

Komitet redakcyjny

DANIEL J. BEM
KAZIMIERZ DZIĘCIOŁOWSKI
ANDRZEJ GÓRSKI
sekretarz
ZUZANNA GRZEJSZCZAK
ZDZISŁAW KACHLICKI
ZDZISŁAW KARKOWSKI
ZDZISŁAW KORZEC
CZESŁAW KULESA
MARIA ŁOPUSZNIK
STEFAN OKONIEWSKI
JERZY OSIOWSKI
ANTONI PACH
KRZYSZTOF RADZIWIŁŁ
STANISŁAW SŁAWIŃSKI
przewodniczący
WOJCIECH SOBCZAK
WIESŁAW TRACZYK
JAN ZABRODZKI
MARIAN ZAGAJEWSKI
MARIAN ZIENTALSKI

Od komitetu redakcyjnego

Seria wydawnicza „Podręczniki Akademickie • Elektronika —
— Informatyka — Telekomunikacja” obejmuje zestaw podręczników przeznaczonych dla studentów trzech kierunków studiów: elektroniki, informatyki i telekomunikacji w wyższych uczelniach technicznych. Podręczniki wydawane w tej serii są dostosowane do obowiązujących programów studiów. Seria jest realizowana przy ścisłej współpracy ze środowiskami naukowymi uczelni prowadzących te kierunki studiów i stanowi kontynuację poprzednio wydawanych serii „Podręczniki Akademickie • Elektronika” oraz „Wykłady Akademickie • Elektronika”.

WYDAWNICTWA NAUKOWO-TECHNICZNE
WARSZAWA 1984

Andrzej Sukiennicki, Alfred Zagórski

Fizyka ciała stałego

Wydanie drugie zmienione

Biblioteka Instytutu Fizyki



1802004475



Redaktor ZUZANNA GRZEJSZCZAK
Opracowania graficzne TADEUSZ PIETRZYK
Redaktor techniczny BARBARA CHOJNACKA



CS-20.320

538.9

W podręczniku przedstawiono całokształt zagadnień związanych z fizyką ciała stałego, przy czym pierwsze rozdziały poświęcono elementom mechaniki kwantowej i fizyki statystycznej. Omówiono budowę i strukturę pasmową ciał stałych, elektrony swobodne, drgania sieci krystalicznej, właściwości metali, półprzewodników, magnetyków, dielektryków i ferroelektryków oraz nadprzewodników.

Podręcznik jest przeznaczony dla studentów wydziałów elektroniki. Będzie również przydatny dla studentów wydziałów fizyki oraz dla pracowników naukowych tych specjalności.

Wydanie pierwsze: Fizyka ciała stałego — skrypt Politechniki Warszawskiej
Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, 1976

Książka wydana z dotacją
Ministerstwa Nauki, Szkolnictwa Wyższego i Techniki

© Copyright by Wydawnictwa Naukowo-Techniczne,
Warszawa 1984

All rights reserved
Printed in Poland

ISBN 83-204-0526-2

SPIS TREŚCI

PRZEDMOWA

strona 11

1

ELEMENTY MECHANIKI KWANTOWEJ

strona 13

- 1.1 Podstawowe dane doświadczalne/14
- 1.2 Podstawowe własności operatorów występujących w mechanice kwantowej/18
- 1.3 Podstawowe postulaty mechaniki kwantowej/23
- 1.4 Równanie Schrödingera/27
- 1.5 Równania ruchu w mechanice kwantowej/30
- 1.6 Zasada nieoznaczoności/34
- 1.7 Układ wielu cząstek. Zasada tożsamości cząstek. Zakaz Pauliego/37
Zadania/39

2

ELEMENTARNE PROBLEMY KWANTOWE

strona 41

- 2.1 Cząstka w polu o stałym potencjale. Ruch jednowymiarowy/42
- 2.2 Jednowymiarowy oscylator harmoniczny/47
- 2.3 Moment pędu/53
- 2.4 Atom wodoropodobny/63
Zadania/69

3

RACHUNEK ZABURZEŃ

strona 71

- 3.1 Rachunek zaburzeń bez czasu/72
- 3.2 Rachunek zaburzeń z czasem/76
Zadania/79

4 FIZYKA STATYSTYCZNA STANÓW RÓWNOWAGI strona 80

- 4.1 Statystyczne stany mikroskopowe i makroskopowe 82
- 4.2 Rozkład mikrokanoniczny 84
- 4.3 Warunki równowagi dwóch układów/86
- 4.4 Rozkład kanoniczny/88
- 4.5 Rozkład wielki kanoniczny/97
- 4.6 Rozkład Fermiego-Diraca/99
- 4.7 Rozkład Bosego-Einsteina/102
- 4.8 Funkcja gęstości stanów/103
Zadania/104

5 FIZYKA STATYSTYCZNA STANÓW NIERÓWNOWAGI strona 105

- 5.1 Fluktuacje/106
- 5.2 Zjawiska transportu/107
- 5.3 Dyfuzja/116
- 5.4 Przejścia fazowe/118
- 5.5 Termodynamiczny opis przejść fazowych/124
Zadania/128

6 BUDOWA CIAŁ STAŁYCH strona 129

- 6.1 Sieć krystaliczna/130
- 6.2 Sieć odwrotna/134
- 6.3 Strefy Brillouina/138
- 6.4 Dyfrakcja na kryształach/139
- 6.5 Defekty sieci krystalicznej/145
- 6.6 Ciała bezpostaciowe/150
- 6.7 Ciekłe kryształy/153
Zadania/154

7 WIĄZANIA W CIAŁACH STAŁYCH strona 156

- 7.1 Siły odpychające i przyciągające/158
- 7.2 Wiązanie kowalenne/160
- 7.3 Wiązanie jonowe/167
- 7.4 Wiązanie metaliczne/170
- 7.5 Wiązanie wodorowe/171
- 7.6 Wiązanie van der Waalsa/172
Zadania/177

8 DRGANIA SIECI KRystalICZNEJ strona 179

- 8.1 Drgania jednowymiarowego łańcucha z jednakowymi atomami/180
- 8.2 Drgania jednowymiarowego łańcucha z dwoma rodzajami atomów/184
- 8.3 Drgania cieplne sieci jako drgania normalne/188
- 8.4 Kwantowe aspekty drgań sieci/191
- 8.5 Teoria ciepła właściwego kryształów/193
- 8.6 Rozszerzalność cieplna ciał stałych/202
- 8.7 Fonony domieszkowe i powierzchniowe/204
Zadania/208

9 ELEKTRONY SWOBODNE strona 210

- 9.1 Statystyka elektronów swobodnych/212
- 9.2 Energia wewnętrzna gazu elektronowego/218
- 9.3 Ekranowanie ładunków punktowych przez gaz elektronowy/219
- 9.4 Przenikalność elektryczna gazu elektronowego/221
Zadania/223

10 STRUKTURA PASMOWA CIAŁ STAŁYCH strona 224

- 10.1 Przybliżenie adiabatyczne/225
- 10.2 Przybliżenie jednoelektronowe/226
- 10.3 Ogólne właściwości elektronów w kryształach/229
- 10.4 Przybliżenie elektronów prawie swobodnych/232
- 10.5 Przybliżenie elektronów silnie związanych/236
- 10.6 Metody obliczania struktur pasmowych/240
- 10.7 Zapelnianie pasm energetycznych przez elektrony/244
- 10.8 Podział ciał stałych/245
- 10.9 Eksperymentalne metody badania struktury pasmowej/246
- 10.10 Masa efektywna/249
- 10.11 Dziury/252
- 10.12 Stany zlokalizowane/254
- 10.13 Stany polaronowe i ekscytonowe/261
Zadania/263

11 METALE strona 264

- 11.1 Przewodnictwo elektryczne metali/265
- 11.2 Emisja elektronowa z metalu/272
- 11.3 Powierzchnia Fermiego w metalach/276
- 11.4 Stopy metaliczne/280
- 11.5 Metale amorficzne/282
Zadania/283

12 PÓŁPRZEWODNIKI

strona 285

- 12.1 Półprzewodniki domieszkowe/286
- 12.2 Poziom Fermiego w półprzewodnikach/288
- 12.3 Koncentracja nośników prądu w półprzewodnikach/293
- 12.4 Przewodnictwo elektryczne półprzewodników/294
- 12.5 Właściwości optyczne półprzewodników/299
- 12.6 Zjawisko Halla. Magnetoopór/302
- 12.7 Zjawiska termoelektryczne/306
- 12.8 Zjawiska kontaktowe/307
- 12.9 Zjawiska powierzchniowe w półprzewodnikach/313
- 12.10 Inne zjawiska w półprzewodnikach/316
- 12.11 Półprzewodniki amorficzne/318
- Zadania/321

13 MAGNETYKI

strona 323

- 13.1 Elementarne momenty magnetyczne/324
- 13.2 Diamagnetyki/326
- 13.3 Paramagnetyki/327
- 13.4 Ferromagnetyki/330
- 13.5 Antyferromagnetyki/351
- 13.6 Ferrimagnetyki/353
- 13.7 Uporządkowanie niekolinearne/355
- 13.8 Magnetyki amorficzne/358
- 13.9 Szklę spinowe/359
- 13.10 Rezonans magnetyczny/360
- 13.11 Zastosowanie magnetyków/362
- Zadania/363

14 DIELEKTRYKI. FERROELEKTRYKI

strona 365

- 14.1 Polaryzacja elektryczna/365
- 14.2 Pola lokalne/370
- 14.3 Straty dielektryczne/372
- 14.4 Kryształy ferroelektryczne/374
- 14.5 Klasyfikacja ferroelektryków/377
- 14.6 O teoriach uporządkowania ferroelektrycznego/379
- 14.7 Antyferroelektryki/380
- 14.8 Zastosowania ferroelektryków/381
- Zadania/381

15 NADPRZEWODNIKI

strona 383

- 15.1 Charakterystyczne właściwości nadprzewodników/384
- 15.2 Stan pośredni/388

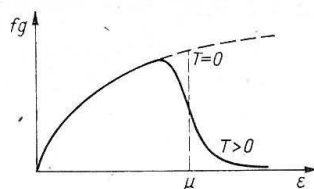
- 15.3 Elektrodynamika nadprzewodników/390
- 15.4 Nadprzewodniki drugiego rodzaju/393
- 15.5 Elementy kwantowej teorii nadprzewodnictwa/395
- 15.6 Zjawiska Josephsona/405
- 15.7 Zastosowania nadprzewodników/405
- Zadania/407

LITERATURA

strona 409

SKOROWIDZ

strona 411



4/14
Iloczyn funkcji gęstości stanów i funkcji rozkładu dla elektronów swobodnych w zależności od energii dla $T = 0$ oraz $T > 0$

stanów $g(\varepsilon)$ (rys. 4/14). Pierwsza z tych funkcji uwzględnia rozmycie temperaturowe, druga odzwierciedla wewnętrzne mechanizmy, wyrażające się w określonych właściwościach energii jednocząstkowych.

Zadania

- 4.1. Określ trajektorię jednowymiarowego, klasycznego oscylatora harmonicznego (nie tłumionego) o energii $E = \text{const}$ w dwuwymiarowej przestrzeni fazowej (x, p) . Stała sprężysta wynosi k , masa oscylatora — m .
- 4.2. Podaj prawdopodobieństwa poszczególnych stanów energetycznych (określonych przez główną liczbę kwantową n) dla gazu atomów wodoropodobnych jednego rodzaju. Uwzględnij degenerację ze względu na moment pędu elektronowego. Jaka powinna być temperatura, by liczba atomów znajdujących się w drugim stanie wzbudzonym ($n = 3$) była dwa razy mniejsza niż liczba atomów w pierwszym stanie wzbudzonym ($n = 2$)?
- 4.3. Oblicz średnią energię rotacji cząsteczki tlenu O_2 , przy założeniu klasycznego charakteru rotacji ($E = \frac{1}{2} I \omega^2$, przy czym ω ma dowolną wartość).
- 4.4. Przyjmij, że każdy atom kryształu, złożonego z N jednakowych atomów, może przebywać w dwóch położeniach równowagowych: węzłowym (o energii $E = 0$) oraz międzywęzłowym (o energii $\Delta E > 0$). Korzystając z analogii ze spinami określ liczbę atomów międzywęzłowych N' w stanie równowagi kryształu w temperaturze $T > 0$. Wskazówka. Określ minimum energii swobodnej ze względu na N' .
- 4.5. Rozważ układ N identycznych obiektów, z których każdy może przybierać dwie energie: $(+E_0)$ oraz $(-E_0)$. Niech M oznacza różnicę między liczbą obiektów mających energię E i obiektów o energii $(-E)$: $M = N(E) - N(-E)$. Oblicz liczbę sposobów g realizacji określonej wartości M . Wyraź temperaturę T w funkcji M . Czy T może być ujemna? Jak można by uogólnić wniosek o możliwości wystąpienia ujemnych temperatur bezwzględnych?
- 4.6. Korzystając z wyników poprzedniego zadania określ M jako funkcję temperatury, a następnie pojemność cieplną układu $C_v = dU/dT$.
- 4.7. Wykaż, że entropia układu (kanonicznego) jest równa średniej wartości logarytmu prawdopodobieństwa P , pomnożonego przez $-k$: $S = -k \langle \ln P \rangle$.
- 4.8. Oblicz entropię spinową układu N jednakowych atomów, których elektrony mają spin S , jądra zaś — spin I . Dla uproszczenia przyjmujemy tu, że powłoka elektronowa każdego atomu zachowuje się jak sztywna całość (o spinie S).
- 4.9. Napisz ogólny wzór na entropię gazu elektronów swobodnych, których stany kwantowe są wyróżniane przez wektory falowe k .
- 4.10. Przyjmując, że funkcja gęstości stanów dla danego układu ma wartość stałą (równą g_0), oblicz potencjał chemiczny układu N jednakowych fermionów. Rozważ zakres bardzo niskich oraz wysokich temperatur. Porównaj uzyskane wyniki z odpowiednimi wynikami dla przypadku klasycznego ($e^{-\mu/kT} \gg 1$).

