудного намагничивания*, и при этом затрачивается меньшая энергия.

Намагничивание ферромагнетиков вызывает изменение их размеров. Это явление называется *магнитострикцией*. Наблюдается и обратное явление: при механическом сжатии образца в том же направлении, в котором он укорачивался в магнитном поле, облегчается процесс намагничивания, тогда как растяжение приводит к затруднению намагничивания (магнитоупругий эффект).

Намагниченность ферромагнетика зависит от температуры, и в некоторых веществах с заметно выраженной магнитострикцией коэффициент линейного расширения может быть близким к нулю, поскольку обычное тепловое расширение компенсируется уменьшением размеров при изменении намагниченности с ростом температуры. На этом принципе создан ряд сплавов с малым коэффициентом линейного расширения (в частности, инвар).

У антиферромагнетиков не возникает самопроизвольной намагниченности и при *T=0o К* значение *θм=0.* Однако с повышением магнитная восприимчивость возрастает и достигает максимума при *Т=ТN*, где *ТN* - точка Несля (или фантиферромагнитная точка Кюри).

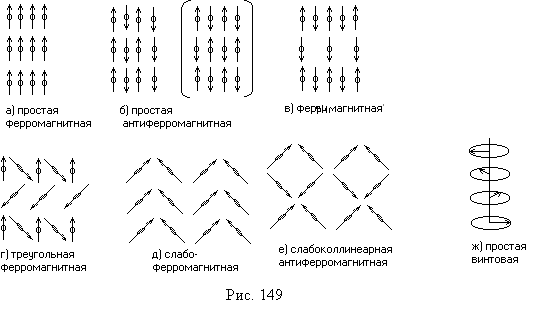
При *Т > ТN* антиферромагнетик теряет свои свойства и превращается в парамагнетик с линейной зависимостью (см. рис. 147).



В ферримагнетиках возможно появление спонтанного намагничивания и поведение их, за исключением некоторых особенностей, (например, меньшей намагничинности насыщения и сложной зависимости *ММ=f*(*T*o К)), аналогично поведению ферромагнетиков (см. рис.148). К ферримагнетикам относятся, в частности, ферриты - вещества типа MeO · Fe2O3, где Ме - двухвалентный металл. Ферриты нашли широкое применение в технике, поскольку, обладая хорошими магнитными свойствами, они в то же время имеют большое электрическое сопротивление (до 107 Ом·м) и могут использоваться в технике СВЧ в виду малых потерь на вихревые токи. Ферриты широко применяют также при изготовлении постоянных магнитов и в ячейках памяти ЭВМ. Изготовленные из порошков высокотемпературным спеканием ферриты типа MnOЧ MgЧ Fe2O3 имеют прямоугольную петлю гистерезиса и обладают большим остаточным магнетизмом.

Причина ферромагнитных свойств заключена в наличии значительных сил взаимодействия между магнитными моментами атомов в некоторых кристаллических решетках. Это обуславливает взаимную ориентацию моментов, которые стремятся повернуться параллельно или антипараллельно друг другу. Параллельная ориентация магнитных моментов вызывает появление ферромагнетизма, антипараллельная свойственна антиферромагнетикам (если магнитные моменты равны друг другу) или ферромагнетикам (если соседние антипараллельные моменты различны по величине).

Возможны и промежуточные типы ориентации соседних магнитных моментов, однако, хотя коллинеарность и не соблюдается, упорядоченность моментов распространяется на значительное количество атомов.



К ферромагнитным веществам относятся Fe, Со, Ni, Gd, редкоземельные элементы с недостроенной 4f- оболочкой, сплавы и соединения этих веществ, а также так называемые гейслеровы сплавы - соединения Cr и Mn с неферромагнетиками.

Типичные представители антиферромагнетиков - Cr, Vn, ряд окислов и солей переходных металлов, например MnO, FeO, CuCl.

задания для самоконтроля:

1. Как происходит процесс намагничивания
2. Как строится петля гистерезиса
3. Какие материалы называются магнитомягкими материалами?
4. Какие материалы называются магнитожесткими материалами?
5. Какие направления называют направлениями легкого намагничивания?
6. От чего зависит намагниченность ферромагнетика?

Литература: [1-12], ДЛ [1-12]

Занятие 12

Тема лекции: Сверхпроводимость

Цель лекции Определить данные понятия, и познакомиться с эффектами, присущими сверхтекучести

Вопросы к лекции:

1. Сверхпроводимость
2. Высокотемпературная сверхпроводимость

Тезисы лекционного занятия:

В 1913 году за открытие сверхпроводимости Каммерлинг-Оннесу была присуждена Нобелевская премия по физике.