5

FIZYKA STATYSTYCZNA STANÓW NIERÓWNOWAGI

Fizyka statystyczna stanów nierównowagi obejmuje bardzo szeroki wachlarz zagadnień i zjawisk, spośród których szczególną rolę odgrywają zjawiska transportu; im też poświęcimy najwięcej uwagi. Istotne są również zagadnienia przemian fazowych, fluktuacji, szumów itp. a więc zjawiska, z którymi spotykamy się również na co dzień.

Zjawiska transportu obejmują przenoszenie ładunku elektrycznego, masy, ciepła oraz różne ich kombinacje. Każdy taki proces zachodzi pod wpływem czynników zewnętrznych, zwanych krótko *polami*. Jeden rodzaj transportu zwykle może być wywołany w różny sposób. Na przykład prąd elektryczny może płynąć zarówno po doprowadzeniu napięcia elektrycznego, jak w wyniku istnienia różnicy temperatur na końcach próbki. I na odwrót, jedna przyczyna może powodować przepływ kilku wielkości. Przepływ jonów pod wpływem pola elektrycznego to nie tylko przepływ ładunku elektrycznego, ale również masy (cząstek) oraz — w odpowiednich warunkach — ciepła. Duży wpływ na przebieg procesów transportu wywiera też pole magnetyczne.

Teorię transportu omówimy opierając się na równaniu Boltzmanna. Jest to skomplikowane równanie różniczkowo-całkowe dla nierównowagowej funkcji rozkładu. Dokonamy przy tym wielu uproszczeń, dzięki którym znajdziemy przybliżone rozwiązania dla kilku prostych przypadków. Wzory otrzymane w tym rozdziale będą służyły do obliczania oporu elektrycznego i innych parametrów, związanych z przepływem prądu elektrycznego.

Fizyka przemian fazowych jest również bardzo obszernym i burzliwie rozwijającym się działem fizyki współczesnej. Oprócz „klasycznych” przemian fazowych, związanych ze zmianą stanu skupienia, istnieje liczna grupa przemian fazowych, polegających na skokowej zmianie różnych cech wewnętrznych, jak np. struktury krystalicznej, struktury magnetycznej, przewodnictwa elektrycznego, lepkości itp. Głównym czynnikiem powodującym

takie przemiany jest temperatura; nieznaczna jej zmiana w pewnych, ściśle określonych przedziałach, wiąże się z istotnymi zmianami fizycznymi wewnątrz samej próbki. Przemiany fazowe można również wywołać przez odpowiednią zmianę warunków zewnętrznych, np. ciśnienia, pola magnetycznego itp. Bogactwo zjawisk towarzyszących przemianom fazowym sprawia, iż są one jednym z najbardziej interesujących zagadnień fizyki statystycznej. Jako przykład przemian fazowych rozpatrzmy w tym rozdziale przejście stopu dwuskładnikowego ze stanu nieuporządkowanego do uporządkowanego.

Na początku omówimy niektóre pojęcia związane z fluktuacjami, to jest z odchyleniami różnych wielkości od ich wartości równowagowych. Zagadnienie to jest interesujące nie tylko z fizycznego punktu widzenia, ma ono także istotne aspekty techniczne (problem szumów).

5.1 FLUKTUACJE

W fizyce statystycznej stanów równowagi operowaliśmy głównie średnimi wartościami różnych wielkości stochastycznych, nie interesując się ich przebiegiem czasowym. Jest jednak rzeczą oczywistą, że zmiany takie występują, a ich wielkość może mieć istotne znaczenie w wielu zagadnieniach.

Rozważmy wielkość X , której wartość średnia (po zespole Gibbsa) w stanie równowagi wynosi $\langle X \rangle$. Chwilowe wartości tej wielkości różnią się na ogół od $\langle X \rangle$; mówimy, że z upływem czasu wielkość X ulega fluktuacjom. Za miarę tych fluktuacji przyjmuje się zwykle dyspersję σ_x wielkości X , którą definiuje się w sposób znany z rachunku prawdopodobieństwa

$$\sigma_x^2 = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 \quad (5/1)$$

Wielkość tę nazywa się również *średnim odchyleniem kwadratowym*. Ponieważ często bardziej miarodajna jest względna wartość dyspersji, wprowadza się pojęcie dyspersji względnej, rozumianej jako stosunek dyspersji σ_x do wartości średniej $\langle X \rangle$.

Obecnie określimy fluktuacje energii w układzie opisywanym przez rozkład kanoniczny oraz fluktuacje liczby cząstek w układzie opisywanym przez rozkład wielki kanoniczny.

Przykład 1. Fluktuacje energii. Bezpośrednie wykorzystanie wzoru (5/1) prowadzi do następującego wyniku:

$$\sigma_E^2 = \frac{1}{Z} \sum_Q E^2(Q) e^{-\beta E(Q)} - \left(\frac{1}{Z} \sum_Q E(Q) e^{-\beta E(Q)} \right)^2$$

Łatwo sprawdzić, że wyrażenie stojące po prawej stronie równania jest równe drugiej pochodnej $\ln Z$ względem β

$$\sigma_E^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = - \frac{\partial U}{\partial \beta} \quad (5/2)$$

Zastępując pochodną względem β przez pochodną względem T , (przy $\beta = 1/kT$), otrzymuje się w końcu

$$\sigma_E^2 = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T} = kT^2 C_v \quad (5/3)$$

przy czym C_v – pojemność cieplna układu przy jego ustalonej objętości.

Zarówno energia wewnętrzna U , jak pojemność cieplna C_v są wielkościami ekstensywnymi, proporcjonalnymi w przybliżeniu do liczby cząstek w układzie. Wobec tego względne fluktuacje energii układu są odwrotnie proporcjonalne do pierwiastka kwadratowego liczby cząstek N w układzie

$$\frac{\sigma_E}{U} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (5/4)$$

Ze względu na to, że rozważane układy zawierają zwykle bardzo dużą liczbę cząstek (rzędu 10^{23}), wyrażenie σ_E/U jest bardzo małe. Zatem energia wewnętrzna układu znajdującego się w kontakcie cieplnym z otoczeniem o temperaturze T jest – praktycznie biorąc – stała i równa swej wartości równowagowej. Z wyniku tego korzystaliśmy już przy wprowadzaniu pojęcia entropii w układach o rozkładach kanonicznym i wielkim kanonicznym.

Przykład 2. Fluktuacje liczby cząstek. Analogicznie, jak w poprzednim przykładzie, oblicza się fluktuacje liczby cząstek w układzie o rozkładzie wielkim kanonicznym. W wyniku prostych przekształceń dochodzimy do wzoru

$$\sigma_N^2 = \frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu^2} = \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \quad (5/5)$$

Wszystkie pochodne liczone są przy stałej wartości β .

Wzór (5/5) zastosujemy teraz do układu złożonego z jednakowych fermionów lub bozonów. W miejsce średniej wartości $\langle N \rangle$ należy teraz wstawić funkcję określającą rozkład Fermiego-Diraca lub Bosego-Einsteina. Obliczenie pochodnej tych rozkładów nie sprawia trudności, a wynik końcowy brzmi:

$$\begin{aligned} \sigma_{N_i}^2 &= \langle N_i \rangle (1 - \langle N_i \rangle) & \text{dla fermionów} \\ \sigma_{N_i}^2 &= \langle N_i \rangle (1 + \langle N_i \rangle) & \text{dla bozonów} \end{aligned} \quad (5/6)$$

Fluktuacje względne są więc następujące:

$$\frac{\sigma_{N_i}}{\langle N_i \rangle} = \left(\frac{1 \pm \langle N_i \rangle}{\langle N_i \rangle} \right)^{1/2} \quad (5/7)$$

Przy dostatecznie małych wartościach średnich liczb obsadzeń średnie fluktuacje mogą być bardzo duże. W przypadku bozonów zawsze przekraczają 100%. Jest to dość istotna różnica w porównaniu z gazem klasycznym.

5.2 ZJAWISKA TRANSPORTU

Ogólna fizyka statystyczna umożliwia jedynie podanie zasadniczego sformułowania problemu transportu oraz podstawowych metod określania poszczególnych parametrów, charakteryzujących procesy transportu. Szczegółowy sposób postępowania jest w każdym konkretnym przypadku inny i przytacza się go przy omawianiu poszczególnych grup ciał stałych.

Aczkolwiek przewodnictwo jonowe odgrywa w wielu przypadkach zasadniczą rolę, ograniczymy jednak nasze rozważania tylko do transportu elektronów, jako podstawowego w fizyce półprzewodników i metali. Przez

transport rozumiemy tu ukierunkowany ruch elektronów pod wpływem czynników zewnętrznych. Ukierunkowanie ruchu oznacza, iż średnia prędkość elektronu jest różna od zera, układ elektronowy nie jest więc w stanie równowagi w rozumieniu rozważań rozdz. 4. W stanie równowagi wszystkie kierunki prędkości są jednakowo prawdopodobne, a średnia prędkość jako wektor jest równa zeru. Rozkład elektronów względem energii jest określony przez funkcję Fermiego, którą będziemy teraz oznaczać przez f_0 . Można ją uważać za funkcję prędkości elektronu, z tym zastrzeżeniem, że zależność ta występuje tylko poprzez energię kinetyczną.

W obecności pól zewnętrznych następuje swoiste przegrupowanie elektronów. Zwiększa się liczba elektronów o pewnych prędkościach, zmniejsza się natomiast liczba innych. Może też nastąpić podobne przegrupowanie przestrzenne. Konieczne staje się zatem wprowadzenie nowej funkcji rozkładu, będącej odpowiednikiem funkcji Fermiego, którą dalej oznaczać będziemy przez f i nazywać *nierównowagową funkcją rozkładu*.

Sens fizyczny funkcji rozkładu f jest podobny do sensu fizycznego funkcji f_0 . Przez $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ będziemy rozumieć dalej liczbę elektronów o prędkościach zawartych w jednostkowym przedziale wokół $\mathbf{v}$ i jednocześnie znajdujących się aktualnie w jednostkowym obszarze przestrzennym wokół punktu $\mathbf{r}$. Jednostkowe przedziały, o których mowa, nie są jednoznacznie zdefiniowane i należy je rozumieć w sensie rachunku różniczkowego, jak przy definiowaniu gęstości. Z powodów, które staną się zrozumiałe przy omawianiu struktury pasmowej ciał stałych, za argumenty funkcji rozkładu będziemy uważać nie $\mathbf{r}$ i $\mathbf{v}$, lecz $\mathbf{r}$ i wektor falowy elektronu $\mathbf{k}$. Dla elektronu swobodnego $\mathbf{v}$ i $\mathbf{k}$ są proporcjonalne do siebie, $\mathbf{v} = \hbar \mathbf{k} / m$; dla elektronu w kryształach związek ten wymaga pewnej modyfikacji. Od tej pory będziemy więc przyjmować, że $f = f(\mathbf{r}, \mathbf{k})$.

Zanim przejdziemy do omówienia sposobów określania funkcji f , zobaczymy, jak wykorzystuje się ją do badania procesów transportu. Jak wiadomo, każdy przepływ (prąd) opisuje się ilościowo za pomocą strumienia. Przez strumień J rozumie się ilość ładunku elektrycznego (ciepła, masy, cząstek itd.), przepływającą w jednostce czasu przez jednostkową powierzchnię, ustawioną prostopadle do prądu. W standardowym zapisie $J = dQ / S dt$. Jest to zresztą inna nazwa gęstości prądu, jeśli strumień odnosimy do przepływu ładunku elektrycznego.

Z elektrodynamiki wiadomo, że gęstość prądu wywołanego ładunkiem elementarnym e wynosi $e\mathbf{v}$, przy czym $\mathbf{v}$ oznacza prędkość tego ładunku. Sumując zatem gęstości prądu wywołanego przez poszczególne elektrony otrzymujemy następujący wzór:

$$\mathbf{J} = \sum_i e\mathbf{v}_i \quad (5/8)$$

Sumowanie w powyższym wzorze przebiega po wszystkich elektronach. Jest ono, rzecz jasna, bliżej nieokreślone i dlatego niezbędne jest zastąpienie

go przez sumowanie po stanach elektronowych, o których zakłada się, iż są znane. Ponieważ w poszczególnych stanach może się znajdować różna liczba elektronów (określona właśnie przez f), dlatego też każdy składnik sumy (5/8) należy pomnożyć przez odpowiednią funkcję rozkładu. Jeśli nie uwzględnimy spinu elektronu, to jego stan jest w pełni określony przez wektor falowy $\mathbf{k}$ i po nim też nastąpi sumowanie. Ponieważ nie ma sumowania po zmiennej $\mathbf{r}$, otrzymamy zatem w wyniku lokalną wartość gęstości prądu

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} e\mathbf{v}_{\mathbf{k}} f(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \quad (5/9)$$

Analogiczne wyrażenie można otrzymać dla innych strumieni. Widzimy stąd, że znajomość funkcji rozkładu f wystarcza do znalezienia gęstości prądu, a w konsekwencji do określenia oporu elektrycznego i innych współczynników transportu.

Powróćmy zatem do zagadnienia określenia funkcji rozkładu f przy zadanych polach zewnętrznych. Jest to problem bardzo trudny i do tej pory nie został rozwiązany na tyle ściśle, by mógł być bez trudu zastosowany do wszystkich warunków. Opracowano wprowadzić kilka metod, jednak ich złożoność matematyczna uniemożliwia ich szersze zastosowania praktyczne. Wady tej nie ma natomiast podejście zaproponowane przez Boltzmanna i Blocha (i rozwinięte przez innych fizyków), oparte na pewnym równaniu, nazywanym obecnie *równaniem Boltzmanna*. Dalsze nasze wywody będą ograniczone do tego właśnie podejścia.

Przyjmijmy, że płynący prąd ma charakter stacjonarny, tzn. że funkcja rozkładu jest stała w czasie. Zmiany zatem w rozkładzie przestrzenno-pędowym elektronów spowodowane różnymi czynnikami muszą kompensować się. Wśród tych czynników wyróżnia się zwykle trzy rodzaje. Pierwszy to przestrzenna niejednorodność niektórych parametrów fizycznych, sprawiająca, że elektrony dążą do takiego przemieszczenia, by niejednorodności te usunąć. Dla przykładu, niejednorodność koncentracji (gęstości przestrzennej) elektronów jest przyczyną dyfuzji elektronów z obszarów o większej gęstości do obszarów o mniejszej gęstości. Niejednorodność koncentracji jest ściśle związana z niejednorodnością potencjału chemicznego, którego pochodna występuje bezpośrednio w równaniu Boltzmanna. Podobne efekty występują przy niejednorodności temperatury.

Drugi rodzaj czynników wpływających na zmiany funkcji rozkładu jest związany z polem elektromagnetycznym. Pole to powoduje przyspieszanie wszystkich elektronów zgodnie ze wzorem określającym siłę Lorentza. Przyspieszanie oznacza zmianę pędu, a zatem i wektora falowego $\mathbf{k}$ elektronów i w konsekwencji ich odpowiednie przegrupowanie. Jest to czynnik w pewnym sensie komplementarny do niejednorodności przestrzennej — każdy z nich jest związany z innym argumentem funkcji rozkładu f .

Trzeci i ostatni czynnik jest najbardziej skomplikowany i wiąże się z wszelkimi procesami rozpraszania elektronów na niejednorodnościach struktury

krystalicznej. Mechanizmów rozpraszania jest wiele i nie ma jednolitej teorii rozpraszania, obejmującej wszystkie ich rodzaje. Dlatego też czynnik ten sprawia najwięcej kłopotów, a stosowane podejścia są z reguły niedokładnymi przybliżeniami.

Wymienione tutaj zjawisko fizyczne ujmijmy teraz w postać matematyczną. Stałość w czasie funkcji f oznacza znikanie jej pełnej pochodnej czasowej. Zależność f od czasu jest jedynie pośrednia, występuje poprzez $\mathbf{r}$ oraz $\mathbf{k}$. Zgodnie z regułami różniczkowania funkcji złożonych można zapisać tę pochodną w formie $\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial f}{\partial k} \frac{dk}{dt}$.

Ograniczamy się tutaj do przypadku jednowymiarowego. Uogólnienie na trzy wymiary polega na zastąpieniu pochodnych względem x oraz k przez odpowiednie gradienty, x i k zaś — przez $\mathbf{r}$ oraz $\mathbf{k}$. Pochodna położenia względem czasu to oczywiście prędkość elektronu v , pochodna zaś wektora falowego względem czasu to siła działająca na elektron, podzielona przez $\hbar$ (gdyż pęd $p = \hbar k$). Siła ta obejmuje wszystkie rodzaje sił wywieranych na elektron w kryształ, a więc zarówno siłę zewnętrzną, jak i siły powodujące rozpraszanie elektronów. Z wielu względów celowe jest wyodrębnienie sił zewnętrznych, jako dobrze znanych z warunków, w jakich pomiar się dokonuje, od bliżej nieokreślonych sił rozpraszających. Siły zderzeniowe zresztą w ogóle nie umieszczają się we wzorze określającym f , zostawia się jedynie formalny zapis w postaci pewnej pochodnej cząstkowej. Tak więc znikanie pochodnej czasowej funkcji rozkładu można wyrazić w postaci równania

$$\frac{\partial f}{\partial x} v + \frac{\partial f}{\partial k} \frac{1}{\hbar} F_{zew} - \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{zd} = 0 \quad (5/10)$$

Znak minus zapewnia swoistą równowagę procesu — jego stacjonarność. F_{zew} — składowa x siły Lorentza ($e\mathbf{E} + e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$) działającej na elektron ($\mathbf{E}$ — natężenie pola elektrycznego, $\mathbf{B}$ — indukcja pola magnetycznego, e — ładunek elektronu). Równanie (5/10) jest jednowymiarową wersją równania Boltzmanna.

Pierwszy wyraz po lewej stronie równania (5/10) zawiera pochodną przestrzenną funkcji rozkładu f . Pozostawienie tej pochodnej znacznie utrudniłoby rozwiązanie równania (5/10), dlatego są niezbędne uproszczenia. Ogólnym przybliżeniem, jakim się posługujemy na tym etapie teorii transportu, jest założenie, że zaburzona funkcja rozkładu f nie różni się w sposób istotny od funkcji równowagowej f_0 . Jeśli zatem przedstawimy f w postaci sumy f_0 i pewnego odchylenia f_1

$$f = f_0 + f_1 \quad (5/11)$$

to uważamy f_1 za dużo mniejsze od f_0 . Podobne założenie przyjmujemy w stosunku do pochodnej f względem położenia i wektora falowego (z jednym wyjątkiem, o którym będzie mowa nieco później).

Wymienione tu założenia nie są oczywiście w pełni usprawiedliwione, niemniej wnioski, które się z nich wyciąga, wskazują na ich poprawność. W obec-

ności niezbyt silnych pól zewnętrznych osiąga się w pełni zadowalającą zgodność z wynikami doświadczalnymi.

Powróćmy do pochodnej przestrzennej funkcji f . Zgodnie z przyjętymi przybliżeniami zastępujemy ją pochodną przestrzenną funkcji f_0 . Zależność f_0 od położenia może wystąpić w dwojaki sposób: poprzez temperaturę oraz potencjał chemiczny. Wobec tego można zapisać

$$\frac{\partial f}{\partial x} \approx \frac{\partial f_0}{\partial x} = \frac{\partial f_0}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial x} = - \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \left(\frac{d\mu}{dx} + (\varepsilon - \mu) \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \right) \quad (5/12)$$

przy czym ξ — wykładnik $(\varepsilon - \mu)/kT$ występujący w funkcji Fermiego.

Uzyskaliśmy więc dwa człony: pierwszy proporcjonalny do gradientu potencjału chemicznego, a pośrednio do gradientu koncentracji elektronów, oraz drugi, proporcjonalny do względnego gradientu temperatury. Wszystkie występujące w równości (5/12) wielkości można uważać za znane: potencjał chemiczny i temperatura są określone przez warunki, w jakich znajduje się próbka, energia elektronowa natomiast jest funkcją wektora falowego k i jest jedyną zmienną, która w sposób jawny podlega sumowaniu (łącznie z prędkością elektronową v , również zależną od k).

Pochodna funkcji f_0 względem wektora falowego k bezpośrednio wyraża się przez prędkość elektronu

$$\frac{\partial f_0}{\partial k} = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k} = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \hbar v \quad (5/13)$$

Jeśli pole magnetyczne nie występuje, to można użyć tego wyrażenia zamiast pochodnej funkcji f względem k w drugim członie stojącym po lewej stronie równania (5/11). Wówczas człon ten przybiera postać $(\partial f_0 / \partial \varepsilon) v e E$.

Jeśli próbka jest umieszczona w polu magnetycznym o indukcji $\mathbf{B}$, to należy konsekwentnie stosować zapis wektorowy. Gdybyśmy użyli przybliżenia, o którym mówiliśmy do tej pory, to magnetyczna część wyrażenia: $(\partial f / \partial k) F_{zew}$ byłaby równa zero. Z pochodnej $(\partial f_0 / \partial k)$ otrzymuje się bowiem prędkość v , z siły Lorentza zaś czynnik $\mathbf{v} \times \mathbf{B}$. Iloczyn $\mathbf{v} (\mathbf{v} \times \mathbf{B})$ jest tożsamościowo równy zero. Stąd wyciągamy wniosek, że w miejsce pochodnej $(\partial f / \partial k)$ należy wstawić pochodną $(\partial f_0 / \partial k)$.

Pochodnej f_1 względem k również nie można wyznaczyć, ale można ją zapisać w postaci, która dopuszcza kolejne przybliżenia. Można wyodrębnić z funkcji f_1 czynnik $(-\partial f_0 / \partial \varepsilon)$, oznaczając całą resztę przez Φ

$$\Phi = \frac{-1}{(\partial f_0 / \partial \varepsilon)} f_1 \quad (5/14)$$

Przy takim zapisie mamy do różniczkowania iloczyn dwóch funkcji. Różniczkowanie $(\partial f_0 / \partial \varepsilon)$ względem k daje w wyniku wyrażenie proporcjonalne do prędkości (podobnie, jak różniczkowanie samej funkcji f_0), która w iloczynie z magnetyczną siłą Lorentza daje zero. Pozostaje zatem już tylko pochodna

funkcji Φ . Wobec tego człon magnetyczny w równaniu Boltzmanna ma postać

$$\frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} \frac{1}{\hbar} \mathbf{e} \mathbf{v} \times \mathbf{B} \approx - \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{e}{\hbar} (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{k}} \quad (5/15)$$

Pochodną względem wektora falowego, występującą w tej równości, należy rozumieć w sensie wektorowym (jako gradient po $\mathbf{k}$). Jest ona mnożona skalarnie przez iloczyn wektorowy $\mathbf{v} \times \mathbf{B}$, co w rezultacie daje liczbę, zgodnie ze skalarnym charakterem równania Boltzmanna.

Pozostaje jeszcze do omówienia człon zderzeniowy. Aby określić liczbę elektronów o wektorze falowym $\mathbf{k}$, która w jednostce czasu przybywa (lub ubywa) w wyniku zderzeń, należy znać szczegółowo mechanizmy tych zderzeń. Każdy mechanizm należy wyrazić w postaci prawdopodobieństwa przejścia elektronu ze stanu o jednym wektorze falowym do stanu o innym wektorze falowym. Prawdopodobieństwa takie określa się na podstawie znanego z mechaniki kwantowej rachunku zaburzeń z czasem i oznacza zwykle przez $\sigma_{k_1 k_2}$.

Prawdopodobieństwa kwantowe należy pomnożyć przez odpowiednie prawdopodobieństwa statystyczne, temperaturowe. Prawdopodobieństwo, że w stanie k znajduje się elektron, wynosi f , prawdopodobieństwo zaś, iż stan ten jest nieobsadzony $(1-f)$; oczywiście f zależy od k zarówno poprzez f_0 , jak f_1 . Wobec tego całkowite prawdopodobieństwo rozproszenia ze stanu k' do stanu k

$$P_{kk'} = \sigma_{kk'} f(k') (1-f(k)) \quad (5/16)$$

Odpowiednie prawdopodobieństwo dla procesu odwrotnego

$$P_{k'k} = \sigma_{k'k} f(k) (1-f(k')) \quad (5/16')$$

Pierwszy z opisanych procesów odpowiada zwiększaniu liczby elektronów w stanie k , drugi — zmniejszaniu. Aby uzyskać pełny bilans „netto” należy odjąć od siebie te prawdopodobieństwa, a następnie wykonać sumowanie po k'

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{zd} = \sum_{k'} (P_{kk'} - P_{k'k}) = \sum_{k'} \sigma_{kk'} (f(k') - f(k)) \quad (5/17)$$

Uzyskaliśmy ten wynik przy założeniu, że prawdopodobieństwo kwantowe jakiegos procesu jest równe prawdopodobieństwu procesu przebiegającego w odwrotnym kierunku: $\sigma_{kk'} = \sigma_{k'k}$.

Jest to na ogół nieprawdziwe, jednak w odniesieniu do rozprożeń powodujących niewielkie zmiany energii (zwanych *procesami sprężystymi* lub *quasi-sprężystymi*) równość prawdopodobieństw, o których mowa, jest bardzo dobrze spełniona.

Z kolei wyrażamy funkcję rozkładu f przez $f = f_0 - \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \Phi$. Ponieważ zakładamy, że rozpraszanie elektronów odbywa się w sposób sprężysty, $\varepsilon(k) = \varepsilon(k')$ i w konsekwencji $f_0(k)$ równa się $f_0(k')$ oraz $\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}(k) = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}(k')$, w ten

sposób, po prostych przekształceniach, otrzymujemy następującą postać członu zderzeniowego:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{zd} = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \Phi(k) \sum_{k'} \sigma_{kk'} \left(1 - \frac{\Phi(k')}{\Phi(k)} \right) \quad (5/18)$$

Obliczenie sumy stojącej po prawej stronie wzoru (5/18) jest zwykle tak skomplikowane, że w praktycznych zastosowaniach są potrzebne dalsze uproszczenia. Już samo wyznaczenie prawdopodobieństw $\sigma_{kk'}$, napotyka poważne trudności, a prócz tego pod znakiem sumy znajduje się nieznana funkcja Φ , którą właśnie wyznacza się z równania Boltzmanna. Dlatego zwykle zastępuje się sumę we wzorze (5/18) przez odwrotność pewnego parametru τ zwanego *czasem relaksacji*

$$\frac{1}{\tau} = \sum_{k'} \sigma_{kk'} \left(1 - \frac{\Phi(k')}{\Phi(k)} \right) \quad (5/19)$$

Parametr ten ma rzeczywiście wymiar czasu (gdyż prawdopodobieństwa σ odnoszą się do jednostki czasu). Określenie „relaksacja” natomiast jest używane dla scharakteryzowania sił hamujących ruch elektronów podczas przepływu prądu, a więc wszelkich rozprożeń. Czas relaksacji jest to zatem rzeczywiście czas zahamowania strumienia elektronów, po usunięciu pól zewnętrznych.

Wzór (5/18) przepiszemy w postaci

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{zd} = - \frac{f_1}{\tau} = - \frac{f - f_0}{\tau} \quad (5/20)$$

Na związek ten można patrzeć, jak na równanie dla funkcji f , którego rozwiązaniem jest $f = f_0 + \text{const} \times e^{-t/\tau}$.

Widzimy więc, że z upływem czasu funkcja rozkładu f dąży wykładniczo do funkcji równowagowej f_0 . Po czasie równym czasowi relaksacji różnica między tymi rozkładami maleje e razy, co jest praktyczną miarą zaniku procesów wykładniczych.