В настоящее время сверхпроводимость обнаружена у 27 элементов Периодической системы Д.И. Менделеева, у 13 элементов обнаруживается сверхпроводимость под действием давления, ею обладают более 1000 сплавов, в том числе, что весьма интересно, сплавы, состоящие из несверхпроводящих компонентов. Сверхпроводимость наблюдается также у ряда органических проводников, легированных углеродных кластеров (фуллеренов - микроскопических образований, имеющих форму футбольного мяча и состоящих из 60 атомов углерода), у широкого класса керамик, которые принято относить к категории высокотемпературных сверхпроводников.

Резкое уменьшение электрического сопротивления в сверхпроводниках долгое время давало повод рассматривать их как "идеальные" проводники с нулевым сопротивлением. В 1933 году было обнаружено изменение магнитных свойств при переходе в сверхпроводящее состояние - эффект Мейсснера-Оксенфельда. При охлаждении в постоянном и не очень сильном магнитном поле, при температуре сверхпроводящего перехода магнитное поле выталкивается из толщи сверхпроводника. Физически это можно объяснить тем, что по поверхности образца начинает течь незатухающий ток, магнитное поле которого полностью компенсирует внешнее магнитное поле. Плотность незатухающего тока, экранирующего внешнее магнитное поле, приблизительно экспоненциально убывает при удалении от поверхности внутрь сверхпроводника. Соответственно, в этой области уменьшается внешнее магнитное поле от значения *В0* на поверхности до нуля в глубине. Толщина "токового" слоя характеризуется параметром, который называется глубиной проникновения магнитного поля в сверхпроводник;



Величина  изменяется в пределах от сотен до тысяч ангстрем и возрастает, обращаясь в бесконечность при *Т = Тс*, то есть поле полностью проникает в образец. Таким образом, для всех сверхпроводников существует область магнитных полей, в которой одновременно

*R = 0, B = 0.*

Так как внутри вещества магнитная *индукция В = m0(H + M) = mm0H*, то формально можно считать, что при эффекте Мейсснера-Оксенфельда (*В = 0*) у сверхпроводников, как и у "идеальных" диамагнетиков, намагниченность *М = - Н,* а магнитная проницаемость *m = 0*. Другими словами, сверхпроводники являются одновременно и сверхдиамагнетиками.

Следует обратить внимание, что эффект Майсснера-Оксенфельда - это принципиально новое явление, которое не описывается классической электродинамикой. Ток проводимости в электродинамике определяется сторонними силами (химические источники тока, источники э.д.с., э.д.с. индукции и т.д.). В эффекте Мейсснера сторонние силы отсутствуют. Поэтому возникновение упорядоченного движения электронов при эффекте Мейсснера можно рассматривать как пример самоорганизации: возникновения упорядоченного движения из хаотического. Под действием каких сил оно возникает? Строго говоря, этот экранирующий ток нельзя отождествить с током проводимости, и поэтому его следует называть мейсснеровским.

Вскоре после открытия сверхпроводимости было обнаружено, что сверхпроводящее состояние разрушается достаточно сильным магнитным полем и током. Значения критических магнитных полей *(Нс)* и токов *(Ic) возрастают* при понижении температуры ниже *Тс* и определяют область, в которой существует сверхпроводимость. Параметры Тс , *Нс и Ic* являются основными характеристиками сверхпроводников, определяющими возможности их практических приложений.

В общем случае переход в сверхпроводящее состояние можно классифицировать как частный случай фазового перехода беспорядок-порядок при понижении температуры. Как известно, все фазовые переходы этого типа происходят в результате конкуренции энергии теплового *движения kТ (k = 1,38 " 10- 23 Дж/К* - константа Больцмана) и энергии взаимодействия между частицами U(r). Силы, связанные с энергией взаимодействия, стремятся упорядочить систему и привести ее в состояние с минимальной потенциальной энергией, а тепловое движение - разупорядочить. Если *|U(r)| < kT,* то система находится в разупоряд2оченном состоянии (например, парамагнитное состояние для ферромагнетика при значении Т больше температуры Кюри); если *|U(r)| > kT,* то в упорядоченном. Таким образом, фазовый переход происходит при характерной для данного взаимодействия критической температуре *Тс ~ |U(r)| / k.* С этой точки зрения температура, при которой возникает сверхпроводимость, определяет энергию упорядочения электронов при переходе в сверхпроводящее состояние.