Możemy obecnie napisać równanie Boltzmanna korzystając z omówionych poprzednio przybliżeń i wyników. Upraszczając je przez powtarzający się czynnik $(\partial f_0 / \partial \varepsilon)$, otrzymujemy

$$\left(\mathbf{e} \mathbf{E} - \nabla \mu - (\varepsilon - \mu) \frac{1}{T} \nabla T \right) \mathbf{v} + \frac{e}{\hbar} (\mathbf{B} \times \mathbf{v}) \nabla_k \Phi = \frac{1}{\tau} \Phi \quad (5/21)$$

Zamiast stosowanych uprzednio pochodnych jednowymiarowych względem x oraz k użyliśmy tu ich trójwymiarowych odpowiedników, tj. gradientów przestrzennych ∇ oraz gradientów pędowych ∇_k .

Podana tutaj postać równania Boltzmanna jest najbardziej przydatna do badania przewodnictwa w ciałach stałych. Niewiadomą w tym przypadku jest funkcja Φ . Występuje ona jako czynnik po prawej stronie równania (5/21) oraz w formie gradientu wektora falowego w członie magnetycznym po lewej stronie. W nieobecności pola magnetycznego z równania tego otrzymuje się bezpośrednio

wyrażenie określające Φ ; obecność pola magnetycznego znacznie utrudnia znalezienie Φ i dlatego też często stosuje się wtedy inne, bardzo uproszczone sposoby.

Obecnie przedyskutujemy przybliżone rozwiązania równania Boltzmann'a w kilku najprostszych przypadkach.

Przykład 1. *Transport w stałym polu elektrycznym.* Przyjmiemy teraz, że jedynym polem zewnętrznym jest stałe pole elektryczne E , którego kierunek utożsamiamy z osią $0x$, więc $E = (E, 0, 0)$. Wówczas z równania (5/21) otrzymuje się, że

$$\Phi = e\tau vE \quad (5/22)$$

przy czym przez v_x oznaczaliśmy prędkość elektronu w kierunku x . Funkcja rozkładu f ma teraz postać $f = f_0 - e\tau v_x E (\partial f_0 / \partial \epsilon)$. Różniczkowanie względem energii można zastąpić różniczkowaniem względem składowej wektora falowego w kierunku x , oznaczanej dalej przez k_x , w myśl reguły

$$\frac{d}{d\epsilon} = \frac{m}{\hbar^2 k_x} \frac{d}{dk_x} = \frac{1}{\hbar v} \frac{d}{dk_x} \quad (5/23)$$

gdyż $\epsilon = \hbar^2 k_x^2 / 2m$ oraz pęd elektronu $mv_x = \hbar k_x$; oba wzory ograniczamy do kierunku $0x$. Wobec tego

$$f = f_0 - \frac{e\tau}{\hbar} E \frac{\partial f_0}{\partial k_x}$$

Ostatni zwiążek można traktować jako dwa pierwsze wyrazy rozwinięcia funkcji f_0 w szereg Taylora względem przyrostu

$$\delta = \frac{e\tau E}{\hbar} \quad (5/24)$$

Zapisując ten fakt w bardziej jawnej postaci, otrzymujemy następujący przybliżony wzór określający funkcję rozkładu f :

$$f(k_x, k_y, k_z) \approx f_0(k_x - \delta, k_y, k_z) \quad (5/25)$$

Otrzymany wynik ma bardzo prostą interpretację. Oznacza on, że pole elektryczne przesuwają jedynie rozkład równowagowy o wartości δ w kierunku przyłożonego pola. Przesunięcie to jest proporcjonalne do wartości pola oraz do czasu relaksacji. Obie zależności są dość oczywiste: w szczególności duży czas relaksacji oznacza mało rozproszeń, dzięki czemu wpływ pola elektrycznego jest silniejszy.

Przesunięcie rozkładu równowagowego w polu elektrycznym podano na rys. 5/1. Argumentem funkcji f_0 jest tu nie energia, lecz wektor falowy. Zaznaczone są też powierzchnie stałej wartości f_0 i f . Pod wpływem pola powierzchnie te przesuwają się w kierunku $0x$ o wartość δ . Ponieważ czas relaksacji zależy w ogólności od wektora falowego (patrz definicję (5/19)), przesunięcie δ może być dla różnych elektronów różne. W praktyce różnic tych nie uwzględnia się, prócz pewnych szczególnych sytuacji, którymi nie będziemy się zajmować.

Zobaczmy jeszcze, jak można na podstawie posiadanych wiadomości określić opór elektryczny próbki. Punktem wyjścia jest wzór (5/9) określający gęstość prądu. Również i tu ograniczymy się do stałego pola elektrycznego o kierunku $0x$. Suma występująca w (5/9) oddzieli się na dwie sumy:

$$J = e \sum_k v_k f_0(k) - e \sum_k v_k \frac{e\tau E}{\hbar} \frac{\partial f_0}{\partial k_x} \quad (5/26)$$

Pierwsza z tych sum znika, gdyż f_0 jest parzystą funkcją wektora falowego, v_k natomiast nieparzystą. Poszczególne jej wyrazy znoszą się więc parami. Druga suma natomiast może być

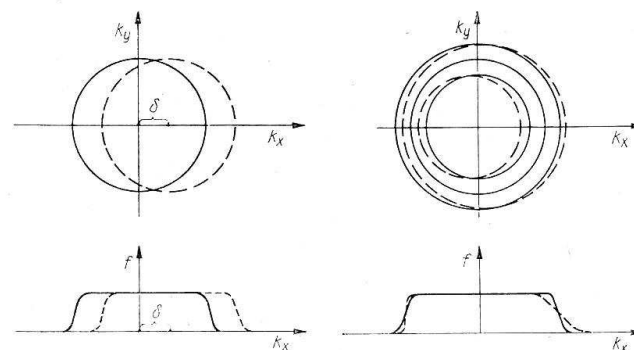
przepisana w następujący sposób:

$$J = \left(\frac{e^2}{\hbar} (-1) \sum_k \tau v_k^2 \frac{\partial f_0}{\partial k_x} \right) E \quad (5/27)$$

W ten sposób otrzymaliśmy proporcjonalność gęstości prądu do natężenia pola elektrycznego. Współczynnik proporcjonalności, czyli wyrażenie w nawiasie to, w myśl definicji, przewodność właściwa próbki σ :

$$\sigma = \frac{e^2}{\hbar} \sum_k \tau v_k^2 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial k_x} \right) \quad (5/28)$$

Sposób obliczenia sumy występującej w ostatnim wzorze podamy przy omawianiu przewodnictwa metali i półprzewodników. Zauważmy jedynie, że przewodność właściwa jest proporcjonalna do czasu relaksacji, a zatem opór właściwy jest odwrotnie proporcjonalny do τ . Czas relaksacji jest więc swoistą miarą oporu próbki.



5/1 Przesunięcie kuli Fermiego pod wpływem pola elektrycznego, skierowanego wzdłuż osi $0x$. Poniżej odpowiednie przesunięcie krzywej rozkładu. Wszystkie punkty ulegają przesunięciu o tę samą wartość

5/2 Zmiana obsadzenia i deformacja krzywej rozkładu pod wpływem gradientu temperatury, skierowanego wzdłuż osi $0x$. Punkty odpowiadające energii większej niż energia Fermiego ulegają przesunięciu w prawo, punkty zaś odpowiadające energii mniejszej niż energia Fermiego — w lewo

Przykład 2. *Transport w polu temperatury.* W tym przypadku jedynym polem zewnętrznym będzie gradient temperatury, którego kierunek nazwiemy znowu kierunkiem $0x$. Z równania (5/21) znajdujemy

$$\Phi = -\tau(\epsilon - \mu) \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} v_x \quad (5/29)$$

Zależność od wektora falowego jest teraz bardziej skomplikowana; przejawia się ona poprzez energię ϵ oraz prędkość v_x . Jeśli ograniczymy się tylko do elektronów swobodnych, to

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \text{ oraz } v = \frac{\hbar k}{m}$$

Wektor falowy odpowiadający potencjałowi chemicznemu oznaczmy k_0 , mamy więc $\mu = \hbar^2 k_0^2 / 2m$. Energie elektronów przewodnictwa w metalu (tzn. tych, które efektywnie uczestniczą w procesach transportu) są zbliżone do potencjału chemicznego, należy więc przybliżyć różnicę $\epsilon - \mu$ przez odpowiednią różniczkę $\epsilon - \mu = \frac{\hbar^2 k_0^2}{m} (k - k_0)$.

Wyrażenie dla funkcji rozkładu f przybiera teraz postać następującą:

$$f(\mathbf{k}) \approx f_0(\mathbf{k}) + \tau \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \frac{\hbar}{m} k_0^2 (k - k_0) \hbar v_x \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}$$

Z kolei pochodną f_0 względem energii wyrażamy przez pochodną względem wektora falowego k_x , identycznie jak w przykładzie 1. W ten sposób

$$f(\mathbf{k}) \approx f_0(\mathbf{k}) - \delta \frac{\partial f_0}{\partial k_x} \approx f_0(k_x - \delta, k_y, k_z) \quad (5/30)$$

przy czym

$$\delta = -\frac{\tau \hbar}{m} k_0^2 (k - k_0) \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \quad (5/31)$$

oznacza znowu przesunięcie rozkładu równowagowego, wywołane istnieniem gradientu temperatury. Znak i wartość tego przesunięcia zależą od pola temperatury, a także od energii elektronu ϵ . Jeśli energia ta jest mniejsza od potencjału chemicznego, to $k < k_0$ i wówczas znak przesunięcia pokrywa się ze znakiem gradientu temperatury. Elektrony o energiach większych od μ zachowują się odwrotnie (rys. 5/2).

Wyniki otrzymane tutaj są bezpośrednio wykorzystywane przy opisie zjawisk termoelektrycznych, czyli zjawisk towarzyszących przepływowi prądu w obwodach, w których istnieje gradient temperatury.

5.3 DYFUZJA

Niezwykle rozpowszechnionym procesem transportu jest dyfuzja, występująca we wszystkich stanach skupienia. Pojawia się samorzutnie wszędzie tam, gdzie występują przestrzenne różnice koncentracji cząstek określonego rodzaju. Liczne przykłady dyfuzji w gazach i cieczach są znane z życia codziennego. Mniej widoczna, ale nie mniej ważna jest dyfuzja zachodząca w ciałach stałych. Dyfuzji ulegają zarówno atomy (lub jony), jak i elektrony. Z dyfuzją atomów spotykamy się np. w kryształach zawierających defekty strukturalne: atomy domieszkowe, luki, atomy międzywęzłowe itp. Jeśli defekty takie nie są rozmieszczone jednorodnie, to pojawia się ukierunkowany strumień dyfuzyjny, dający się zaobserwować eksperymentalnie. Z kolei dyfuzja elektronowa odgrywa szczególną rolę w elektronicznych przyrządach półprzewodnikowych zawierających złącza mającą decydujący niekiedy wpływ na ich działanie.

Cechą wspólną wszystkich rodzajów dyfuzji jest proporcjonalność strumienia dyfuzyjnego J do gradientu koncentracji ∇n cząstek ulegających dyfuzji. Zapisuje się to w postaci prawa, zwanego pierwszym *prawem Ficka*

$$J = -D \nabla n \quad (5/32)$$

przy czym współczynnik proporcjonalności D nosi nazwę *współczynnika* (lub stałej) *dyfuzji*. Znak „minus” podkreśla fakt, iż strumień dyfuzyjny płynie zawsze w stronę obszaru o mniejszej koncentracji. Wzór (5/32) jest analogiczny do prawa Ohma, zapisanego w postaci: $J_e = -\sigma \nabla \varphi$, gdzie φ oznacza

potencjał elektryczny. Rolę potencjału φ spełnia tu koncentracja n . Ponieważ gradient koncentracji jest proporcjonalny do gradientu potencjału chemicznego, analogia ta jest dość głęboka.

Wartości współczynnika dyfuzji dla elektronów zawierają się w bardzo szerokich granicach i dość silnie zależą od temperatury. Dla miedzi jest ona rzędu $10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$, podczas gdy dla aluminium rzędu $10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$; obie wartości odnoszą się do temperatury T wynoszącej 1000 K. Współczynnik D jest uzależniony od wielu szczegółów wewnętrznej struktury materiału i stąd biorą się tak duże różnice.

Teoria odnosząca się do procesu dyfuzji polega zasadniczo na obliczaniu współczynnika D i znalezieniu jego związków z innymi wielkościami. Do tego celu można bezpośrednio korzystać z rozważań poprzedniego punktu, umożliwiających wyznaczenie strumienia J na podstawie funkcji rozkładu f . Za funkcję równowagową f_0 przyjmuje się zwykle rozkład Boltzmanna

$$f_0 = \frac{n}{(2\pi m k T)^{3/2}} e^{-E/kT}$$

w którym koncentrację n traktuje się jako funkcję położenia, przy czym $n = n(\mathbf{r})$. Ostatnia zależność klóci się nieco z założeniem stanu równowagi, niemniej jednak w rzeczywistych układach zmiany n wraz ze zmianą położenia są na tyle małe, że lokalnie warunek ten jest spełniony. Średnia droga swobodna elektronu (jonu) jest zwykle na tyle mała (np. rzędu 10^{-8} m), że na takim odcinku zmiany koncentracji dyfundujących cząstek są pomijalne.

Zmiana funkcji rozkładu wywołana gradientem koncentracji jest w przybliżeniu

$$f_1 = -\tau v \nabla f_0 = -\tau f_0 \left(v \cdot \frac{\nabla n}{n} \right) \quad (5/33)$$

Jeśli teraz kierunek gradientu koncentracji przyjmiemy za oś $0x$, to strumień dyfuzyjny w tym kierunku można przedstawić w postaci

$$J = - \sum v_x^2 \tau f_0 \frac{1}{n} \frac{dn}{dx}$$

w związku z czym współczynnik dyfuzji

$$D = - \sum v_x^2 \tau f_0 \frac{1}{n} \quad (5/34)$$

Sumowanie w powyższych wyrażeniach przebiega po wszystkich możliwych wartościach prędkości. Jest to suma potrójna, którą oblicza się przy użyciu odpowiedniej gęstości stanów, wprowadzonej w rozdz. 4.

Sposób obliczania sumy typu (5/34) przedstawiono w rozdz. 11 w punkcie poświęconym przewodnictwu elektrycznemu metali. Powtarzając podobne rozumowanie można wykazać, że

$$D = \frac{kT\tau}{m} \quad (5/35)$$

Prócz tego, jak to zobaczymy w rozdz. 11, przewodnictwo metalu σ może być w przybliżeniu przyrównane do wyrażenia $\sigma = ne^2\tau/m$. Istnieje zatem prosta relacja między współczynnikiem dyfuzji D a przewodnictwem elektrycznym σ , związanym z dyfundującymi nośnikami prądu

$$\frac{D}{\sigma} = \frac{kT}{ne^2} \quad (5/36)$$

Zależność tę zwykle wyraża się przez tzw. *ruchliwość nośników prądu* μ , zdefiniowaną jako przewodnictwo σ przypadające na jednostkowy ładunek

$$\mu = \frac{\sigma}{ne} \quad (5/37)$$

Jest to zarazem średnia prędkość nabywana przez nośniki w jednostkowym polu elektrycznym, jak to od razu wynika ze wzoru (5/24). Zależność (5/36) można zatem zapisać w postaci

$$\frac{D}{\mu} = \frac{kT}{e} \quad (5/38)$$

Ostatnia równość nosi nazwę *formuły Einsteina*.

Wzór (5/38) umożliwia wyrażenie ruchliwości nośników prądu przez ich współczynnik dyfuzji, którego pomiar jest stosunkowo prosty. Jest to jedna z metod doświadczalnego określania ruchliwości. Charakterystyczną cechą zależności D od μ jest proporcjonalność ilorazu D/μ do temperatury. Dane doświadczalne doskonale potwierdzają tę zależność.

Formułę Einsteina można wyprowadzić jeszcze w inny sposób. Prąd elektryczny wywołany dyfuzją cząstek naładowanych można całkowicie zredukować przez przyłożenie odpowiedniego pola elektrycznego, działającego w przeciwnym kierunku. Doprowadzone z zewnątrz napięcie oznaczmy przez U , ładunek elektryczny zaś cząstki — nośnika prądu — przez q . Koncentrację nośników opisuje rozkład Boltzmanna $n = n_0 e^{-qU/kT}$. Dyfuzyjny strumień ładunku elektronowego wynosi

$$J_a = -qD\nabla n = \frac{nq^2D}{kT} \cdot \nabla U \quad (5/39)$$

strumień wywołany przez pole zewnętrzne ma wartość

$$J'_a = -qn\mu\nabla U \quad (5/40)$$

W warunkach pełnej kompensacji (prąd wypadkowy jest równy zeru), $J_a = J'_a$, skąd od razu otrzymujemy wzór (5/38).

5.4 PRZEJŚCIA FAZOWE

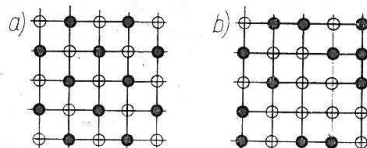
Jak już wspominaliśmy, przejścia fazowe stanowią obszerną dziedzinę fizyki, bardzo dynamicznie rozwijającą się w ostatnich czasach. Na ich znaczenie składa się wiele czynników. Zmianie fazy towarzyszy bowiem skokowa zmiana

na wielu wielkości fizycznych, a często nawet istotna zmiana właściwości fizycznych układu, jak np. zmiana stanu skupienia, zanik oporu elektrycznego, pojawienie się spontanicznej magnetyzacji i wiele innych. Tak wielkie zmiany wielkości makroskopowych są możliwe dzięki temu, że o przejściu fazowym decydują zjawiska złożone, w których uczestniczą wszystkie składniki układu (atomy, jony, cząsteczki). Z tego też powodu teoria przejść fazowych uwzględnia oddziaływania między cząstkami stanowiącymi układ, co wprowadza zasadnicze komplikacje, z którymi często nie potrafimy się uporać. Jednakże stanowi to o atrakcyjności problematyki związanej z przejściami fazowymi, a także ze zjawiskami krytycznymi, blisko spokrewnionymi z przemianami fazowymi.

Wyróżnia się przejścia fazowe pierwszego i drugiego rodzaju. Pierwsze z nich to znane z codziennego doświadczenia zmiany stanu skupienia: topnienie, parowanie, sublimacja. Nie włącza się ich na ogół do fizyki ciała stałego i nie będziemy się nimi zajmować. Przejścia drugiego rodzaju natomiast to skokowe zmiany różnych cech ciał stałych, przebiegające bez zmiany stanu skupienia. Są to różne przemiany struktury krystalicznej, struktury magnetycznej, elektrycznej itp. Nie towarzyszy im zmiana objętości próbki, ani wydzielanie ciepła, z reguły jednak skokowo zmienia się ciepło właściwe, które jest jedną z wielkości najbardziej reagujących na przemiany fazowe. Z matematycznego punktu widzenia ciepło właściwe jest równe (z dokładnością do czynnika $1/T$) pochodnej entropii względem temperatury, a więc drugiej pochodnej energii swobodnej względem T . Stąd nazwa *przejścia drugiego rodzaju*, gdyż dopiero drugie pochodne odpowiednich funkcji termodynamicznych są nieciągłe.

Głębsza analiza przejść fazowych wymaga dość szczegółowej wiedzy z zakresu mechanizmów odpowiedzialnych za te przejścia. Jest ona potrzebna już na samym początku do zdefiniowania odpowiednich faz. Dlatego też omawia się je razem z innymi właściwościami określonej grupy ciał stałych. Będzie o nich mowa w rozdziałach poświęconych magnetykom, ferroelektrykom lub nadprzewodnikom. Najprościej można opisać — w bardzo ogólny zresztą sposób — zmiany strukturalne w stopach. Podamy teraz właśnie zarys takiej teorii w odniesieniu do stopu dwuskładnikowego, złożonego z dwóch rodzajów atomów: typu A i typu B . Przejście fazowe polegać będzie na zmianie struktury nieuporządkowanej na uporządkowaną (lub odwrotnie).

Przyjmijmy, że liczba atomów A jest równa liczbie atomów B ; tę wspólną liczbę oznaczmy przez N . Liczba wszystkich węzłów sieci krystalicznej, dostępnych dla atomów obu rodzajów, równa się więc $2N$. Stop taki może wykazywać różny stopień uporządkowania. W wysokich temperaturach rozmieszczenie atomów jest zupełnie przypadkowe, w miarę zaś obniżania temperatury wzrasta stopień uporządkowania, aż do pełnego uporządkowania. W rzeczywistych stopach zachodzi znacznie szerszy zakres zachowań wraz ze zmianą temperatury, niemniej istota zjawisk jest we wszystkich przypadkach podobna.



5/3
Stop uporządkowany (a) i nieuporządkowany (b). Kółka jasne oznaczają atomy typu A, kółka zaciemnione — atomy typu B

W stanie uporządkowanym atomy A zajmują jedną podsieć, atomy B — drugą (rys. 5/3). W stanie nieuporządkowanym część atomów obu typów przebywa na przeciwnej podsieci. Dla określenia stopnia uporządkowania wprowadza się pewne parametry, zwykle dwa, z których jeden określa tzw. *uporządkowanie dalekiego zasięgu* l , drugi zaś — *uporządkowanie bliskiego zasięgu* s . Parametr l można zdefiniować jako procent atomów A znajdujących się aktualnie na „swojej” podsieci. Stanowi pełnego uporządkowania odpowiadałaby wartość $l = 1$, pełnego nieuporządkowania zaś — wartość $l = 1/2$. Praktyka uczy, że dogodniej jest mieć do czynienia z parametrami zmieniającymi się w zakresie od 0 do 1 (tak jak prawdopodobieństwo), wobec czego wspomniany wyżej procent przyrównamy nie do l , lecz do $(1+l)/2$. Liczba N_A atomów A znajdujących się na podsieci A wynosi teraz

$$N_A = N \frac{1+l}{2} \quad (5/41)$$

Podobny związek jest prawdziwy również dla atomów B .

Z kolei parametr uporządkowania bliskiego zasięgu można zdefiniować za pomocą średniej liczby par atomów AB różnego rodzaju, jaka znajduje się w najbliższym otoczeniu dowolnie wybranego atomu A . Mówi on o istnieniu grup atomów, które są uporządkowane względem siebie, lecz między grupami nie ma wyraźnych powiązań. Uporządkowanie bliskiego zasięgu może istnieć również wtedy, kiedy uporządkowanie dalekiego zasięgu w ogóle nie występuje. Oczywiście uporządkowanie dalekiego zasięgu implikuje istnienie uporządkowania bliskiego zasięgu. Parametru s nie będziemy wykorzystywać, dlatego też nie będziemy podawać jego definicji matematycznej.

Parametr uporządkowania l (podobnie jak parametr s) jest funkcją temperatury, której znalezienie jest jednym z głównych zadań teorii przejścia fazowego. Jest to jednocześnie podstawowy parametr wskazujący na obecność takiego przejścia. Należy zatem znaleźć odpowiednie równanie, zawierające parametr l , a następnie jego rozwiązanie. Postać tego równania wynika bezpośrednio z zasady minimum energii swobodnej F układu, jak to wykazaliśmy w rozdz. 4. Przypomnijmy, że energia swobodna jest różnicą energii wewnętrznej U układu oraz jego entropii S pomnożonej przez temperaturę T . W danej temperaturze ustala się taki stan makroskopowy, że różnica ta ma najmniejszą wartość. Jest to wyraz swoistego „kompromisu” między energią układu a jego entropią (pomnożoną przez T), które wykazują przeciwstawne tendencje.

Określimy najpierw energię U stopu. Jest rzeczą niemożliwą wykonanie takiego zadania na podstawie pierwszych zasad, tj. opierając się na najbardziej podstawowych oddziaływaniach, uzupełnionych równaniem Schrödingera itp. Dlatego też uciekamy się do różnych fenomenologicznych metod, w których prawdziwe oddziaływania zastępuje się przez pewną, niewielką liczbę parametrów, których wartości wyznacza się następnie doświadczalnie. Wprowadzimy trzy parametry energetyczne, określające energie oddziaływania dwóch atomów sąsiadujących ze sobą; zakładamy, że atomy nie będące najbliższymi sąsiadami nie oddziałują ze sobą. Energię oddziaływania między sąsiednimi atomami A nazwiemy U_{AA} , między sąsiednimi atomami typu B — U_{BB} , wreszcie energię oddziaływania dwóch różnych atomów oznaczmy przez U_{AB} . Ponadto przez N_{AA} oznaczmy liczbę par typu AA i analogicznie liczbę par typu BB oraz AB . Przy tych oznaczeniach całkowita energia wewnętrzna stopu

$$U = N_{AA} U_{AA} + N_{BB} U_{BB} + N_{AB} U_{AB} \quad (5/42)$$

Oczywiście energia ta nie jest bliżej określona.

Liczbę par N_{AA} atomów typu A oblicza się w następujący sposób. Weźmy pod uwagę jeden atom A , znajdujący się w podsieci A . Atomów takich jest N_A , przy czym $N_A = N(1+l)/2$. Prawdopodobieństwo tego, że na sąsiednim węźle rozważanego atomu również znajduje się atom A , jest równe $(1+l)/2$ — atom taki jest usytuowany nie na „swojej” podsieci. Jeśli przez z oznaczmy się liczbę wszystkich węzłów sąsiednich, to wśród najbliższych sąsiadów znajduje się $z(1+l)/2$ atomów A . Mnożąc tę liczbę przez N_A otrzymamy liczbę wszystkich par AA

$$N_{AA} = \frac{z}{2} (1+l) (1+l) N \quad (5/43)$$

Ze względu na równoważność między atomami obu typów $N_{BB} = N_{AA}$.

W analogiczny sposób można określić liczbę par mieszanych

$$N_{AB} = \frac{z}{2} ((1+l)^2 + (1-l)^2) N \quad (5/44)$$

Dwa składniki we wzorze (5/44) pojawiają się wskutek uwzględnienia par mieszanych w dwojaki sposób: AB oraz BA .

Ostatecznie energię wewnętrzną rozważanego stopu można przedstawić w następującej postaci:

$$U = U_0 + \frac{z}{2} N l^2 \Delta U \quad (5/45)$$

przy czym wprowadziliśmy oznaczenia

$$U_0 = \frac{z}{2} N (2U_{AB} + U_{AA} + U_{BB}) \quad (5/45')$$

$$\Delta U = 2U_{AB} - U_{AA} - U_{BB} \quad (5/45'')$$

Jest ona kwadratową funkcją parametru uporządkowania l . O tym, czy jest

to funkcja rosnąca, czy malejąca, decyduje znak różnicy ΔU . Jeśli ΔU jest ujemne, to minimalna wartość energii wewnętrznej jest osiągana dla $l = 1$, a więc w stanie pełnego uporządkowania. Przy ΔU dodatnim minimum U przypada przy $l = 0$, czyli dla stopu nieuporządkowanego. W temperaturze zera bezwzględnej znak ΔU jest decydującym kryterium mówiącym o tym, która z dwóch wymienionych możliwości zostanie zrealizowana.

W temperaturach wyższych od zera nieodzowne jest uwzględnienie entropii układu. Entropię określa się na bazie prostej kombinatoryki. Jeśli w podsięci o N węzłach znajduje się N_A atomów (typu A), to można je rozłożyć na $\binom{N}{N_A}$ sposobów. Zatem entropia

$$S = k \ln \binom{N}{N_A} = \text{const} - \frac{N}{2} k ((1+l) \ln(1+l) + (1-l) \ln(1-l)) \quad (5/46)$$

Zastosowaliśmy tutaj dwukrotnie wzór Stirlinga na logarytm z silni (patrz p. 4.2). Wyrazy nie zawierające parametru l zebrane są w członie const; jego jawna postać nie jest nam potrzebna. Pozostałe wyrazy zawierają l , tworząc funkcję monotonicznie malejącą ze wzrostem l : od 0 (dla $l = 0$) do wartości $(-Nk \ln 2)$ (dla $l = 1$).