Так как сверхпроводимость наблюдается (пока?) при температурах, существенно ниже комнатных (Тс < 300 К), отрицательная потенциальная энергия, приводящая к сверхпроводящему упорядочению, не превышает ~ 3 " 10- 2 эB. Эта энергия мала по сравнению с характерными энергиями носителей тока: кинетической энергией и положительной потенциальной энергией кулоновского отталкивания, составляющих несколько электрон-вольт.

Отрицательная потенциальная энергия соответствует притяжению электронов друг к другу. Вопрос о том, каким образом в системе электронов возникает притяжение, то есть вопрос о природе сверхпроводимости, представлял собой загадку на протяжении более четырех десятилетий. Микроскопическая теория сверхпроводимости была создана только в 1957 году Джоном Бардиным, Леоном Купером, Дж. Робертом Шриффером. Оригинальный метод решения был предложен Н.Н. Боголюбовым (1958 год). В 1972 году Бардину, Куперу, Шрифферу за создание этой теории (ее называют теорией БКШ) была присуждена Нобелевская премия.

Вскоре, в 1962 году, было теоретически предсказано и обнаружено экспериментально принципиально новое явление - протекание постоянного и возникновение переменного сверхпроводящего тока через тонкие вакуумный или диэлектрический зазоры, разделяющие два сверхпроводника. За теоретическое предсказание этих эффектов Брайану Д. Джозеффсону в 1973 году была присуждена Нобелевская премия.

Последняя Нобелевская премия за работы в области сверхпроводимости была присуждена Й.Г. Беднорцу и К.А. Мюллеру в 1987 году за открытие нового класса высокотемпературных сверхпроводников.

За 75 лет, прошедших со времени открытия Камерлинг-Оннеса, эту температуру удалось поднять лишь до 23,2 К на интерметаллиде Nb3Ge, причем общепризнанные теории сверхпроводимости (БКШ) порождали неверие в принципиальную возможность преодоления этого температурного барьера.

В 1986г. Беднорц и Мюллер обнаружили способность керамики на основе оксидов меди, лантана и бария (La2-xBaxCuO4) переходить в СП состояние при 30К. Сложные купраты аналогичного состава были синтезированы в 1978г. Лазаревым, Кахан и Шаплыгиным, а также французскими исследователями двумя годами позже. К сожалению, электропроводность этих образцов была измерена лишь до температуры кипения жидкого азота (77К), что не позволило обнаружить эффект сверхпроводимости.

Явление сверхпроводимости исследовалось, как правило на металлах и окислах. Впервые интерметаллические соединения заинтересовали исследователей в 1973 г. Подробнее изучая свойства сверхпроводящих окислов, многие исследователи обнаружили важную характеристику таких соединений – малую концентрацию электронов. В титанате стронция она составляет 2 1020 см-3, а в соединении типа  она равна (2-4)1021см-3, т.е. на порядок величины меньше, чем в металлах.

В теории БКШ формирование пар объясняется существованием определенного типа непрямых взаимодействие между электронами. В сверхпроводимости уровень Ферми это начало запрещенной зоны, которая отделяет основное состояние системы спаренных электронов от возбужденных состояний, заполненных обычными (неспаренными) электронами. Ширина  этой зоны равна энергии, которую необходимо приложить, чтобы разделить пару (см. лекцию по сверхпроводимости, раздел «теория БКШ»).

задания для самоконтроля:

1. Изложите теорию БКШ
2. Какие эффекты возникают в сверхтекучем состоянии
3. Высокотемпературная сверхпроводимость
4. Диамагнетические свойства сверхпроводников

Литература: [1-12], ДЛ [1-12]

Занятие 14

Тема лекции: Экспериментальные методы определения электронного энергетического спектра в твердых телах. ЯМР

Цель лекции: Ядерный магнитный резонанс, как инструмент исследования твердого тела

Вопросы к лекции:

1. Сущность ЯМР
2. Эффекты ЯМР

Тезисы лекционного занятия:

Явление электронного парамагнитного резонанса было открыто в 1944 году Евгением .Константиновичем Завойским, который обнаружил, что парамагнитный образец, помещенный в постоянное магнитное поле, может поглощать энергию подаваемого на него электромагнитного поля. Поглощение электромагнитного излучения парамагнитными образцами имело избирательный (резонансный) характер, поскольку оно наблюдалось лишь при определенном соотношении между напряженностью постоянного магнитного поля и частотой переменного электромагнитного поля. Поэтому открытое явление получило название *электронного парамагнитного резонанса* (ЭПР). .Метод ЭПР нашел широкие применения в физике, химии, биологии и медицине. Явление ЭПР, принципиальные схемы спектрометров ЭПР и сущность информации, получаемой методом ЭПР, приведены примеры спектров ЭПР в химических и биологических системах различного происхождения.