Energia swobodna układu F jest następującą funkcją parametru l :

$$F = \text{const} + \frac{z}{2} N \Delta U l^2 + \frac{N}{2} k T ((1+l) \ln(1+l) + (1-l) \ln(1-l)) \quad (5/47)$$

Przy ustalonej temperaturze T stabilna będzie konfiguracja makroskopowa (reprezentowana przez l), dla której F osiąga minimum ze względu na l . Oznacza to, że

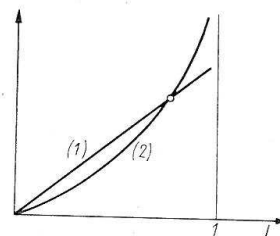
$$\frac{dF}{dl} = 0 = zN \cdot \Delta U l + \frac{1}{2} k T N \ln \frac{1+l}{1-l} \quad (5/48)$$

Z równania tego można obliczyć stopień uporządkowania l , odpowiadający stabilnej konfiguracji układu. Jest to możliwe tylko przy użyciu maszyny cyfrowej. Kilka interesujących wniosków można jednak wyciągnąć bez uciekania się do obliczeń numerycznych. Przede wszystkim widzimy, że drugi składnik po prawej stronie równania (5/48) jest zawsze dodatni. Warunkiem zatem koniecznym istnienia niezerowych rozwiązań względem l jest, by pierwszy składnik był ujemny, co jest równoznaczne z warunkiem:

$$\Delta U < 0 \quad \text{lub} \quad U_{AB} < \frac{1}{2} (U_{AA} + U_{BB}) \quad (5/49)$$

Oddziaływanie różnych atomów musi być więc słabsze od średniej arytmetycznej oddziaływań między jednakowymi atomami.

Przybliżone rozwiązanie równania (5/48) można znaleźć w sposób graficzny. W tym celu wykreśla się oddzielnie oba składniki (liniowy i logaryt-



5/4
Graficzne rozwiązanie równania (5/48). Prosta 1 reprezentuje liniową część równania, krzywa 2 — jego część logarytmiczną

miczny) i znajduje ich punkt przecięcia, jak to pokazano na rys. 5/4. Na wspólnej osi poziomej są odłożone wartości l . Przy odpowiednio niskich temperaturach krzywa logarytmiczna przecina linię prostą w pobliżu $l = 1$. Im wyższa temperatura, tym bardziej punkt przecięcia przesuwają się w lewo. Począwszy od pewnej temperatury T_{kr} w ogóle nie ma przecięcia dla $l \neq 0$. W ten sposób można znaleźć krzywą zależności l od T .

Aby określić temperaturę krytyczną postępuje się w następujący sposób. Tuż poniżej tej temperatury parametr l jest już na tyle mały, że można rozwinąć w szereg logarytm ze wzoru (5/48), zachowując tylko liniową część rozwinięcia. Po uproszczeniu przez l i przyrównaniu T do T_{kr} otrzymuje się $z \cdot \Delta U + k T_{kr} = 0$, czyli

$$T_{kr} = - \frac{z \Delta U}{k} \quad (5/50)$$

Z tego wzoru korzysta się zwykle w ten sposób, że traktuje się T_{kr} jako znane z doświadczenia i na tej podstawie oblicza się ΔU . Temperatura krytyczna jest więc bezpośrednią miarą tego parametru energetycznego, który wprowadziliśmy w trakcie rozważań nad energią wewnętrzną stopu.

Pokażemy jeszcze jeden interesujący aspekt przejścia fazowego, tj. skok pojemności cieplnej przy przechodzeniu przez temperaturę krytyczną. Pojemność cieplną przy stałej objętości (przy przemianach fazowych drugiego rodzaju objętość nie zmienia się) oblicza się przez różniczkowanie energii wewnętrznej względem temperatury. Do tego celu korzystamy ze wzoru (5/45). Jedyną wielkością zależną od temperatury jest kwadrat parametru uporządkowania. Ponieważ interesuje nas mały obszar temperatur wokół T_{kr} , w którym l jest małe, można znowu posłużyć się rozwinięciem logarytmu w szereg. Należy teraz zachować również następny wyraz rozwinięcia. Tak więc napiszemy

$$\ln \frac{1+l}{1-l} \approx 2l + \frac{2}{3} l^3$$

Równanie (5/48) będzie miało obecnie postać

$$z \Delta U + k T + \frac{1}{3} k T l^2 = 0 \quad (5/51)$$

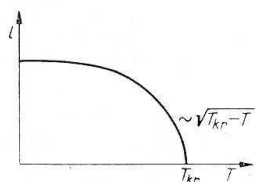
skąd bezpośrednio obliczamy l^2

$$l^2 = -3 - 3z \Delta U \frac{1}{kT} = 3 \left(\frac{T_{kr}}{T} - 1 \right) \quad (5/51')$$

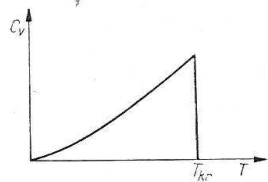
Otrzymaliśmy ciekawy rezultat: w pobliżu temperatury krytycznej parametr uporządkowania wykazuje paraboliczną zależność od T

$$l \sim \sqrt{T_{kr} - T} \quad (5/52)$$

Powyżej T_{kr} parametr ten jest tożsamościowo równy zeru. Zatem dla $T = T_{kr}$ obserwujemy nieciągłość pochodnej l względem T (rys. 5/5), co bezpośrednio ma wpływ na pojemność cieplną C_v .



5/5 Zależność parametru uporządkowania dalekiego zasięgu l od temperatury



5/6 Wykres zależności od uporządkowania części ciepła właściwego stopu w funkcji temperatury. Widoczna jest charakterystyczna nieciągłość C_v w temperaturze T_{kr}

Wstawiając równość (5/51') do wzoru (5/45) oraz różniczkując względem T otrzymujemy

$$C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{3Nk}{2} \left(\frac{T_{kr}}{T} \right)^2 \quad (5/53)$$

Powyżej T_{kr} energia wewnętrzna U jest stała, a zatem C_v jest w tym zakresie tożsamościowo równe zeru. Wynika stąd, że pojemność cieplna rozważanego stopu jest nieciągła (rys. 5/6), a skok pojemności dla $T = T_{kr}$ wynosi

$$C_v = \frac{3}{2} Nk \quad (5/54)$$

Istnienie skoku pojemności cieplnej jest bardzo charakterystyczne dla wielu przemian fazowych, nieraz bardzo różniących się charakterem (magnetyki, ferroelektryki).

5.5 TERMODYNAMICZNY OPIS PRZEJŚĆ FAZOWYCH

Analiza teoretyczna przemian fazowych jest na ogół bardzo trudna, szczególnie na gruncie fizyki statystycznej. W związku z tym często zachodzi konieczność stosowania znacznie prostszych sposobów opisu tych zjawisk, opartych na pewnej liczbie parametrów (zwanych fenomenologicznymi), które pośrednio

wyznacza się eksperymentalnie. Opis taki jest typowy dla termodynamiki; dzięki swej prostocie jest on bardzo praktyczny i poglądowy.

W każdym przypadku przejścia fazowego można wyróżnić pewien parametr (nazwijmy go X), który podczas przejścia ulega istotnym zmianom. Jest on zatem funkcją temperatury, co stwierdzamy zapisem: $X = X(T)$. Zwykle parametr ten odzwierciedla pewien rodzaj uporządkowania rozważanego układu. W przypadku stopu może nim być parametr l . Magnetyczne przejścia fazowe charakteryzuje magnetyzacja spontaniczna M_s ; analogiczne przejścia fazowe w ferroelektrykach związane są z polaryzacją spontaniczną P_s . W dwóch ostatnich przypadkach parametr X ma charakter wektorowy. Powyżej temperatury krytycznej T_{kr} parametr uporządkowania dalekiego zasięgu jest równy zeru, poniżej T_{kr} natomiast przybiera wartości różne od zera. W samej temperaturze T_{kr} parametr X może być ciągłą funkcją T lub też skokową. W związku z tym wyróżnia się odpowiednio przejścia fazowe drugiego i pierwszego rodzaju.

Punktem wyjścia opisu termodynamicznego jest znalezienie odpowiedniego wzoru określającego energię swobodną F lub inny potencjał termodynamiczny, zależnie od konkretnej sytuacji. Oczywiście, F jest funkcją parametru X . W najprostszej wersji przyjmuje się, iż w pobliżu temperatury krytycznej energia swobodna daje się przedstawić w postaci szeregu potęgowego względem X . Założenie to nie jest poprawne w tych przypadkach, w których ciepło właściwe ma nieciągłość w temperaturze T_{kr} (niektóre układy dwuwymiarowe, magnetyki itd.). Jest ono dobrze spełnione dla ferroelektryków, nadprzewodników i ciekłych kryształów.

Szereg potęgowy określający F może zawierać jedynie parzyste potęgi X , gdyż F nie zależy od zmiany znaku parametru X (zarówno X , jak $(-X)$ odpowiadają identycznej sytuacji z punktu widzenia fizycznego). Wobec tego można napisać

$$F = F_0 + \frac{1}{2} F_2 X^2 + \frac{1}{4} F_4 X^4 + \frac{1}{6} F_6 X^6 + \dots \quad (5/55)$$

przy czym $F_0, F_2, F_4, \dots$ — na razie nieznane współczynniki rozwinięcia, o których wiadomo tylko, że są funkcjami temperatury. Rozwinięcie (5/55) ogranicza się zwykle do trzech lub czterech wyrazów, co jest wystarczające do uzyskania dość dobrych wyników.

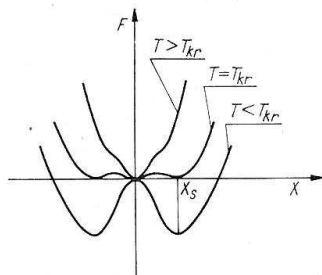
W stanie równowagi termodynamicznej F osiąga minimum, jej pochodna zatem względem X w tym stanie jest równa zeru; prowadzi to do równania

$$X(F_2 + F_4 X^2 + F_6 X^4) = 0 \quad (5/56)$$

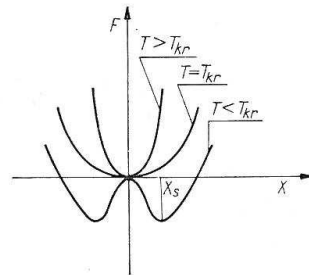
Pochodna $(-dF/dX)$ ma znaczenie pola sprzężonego z parametrem X . W magnetykach jest to indukcja B , w ferroelektrykach — natężenie pola elektrycznego E (przyjmuje się przy tym jednostkową objętość układu). Fakt ten wynika z elementarnych wzorów określających energię odpowiednich dipoli w polach zewnętrznych. Warunek (5/56) oznacza więc znikanie odpowiedniego pola zewnętrznego.

Można też traktować wzór (5/56) jako równanie dla parametru X . Jednym z rozwiązań jest zawsze $X = 0$, natomiast równanie $F_2 + F_4 X^2 + F_6 X^4 = 0$ może mieć rozwiązanie niezerowe. Zależy to od wartości parametrów F_2 , F_4 i F_6 , a więc, pośrednio, od temperatury.

Istnienie tych rozwiązań można zaobserwować na wykresie energii swobodnej F jako funkcji X . Powyżej temperatury krytycznej funkcja F ma jedno minimum (rys. 5/7), przypadające dla $X = 0$, przy czym $F(0) = F_0$. Przebieg funkcji $F(X)$ dla niższych temperatur może być dwójaki. W przemianach fazowych pierwszego rodzaju w temperaturze T_{kr} pojawiają się trzy minima lokalne na tej samej wysokości i ułożone symetrycznie względem punktu



5/7 Zależność energii swobodnej F od parametru X dla różnych temperatur dla układów wykazujących przejścia fazowe 1-ego rodzaju

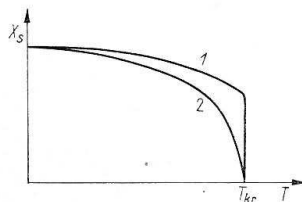


5/8 Zależność energii swobodnej od parametru X dla różnych temperatur w przypadku układów wykazujących przejścia fazowe 2-go rodzaju

$X = 0$. Położenia bocznych minimów odpowiadają pojawiającej się skokowo różnej od zera wartości parametru uporządkowania X . Będziemy go dalej nazywać *uporządkowaniem spontanicznym* i oznaczać przez X_s . Zgodnie z tym, co powiedzieliśmy powyżej, wartość energii swobodnej dla $X = X_s$ jest równa wartości współczynnika F_0 . Przy obniżeniu temperatury boczne minima przesuwają się w dół, środkowe zaś minimum zanika (rys. 5/7).

W przypadku przejść fazowych drugiego rodzaju (rys. 5/8) minima boczne pojawiają się płynnie, stopniowo odszczepiając się od minimum centralnego. Odpowiada to ciągłemu wzrostowi X_s od wartości zerowej do nasycenia.

Przebieg zmienności uporządkowania spontanicznego X_s w funkcji temperatury dla obu rodzajów przejść fazowych jest przedstawiony na rys. 5/9.



5/9 Przebieg temperaturowej zależności parametru uporządkowania spontanicznego X_s w przypadku układów wykazujących przejścia fazowe pierwszego (1) i drugiego (2) rodzaju

Zajmijmy się teraz przejściami pierwszego rodzaju. W pobliżu temperatury krytycznej $F \approx F_0$, wówczas z równań (5/55) oraz (5/56) można łatwo obliczyć X (równie X_s)

$$X_s = \sqrt{\frac{-4F_2}{F_4}} \quad (5/57)$$

Aby uzyskać zgodność z danymi doświadczalnymi, zakłada się, że współczynnik F_2 jest liniową funkcją temperatury

$$F_2 = f_2(T - T_0), \quad (T_0 \leq T_{kr}) \quad (5/58)$$

przy czym T_0 jest pewną stałą o wymiarze temperatury, f_2 zaś — stałą, większą od 0. Współczynnik F_4 ma wartość ujemną, F_6 natomiast — dodatnią. Taki wybór znaków współczynników F_4 i F_6 zapewnia właściwy kształt funkcji $F(X)$.

Skok parametru X_s w temperaturze T_{kr} wynosi

$$X_s = 4 \sqrt{\frac{f_2}{|F_4|}} (T_{kr} - T_0) \quad (5/59)$$

Powyżej temperatury krytycznej T_{kr} spontaniczne uporządkowanie X_s jest równe zero. Można otrzymać wartość parametru X różną od zera tylko w obecności pól zewnętrznych (oznaczanych dalej ogólnym symbolem Y). Z uwagi na ciągłość zachowania się układu w tym obszarze temperatur, małym wartościom Y odpowiadają małe wartości X , tak że w słabych polach można pominąć wyższe potęgi X we wszystkich rozwinięciach. Warunek równowagi ma teraz postać

$$-dF/dX = Y = -F_2 X = -f_2(T - T_0) X \quad (5/60)$$

Stosunek $\left| \frac{X}{Y} \right|$, tj. odpowiednia podatność układu, jest więc proporcjonalny do $1/(T - T_0)$

$$\kappa = \frac{1}{f_2} \frac{1}{T - T_0} \quad (T > T_{kr}) \quad (5/61)$$

Podatność κ wykazuje osobliwość w temperaturze T_0 , a nie T_{kr} .

W przejściach fazowych drugiego rodzaju X_s jest ciągłą funkcją temperatury także dla $T = T_{kr}$. Tym razem T_0 i T_{kr} pokrywają się. W pobliżu temperatury krytycznej X_s jest małe, dzięki czemu szereg potęgowy dla F można ograniczyć do trzech pierwszych wyrazów, tj. $F = F_0 + 1/2 F_2 X^2 + 1/4 F_4 X^4$. W nieobecności pola zewnętrznego $dF/dX = 0 = X(F_2 + F_4 X^2)$. Poniżej temperatury T_{kr} istnieją dwa rozwiązania tego równania: $X = 0$ lub

$$X = X_s = \sqrt{-\frac{F_2}{F_4}} = \sqrt{\frac{f_2}{|F_4|}} (T_{kr} - T), \quad T \leq T_{kr} \quad (5/62)$$

Podatność κ oblicza się podobnie, jak przy przemianach fazowych pierwszego rodzaju. Osobliwość podatności pokrywa się tym razem z osobliwością uporządkowania X — obie występują w tej samej temperaturze T_{kr} .

Zadania

- 5.1. Strumień cząstek przechodzi przez ośrodek w kierunku $0x$, ulegając stopniowemu osłabieniu w myśl reguły: $J = J_0 e^{-\alpha x}$, przy czym J_0 oznacza wartość strumienia w płaszczyźnie $x = 0$. Określ znaczenie parametru α i podaj jego związek z prawdopodobieństwem rozproszenia. Sformułuj wzór określający średnią drogę przebywaną przez padające cząstki i wyraż ją jako funkcję parametru α .
- 5.2. Określ funkcję rozkładu dla elektronów swobodnych w obecności pól: elektrycznego E i magnetycznego B . Należy przyjąć, że ϕ jest iloczynem skalarnym wektora falowego k oraz pewnej funkcji wektorowej ψ , niezależnej od kierunku wektora k , lecz jedynie od energii: $\phi = k\psi$. Przekształć równanie skalarnie funkcji ψ w odpowiednie równanie wektorowe, wyodrębniając w tym celu czynnik v (wektor prędkości). Oblicz oddzielnie wszystkie trzy składowe wektora ψ .
- 5.3. Korzystając z wyniku zadania 5.2. wykaż, że w przypadku indukcji B równoległej do pola elektrycznego E , pole magnetyczne nie wpływa na transport elektronów w kierunku pola elektrycznego („magnetoopór podłużny” jest zerowy). Przedyskutuj wpływ pola magnetycznego w przypadku, gdy B jest prostopadłe do E .
- 5.4. Podaj rozwiązanie zadania 5.2, jeśli pole elektryczne zostanie zastąpione przez odpowiedni gradient temperatury.
- 5.5. Koncentracja elektronów w złączu n - p - n w tranzystorze krzemowym zmniejsza się o wartość $10^{22}/\text{m}^3$ na odcinku 10^{-6}m . Przyjmując współczynnik dyfuzji $D = 0,004 \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ znajdź odpowiednią gęstość prądu dyfuzyjnego.
- 5.6. Korzystając z równania ciągłości $\left(\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div} J = 0\right)$ oraz prawa Ficka wyprowadź równanie koncentracji n jako funkcji położenia i czasu. Wykaż, iż jego rozwiązaniem jest funkcja $n = \frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}$. (N – liczba wszystkich cząstek, biorących udział w procesie dyfuzji). Oblicz średni kwadrat $\langle x^2 \rangle$ położenia cząstek dyfundujących w kierunku $0x$ w chwili t .
- 5.7. Rozważ układ N spinów ($S = 1/2$), oddziałujących ze sobą tak, że wpływ pozostałych spinów na jeden, dowolnie ustalony spin można zastąpić przez pewne pole zewnętrzne B , proporcjonalne do średniej wartości spinu w wyróżnionym kierunku (oś $0z$): $B = \lambda \langle S_z \rangle$, przy czym λ jest współczynnikiem proporcjonalności. Korzystając ze wzoru (4/41) znajdź temperaturę krytyczną T_{kr} , poniżej której istnieje niezerowe rozwiązanie dla $\langle S_z \rangle$. Wyraź λ przez T_{kr} . Znajdź $\langle S_z \rangle$ jako funkcję temperatury dla T bliskich T_{kr} . Określ skok pojemności cieplnej, związanej z magnetyzacją spontaniczną.

Wskazówka. Rozwinąć funkcję $\tanh x$ w szereg potęgowy względem x , zachowując jeden (przy obliczaniu T_{kr}) lub dwa (przy obliczaniu $\langle S_z \rangle$) pierwsze wyrazy rozwinięcia.

6

BUDOWA CIAŁ STAŁYCH

Mówiąc o budowie ciał stałych mamy na myśli sposób rozmieszczenia atomów (jonów) tych ciał w przestrzeni. Ciała stałe różnią się od cieczy i gazów tym, że ich atomy znajdują się w ustalonych pozycjach względem siebie, wyznaczając określoną sieć geometryczną. Wprawdzie każdy atom wykonuje pewne drgania wokół swego położenia równowagi, jednak amplituda tych drgań jest zwykle na tyle mała, że można wprowadzić pojęcie *położenia węzłowych* (czyli równowagowych), stanowiących ustaloną strukturę przestrzenną.

Położenia węzłowe mogą tworzyć regularną sieć geometryczną lub nie wykazywać żadnej regularności. W pierwszym przypadku mówimy o *strukturze krystalicznej*, w drugim zaś — o *strukturze bezpostaciowej* lub *amorficznej*. Istnieje oczywiście wiele struktur pośrednich, tak że o wyraźnej granicy między ciałami krystalicznymi a bezpostaciowymi nie może być mowy.

Znakomita większość ciał stałych ma strukturę krystaliczną. Uporządkowanej struktury przestrzennej odpowiada zwykle najmniejsza wartość energii swobodnej. Każda taka struktura wyróżnia się tak zwaną *symetrią translacyjną*, tzn. iż może być przedstawiona jako zespół wielu identycznych wielościanów (komórek), powtarzających się regularnie w każdym kierunku. Najmniejszą „cegielkę” danej struktury będziemy nazywać *komórką elementarną*. Dla każdego kryształu można na ogół wybrać kilka rodzajów komórek elementarnych, choć zwykle jedna tylko z nich dobrze oddaje symetrię układu. Znajomość komórki elementarnej oraz rozmieszczenie znajdujących się w niej atomów zapewnia pełną informację o geometrii kryształu, gdyż istnieje tylko jedna możliwość szczelnego ułożenia komórek obok siebie.

Do opisania przestrzennego rozmieszczenia komórek elementarnych wprowadzono pojęcie *sieci prostej*, zwanej też *siecią Bravais’go*. Każdy punkt takiej sieci jest otoczony przez inne punkty w taki sam sposób (patrz p. 6.1).

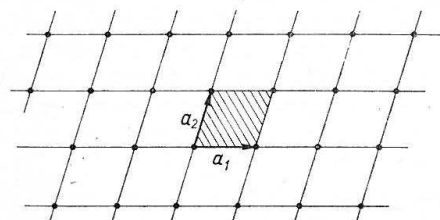
Rzeczywistych kryształów nie można na ogół opisywać przy użyciu tylko jednej sieci prostej. Rozumiemy przez to, iż na jedną komórkę elementarną przypadają w nich co najmniej dwa atomy. Położenia atomów rzeczywistego kryształu tworzą pewną sieć geometryczną, którą jednak zawsze można przedstawić jako układ kilku sieci prostych, odpowiednio przesuniętych względem siebie. Takie sieci będziemy dalej nazywać *sieciami złożonymi* lub *sieciami „z bazą”*. Przez „bazę” będziemy rozumieć zespół wektorów a_1, a_2 itd., charakteryzujących położenia wszystkich atomów w obrębie jednej komórki elementarnej, liczone względem jednego z nich.

W rzeczywistych kryształach występują ponadto różne zaburzenia strukturalne. Mogą to być zarówno zaburzenia samej sieci geometrycznej, jak zaburzenia w ułożeniu atomów, obecność atomów domieszkowych itp. Wszelkie zaburzenia niedoskonałości kryształu są źródłem nowych efektów, często niezwykle ważnych, jak np. w przypadku półprzewodników. Dlatego też badanie defektów struktur krystalicznych jest bardzo ważnym działem fizyki ciała stałego.

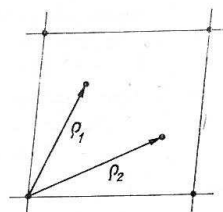
W rozdziale tym omówimy skrótowo najwyższe rodzaje sieci krystalicznych oraz ich defektów. Część miejsca poświęcimy metodom eksperymentalnym badania struktur krystalicznych, mówiąc ściślej — dyfrakcji na kryształach. Wprowadzimy też pojęcie tzw. *sieci odwrotnej*, odgrywające kluczową rolę w opisie i badaniu struktur krystalicznych. Podamy też niektóre najważniejsze informacje o strukturze ciał bezpostaciowych oraz tzw. ciekłych kryształów.

6.1 SIEĆ KRystaliczna

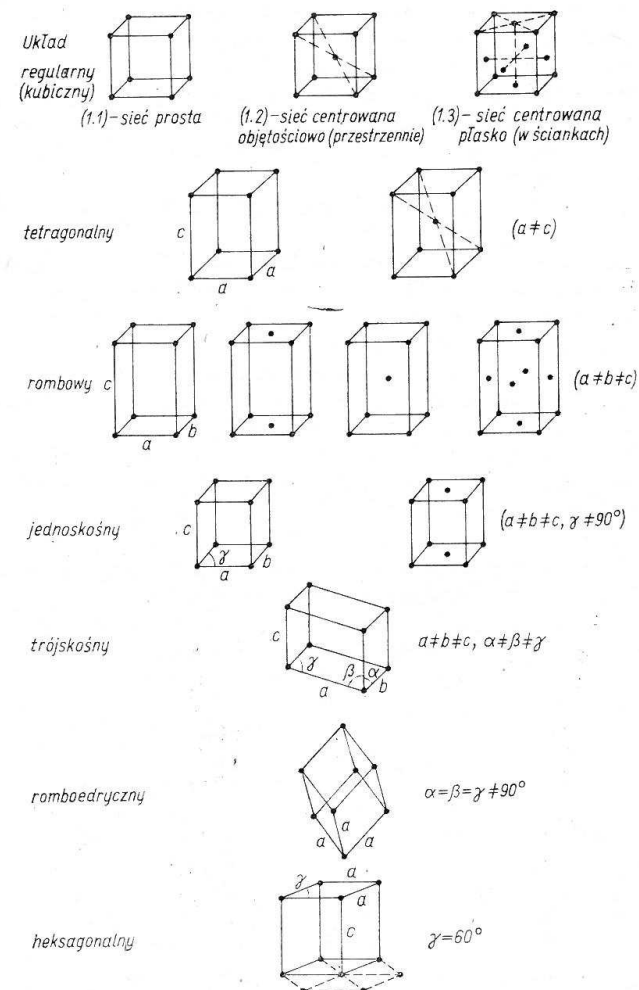
Każdą sieć prostą (inaczej: sieć Bravais’go) można uważać za zbiór węzłów określonych przez wszystkie liniowe kombinacje (o współczynnikach całkowitych) trzech wektorów podstawowych, które oznaczmy a_1, a_2, a_3 . Dwuwymiarową ilustrację takiej sieci podano na rys. 6/1. Wybór podstawowych wektorów translacji jest w dużej mierze dowolny, jednak najczęściej wybiera się je tak, by miały najmniejszą długość spośród wszystkich możliwych trójek



6/1 Komórka prosta w sieci dwuwymiarowej



6/2 Sieć z bazą



6/3 Układy i sieci krystalograficzne

wektorów generujących całą sieć. Jeśli położenie n -tego węzła oznaczmy przez R_n , to

$$R_n = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad (6/1)$$

przy czym n_1 , n_2 i n_3 są liczbami całkowitymi, współrzędnymi wektora R_n w bazie $\{a_1, a_2, a_3\}$.