Для того чтобы понять, почему в условиях резонанса парамагнитная система поглощает энергию электромагнитного поля, необходимо учесть явление *магнитной релаксации*. .Суть этого явления заключается в том, что парамагнитные частицы могут обмениваться энергией друг с другом и взаимодействовать с окружающими их атомами и молекулами.

Так, например, в кристаллах спины могут передавать свою энергию кристаллической решетке, в жидкостях Р молекулам растворителя. .о всех слуаях независимо от агрегатного состояния вещества по аналогии с кристаллами принято говорить, что спины взаимодействуют с решеткой. В широком смысле слова термин «решетка» относится ко всем тепловым степеням свободы системы, которым спины могут быстро отдавать поглощаемую ими энергию. Благодаря быстрой безызлучательной релаксации спинов в системе успевает восстанавливаться практически равновесное отношение заселенностей зеемановских подуровней, при котором заселенность нижнего уровня выше заселенности верхнего уровня.

Сущность явления ЯМР можно проиллюстрировать следующим образом. Если ядро, обладающее магнитным моментом, помещено в однородное поле *H*0 , направленное по оси *z*, то его энергия (по отношению к энергии при отсутствии поля) равна , где - проекция ядерного магнитного момента на направление поля.



Явление ЯМР состоит в резонансном поглощении электромагнитной энергии, обусловленном магнетизмом ядер. Отсюда вытекает очевидное название явления: *ядерный* - речь идет о системе ядер, *магнитный* - имеются в виду только их магнитные свойства, *резонанс* - само явление носит резонансный характер.

Метод ЯМР в твердом теле успешно решает задачи по определению фазового состава (включая полиморфизм) и структуры твёрдых материалов любой степени упорядоченности:

спектральное разделение фаз;

установление полиморфного состава;

строение аморфных веществ;

структура кристаллических соединений;

строение семикристаллических материалов;

состав многокомпонентных систем;

межкомпонентные взаимодействия в сложных системах;

строение наноструктур;

взаимодействие наночастиц с "матрицей" в нанокомпозитах.

Причём в отличие от традиционных рентгеновских техник, при кристаллографических исследованиях методами твердотельного ЯМР отпадает необходимость в выращивании крупных кристаллов.

В реальных условиях резонирующие ядра, сигналы ЯМР которых детектируются, являются составной частью атомов или молекул. При помещении исследуемых веществ в магнитное поле (*H*0) возникает диамагнитный момент атомов (молекул), обусловленный орбитальным движением электронов. Это движение электронов образует эффективные токи и, следовательно, создает вторичное магнитное поле, пропорциональное в соответствии с законом Ленца полю *H*0 и противоположно направленное. Данное вторичное поле действует на ядро.

**Эффект экранирования** заключается в уменьшении расстояния между уровнями ядерной магнитной энергии или, другими словами, приводит к сближению зеемановских уровней. При этом кванты энергии, вызывающие переходы между уровнями, становятся меньше и, следовательно, резонанс наступает при меньших частотах. Если проводить эксперимент, изменяя поле *H*0 до тех пор, пока не наступит резонанс, то напряженность приложенного поля должна иметь большую величину по сравнению со случаем, когда ядро не экранировано.

Форма и ширина резонансной кривой зависит от процессов релаксации, из которых важнейшими являются обусловленные так называемым сул – намакуровским взаимодействием. Оно заключается в косвенном взаимодействии ядерных спинов друг с другом через волны слабозатухающих колебаний намагниченности магнитоупорядоченного кристалла в виде неоднородной по фазе прецессии магнитных моментов. При этом взаимодействии наблюдается испускание спиновой волны одним ядром с последующим поглощением ее другим ядром.

Вскоре после открытия явления ЯМР в конденсированных средах стало ясно, что ЯМР будет основой мощного метода исследования строения вещества и его свойств. Действительно, исследуя спектры ЯМР, мы используем в качестве резонирующей систему ядер, чрезвычайно чувствительных к магнитному окружению. Локальные же магнитные поля вблизи резонирующего ядра зависят от внутри- и межмолекулярных эффектов, что и определяет ценность этого вида спектроскопии для исследования строения и поведения многоэлектронных (молекулярных) систем.

задания для самоконтроля:

1. В чем заключается явление ЭПР
2. Где используется ЭПР
3. В чем заключается явление ЯМР
4. Где используется ЯМР
5. Особенности применения ЯМР в ФТТ

Литература: [1-12], ДЛ [1-12],Блюменфельд Л.А., Тихонов Н.А. Электронный парамагнитный резонанс, Соровский образовательный журна №9, 19997

Занятие 15

Тема лекции: Наноструктуры

Цель лекции:

Вопросы к лекции:

1. Фуллерены
2. Нанотрубки

Тезисы лекционного занятия:

Открытие фуллеренов и разработка технологии их получения в макроскопических количествах положили начало систематическим исследованиям поверхностных структур углерода. Основным элементом таких структур является графитовый слой - поверхность, выложенная правильными шестиугольниками с атомами углерода, расположенными в вершинах. В случае фуллеренов такая поверхность имеет замкнутую сферическую или сфероидальную форму.

Наряду со сфероидальными структурами графитовый слой может образовывать также и протяженные структуры в виде полого цилиндра или свитка, называемые нанотрубками. Углеродные нанотрубки, так же как и фуллерены, образуются в результате термического распыления графитового анода в электрической дуге в атмосфере гелия. Длина таких образований, представляющих собой свернутые в однослойную или многослойную трубку графитовые слои, достигает десятков микрон, что на несколько порядков превышает их диаметр, составляющий обычно от одного до нескольких нанометров. Как показали наблюдения с помощью электронных микроскопов, большинство нанотрубок состоит из нескольких графитовых слоев, либо вложенных один в другой, либо навитых на общую ось. Расстояние между слоями практически всегда составляет 0,34 нм, что соответствует расстоянию между слоями в кристаллическом графите. Нанотрубки обычно заканчиваются полусферической головкой, структура которой включает в себя наряду с шестиугольниками также правильные пятиугольники и напоминает половину молекулы фуллерена. Структура нанотрубки в идеализированном виде представлена на рис. 5.

Физические свойства и перспективы применений нанотрубок. Углеродные нанотрубки обладают необычными свойствами, которые трудно ожидать от объектов нанометровых размеров. Так, нанотрубки с открытым концом проявляют капиллярный эффект и способны втягивать в себя расплавленные металлы и другие жидкие вещества. Реализация этого свойства нанотрубок открывает перспективу создания проводящих нитей диаметром порядка нанометра, которые могут стать основой электронных устройств нанометровых размеров. Как следует из многочисленных теоретических расчетов, электрические свойства индивидуальной нанотрубки в значительной степени определяются ее хиральностью, то есть углом ориентации графитовой плоскости относительно оси трубки. В зависимости от хиральности одностенная нанотрубка может быть либо, как графит, полуметаллом, не имеющим запрещенной зоны, либо полупроводником, ширина запрещенной зоны которого находится в диапазоне между 0,01 и 0,7 эВ. Соединение двух нанотрубок, имеющих различную хиральность, а следовательно, и различные электронные характеристики, представляет собой p-n-переход размером в несколько нанометров и также может быть использовано в качестве основы электронных устройств следующего поколения.

Благодаря чрезвычайно малому поперечному размеру нанотрубка изменяет распределение электрического поля в окрестности вершины. Это проявляется в эффекте усиления поля, согласно которому напряженность электрического поля вблизи вершины может в сотни раз превышать среднее по объему значение. В результате воздействия такого поля нанотрубки обладают высокими эмиссионными характеристиками. Плотность тока автоэлектронной эмиссии при напряжении около 500 В достигает при комнатной температуре величины порядка 0,1 А/см2. Это открывает еще одну интересную возможность прикладного использования нанотрубок в электронике.

Высокая механическая прочность углеродных нанотрубок в сочетании с их электропроводностью открывают возможность их использования в качестве зонда в сканирующем микроскопе, предназначенном для исследования мельчайших поверхностных неоднородностей. Это на несколько порядков повышает разрешающую способность приборов подобного рода и ставит их в один ряд с таким уникальным устройством, как полевой ионный микроскоп. Значительные перспективы имеет использование нанотрубок в химической технологии. Одно из возможных направлений подобного рода, основанное на высокой удельной поверхности и химической инертности углеродных нанотрубок, связано с использованием нанотрубок в гетерогенном катализе в качестве подложки. Результаты предварительных экспериментов указывают на аномально высокую каталитическую активность нанотрубок при жидкофазной гидрогенизации п-нитротолуола и газофазной гидрогенизации СО в присутствии наночастиц никеля и празеодима, внедренных в материал нанотрубок.

задания для самоконтроля:

1. Получение нанотрубок.
2. Модель нанотрубки
3. Капиллярные эффекты и заполнение нанотрубок.
4. Применение нанотрубок в электронике.

Литература:

1) [1-12], ДЛ [1-12]

2) Мастеров В.Ф. Физические свойства фуллеренов// Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 1. С. 92.

3) Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода // Успехи физ. наук. 1995. Т. 165. С. 935.

4) Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // Там же. 1997. Т. 167, № 9.