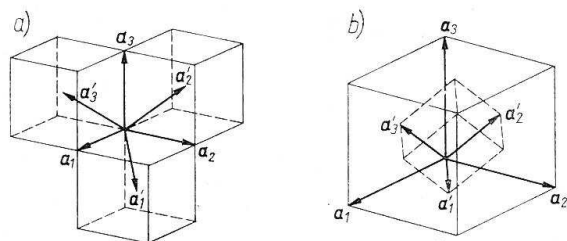
Wektory podstawowe stanowią zwykle układ ukośnokątny, a równoległoscian zbudowany z tych wektorów nazywa się *komórką prostą* danej sieci.

W sieciach złożonych wzór (6/1) nie wyczerpuje wszystkich położeni węzłowych. W każdej komórce elementarnej takiej sieci znajdują się dodatkowe atomy, których położenia charakteryzuje się za pomocą wektorów q_1 , q_2 itd., których początki można umieścić np. w jednym z wierzchołków komórki prostej (rys. 6/2).

W sieci prostej na komórkę przypada jeden atom. W sieci złożonej może ich być kilka, a nawet kilkadziesiąt.

Zależnie od kształtu równoległoscianu utworzonego przez wektory podstawowe wyróżnia się siedem układów krystalograficznych: przedstawionych i opisanych na rys. 6/3. Można wykazać, że układy te wyczerpują wszystkie możliwości.

W niektórych układach krystalograficznych, w środkach odpowiednich ścianek lub w środkach przestrzennych tych równoległoscianów, można umieszczać dodatkowe atomy, otrzymując siedem nowych sieci krystalograficznych, które też są sieciami prostymi (rys. 6/3). W tak otrzymanych sieciach każdy równoległoscian, zbudowany z wektorów a_1 , a_2 , a_3 zawiera więcej niż jeden atom, nie może więc stanowić komórki prostej nowej sieci. Okazuje się jednak, że można wówczas wybrać inną trójkę wektorów a'_1 , a'_2 , a'_3 tak, by zbudowany z niej równoległoscian zawierał już tylko jeden węzeł. Dwa przykłady takiego rozwiązania dla sieci kubicznej podano na rys. 6/4. Sieć kubiczna centrowana objętościowo zawiera dodatkowy węzeł w środku sześcianu, a sieć kubiczna centrowana powierzchniowo dodatkowe węzły w środkach ścianek sześcianu.



6/4 Przykłady podstawowych wektorów translacji w sieci kubicznej centrowanej przestrzennie (a) oraz centrowanej w ściankach (b)

Dla uniknięcia nieporozumień warto podkreślić różnicę między komórką prostą a komórką elementarną. Komórka prosta jest zawsze równoległoscianem, zbudowanym z podstawowych wektorów translacji a_1 , a_2 i a_3 . Jest to najbardziej naturalna jednostka okresowości danej struktury geometrycznej w trzech wymiarach. Komórka elementarna natomiast nie musi być równoległoscianem, nie musi też zawierać węzłów sieci w swych wierzchołkach. Komórka elementarna może być komórką prostą, ale nie musi.

W sieciach kubicznych komórkami prostymi są równoległosciany z rys. 6/4. Ich kształt nie przypomina jednak zasadniczej struktury sieci. Dlatego też często za komórkę elementarną w tych sieciach przyjmuje się wyjściowy sześcian o krawędziach a_1 , a_2 i a_3 . Wadą takiego wyboru komórki elementarnej jest jednak to, że na jedną komórkę wypada więcej niż jeden atom, chociaż są to sieci proste. Można jednak utworzyć komórkę elementarną, która nie tylko dobrze odzwierciedla symetrię sieci, lecz zawiera również tylko jeden węzeł. W tym celu ustalony węzeł łączy się ze wszystkimi jego sąsiadami (niekoniecznie najbliższymi), a otrzymane odcinki przepoławia się płaszczyznami normalnymi. Fragmenty tych płaszczyzn łączą się, tworząc wielościan, w środku którego znajduje się wybrany wcześniej węzeł. Nosi on nazwę *komórki Wignera-Seitz'a*; jest ona bardzo dogodna przy różnych rozważaniach teoretycznych i może być skonstruowana dla różnych sieci.

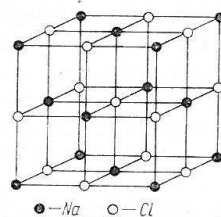
Przy obliczaniu liczby atomów przypadających na jedną komórkę elementarną należy pamiętać, że każdy atom wierzchołkowy należy do tylu komórek, ile się ich styka w danym wierzchołku (jeśli jest ich l , to do jednej komórki należy $1/l$ część atomu wierzchołkowego); atom na ścianie należy do dwóch komórek, a atom krawędziowy zaś jest zwykle „własnością” czterech komórek.

Struktury krystaliczne wielu substancji okazały się na tyle typowe i często spotykane, że otrzymały odpowiednie nazwy, wywodzące się od nazw najczęściej występujących w praktyce przedstawicieli tych grup. Wymienimy tu dla przykładu struktury: chlorku sodu, diamentu, heksagonalną o najgęstszym upakowaniu, siarczku cynku i inne.

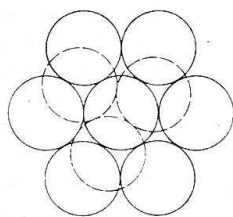
Struktura chlorku sodu ma charakter sieci kubicznej centrowanej powierzchniowo (rys. 6/5). Atomy sodu i chlorku są usytuowane na przemian w pozycjach tworzących sieć kubiczną prostą. Każdy atom jednego rodzaju ma sześć sąsiadów drugiego rodzaju. Przykładami innych związków o strukturze NaCl są: LiH, PbS, AgBr, MnO i inne.

Struktura diamentu ma również charakter sieci kubicznej centrowanej powierzchniowo, jest ona jednak układem dwóch takich sieci przesuniętych względem siebie wzdłuż głównej przekątnej sześcianu o jedną czwartą jej długości. We wszystkich węzłach tej sieci znajdują się atomy jednego rodzaju. W strukturze tej krystalizują m.in. krzem i german, a więc podstawowe materiały półprzewodnikowe. Liczba koordynacyjna tej struktury wynosi 4.

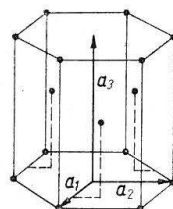
Struktura heksagonalna o największym upakowaniu odpowiada takiemu ułożeniu sztywnych kul (atomów), przy którym zajmują one najmniejszą



6/5 Struktura krystaliczna chlorku sodu



6/6 Struktura heksagonalna o największym upakowaniu. Linia przerywaną zaznaczone są atomy znajdujące się na sąsiednich płaszczyznach



6/7 Dwie podsieci heksagonalne składające się na strukturę o największym upakowaniu

objętość. W takiej sytuacji każda kula styka się z sześcioma atomami, leżącymi wraz z nią w jednej warstwie, oraz z sześcioma atomami, znajdującymi się w warstwach górnej i dolnej w stosunku do poprzedniej (rys. 6/6). Sieć taka składa się z dwóch sieci heksagonalnych, przesuniętych względem siebie o wektor $\mathbf{R} = \frac{2}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{1}{3}\mathbf{a}_2 + \frac{1}{2}\mathbf{a}_3$, przy czym, wektory podstawowe $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ i $\mathbf{a}_3$ wybrano tak, jak pokazano na rys. 6/7. Wektory $\mathbf{a}_1$ i $\mathbf{a}_2$ mają jednakową długość, wektor $\mathbf{a}_3$ jest od nich większy ok. 1,633 raza. Strukturę zbliżoną do omawianej mają m.in. cynk i mangan.

Struktura siarczku cynku jest złożeniem dwóch sieci kubicznych powierzchniowo centrowanych, przesuniętych względem siebie o jedną czwartą głównej przekątnej. Każdy atom jednego rodzaju ma czterech najbliższych sąsiadów, którymi są atomy drugiego rodzaju, umieszczone w wierzchołkach czworostianu foremnego. Przykładami związków mających taką strukturę są: CuCl, AgJ, CdS, InSb, SiC i oczywiście ZnS, zwany też blendą cynkową.

Sieci krystalograficzne mają szereg właściwości geometrycznych, wykazując nie tylko symetrię translacyjną, ale i różne inne typy symetrii: obrotową, zwierciadlaną itp. Każda operacja przekształcająca sieć w sieć identyczną nazywa się elementem symetrii danej sieci. Badanie elementów symetrii różnych sieci jest przedmiotem obszernej dziedziny matematyki, zwanej teorią grup symetrii.

6.2 SIEĆ ODWROTNA

Pojęcie sieci odwrotnej można określić kilkoma sposobami. Stosunkowo najprostszym wyjściem z sytuacji jest uprzednie zdefiniowanie trójki wektorów podstawowych dla takiej sieci, a następnie utworzenie wszelkich możliwych kombinacji liniowych tych wektorów ze współczynnikami całkowitymi. Od wektorów podstawowych — oznaczonych dalej $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ i $\mathbf{b}_3$ — żąda się, by stanowiły bazę ortogonalną do bazy $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3\}$ w sieci rzeczywistej prostej. Konkret-

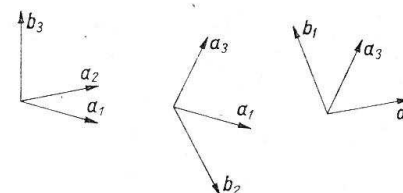
niej: żądamy, by iloczyn skalarny $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j$ był równy zero, jeśli $i \neq j$, oraz równy 2π , jeśli $i = j$. Można to zapisać przy użyciu symbolu Kroneckera w sposób bardziej zwarty

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (6/2)$$

Łatwo jest sprawdzić, że właściwość tę zapewnia następujący wybór wektorów $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ i $\mathbf{b}_3$:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\Omega}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\Omega}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\Omega} \quad (6/3)$$

przy czym $\Omega = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ — objętość komórki elementarnej sieci prostej. Procedurę znajdowania wektorów $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ i $\mathbf{b}_3$ zilustrowano na rys. 6/8.



6/8 Konstrukcja wektorów podstawowych $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ i $\mathbf{b}_3$ sieci odwrotnej. Każdy wektor $\mathbf{b}$ jest prostopadły do płaszczyzny wyznaczonej przez odpowiednią parę wektorów podstawowych sieci rzeczywistej prostej

Wektory sieci odwrotnej będziemy oznaczać dalej przez $\mathbf{g}$. Każdy wektor $\mathbf{g}$ jest zatem kombinacją wektorów $\mathbf{b}$

$$\mathbf{g} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3 \quad (6/4)$$

przy czym m_1 , m_2 i m_3 — liczby całkowite, współrzędne wektora $\mathbf{g}$ w bazie $\{\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3\}$.

Dzięki warunkowi (6/2) iloczyn skalarny dowolnego wektora $\mathbf{R}$ sieci rzeczywistej, z dowolnym wektorem sieci odwrotnej $\mathbf{g}$, jest całkowitą wielokrotnością liczby 2π

$$\mathbf{g} \cdot \mathbf{R} = 2\pi l \quad (6/5)$$

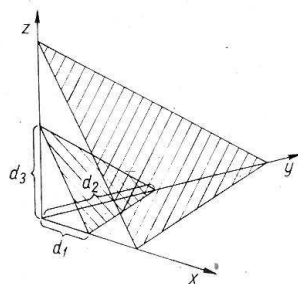
przy czym $l = n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3$. Zauważmy, że w obu sieciach mamy do czynienia z ukośnokątnymi układami współrzędnych i dlatego diagonalna postać iloczynu skalarnego (6/5) nie jest faktem oczywistym.

Jednostką wektorów sieci odwrotnej jest odwrotność metra. Objętość komórki elementarnej sieci odwrotnej wynosi $(2\pi)^3/\Omega$, przy czym Ω — objętość takiej komórki w sieci prostej; wynika to bezpośrednio z definicji wektorów $\mathbf{b}_j$. Wnioski te uzasadniają nazwę sieci „odwrotnej”.

Sieć odwrotna stanowi dyskretny podzbiór przestrzeni odwrotnej, podobnie jak sieć krystaliczna stanowi dyskretny podzbiór przestrzeni fizycznej R^3 . Przestrzeń odwrotna jest przestrzenią sprzężoną z przestrzenią R^3 w tym sensie, iż jej elementy (wektory) mogą być mnożone skalarnie przez wektory

przestrzeni rzeczywistej, dając liczby bezwymiarowe. Elementami przestrzeni sprężonej do R^3 są wektory falowe k , a w szczególnym przypadku — wektory g .

Wektory sieci odwrotnej zawierają istotne informacje o sieci krystalicznej. Jak wykazemy, każdy wektor sieci odwrotnej jest prostopadły do jakiejś płaszczyzny sieciowej, zawierającej nieskończoną liczbę węzłów. Mówiąc o płaszczyźnie sieciowej mamy zwykle na myśli rodzinę równoległych, równoodległych płaszczyzn sieciowych, której istnienie wynika z symetrii translacyjnej kryształu. Jedna z płaszczyzn takiej rodziny przechodzi przez początek układu współrzędnych, pozostałe płaszczyzny przecinają osie układu w regularnie powtarzających się punktach (rys. 6/9). Odstępy między tymi punktami na



6/9
Przecięcia osi układu współrzędnych przez dwie równoległe płaszczyzny sieciowe

poszczególnych osiach są na ogół różne; będziemy je oznaczać dalej przez d_1 , d_2 i d_3 . Z konstrukcji płaszczyzn sieciowych wynika, że odcinki te są wymiernymi krotnościami podstawowych jednostek translacji: a_1 , a_2 i a_3 . Odpowiadające im wektory będziemy oznaczać przez d_1 , d_2 i d_3 .

W dowodzie twierdzenia, o którym wspomnieliśmy, wystarczy znaleźć trzy węzły R_1 , R_2 i R_3 takie, że wyznaczona przez nie płaszczyzna sieciowa jest prostopadła do dowolnie wybranego wektora g . Współrzędne tego wektora w bazie $\{b_1, b_2, b_3\}$ oznaczmy przez (m_1, m_2, m_3) . Przyjmijmy zatem, że współrzędne wektorów R_j w bazie $\{a_1, a_2, a_3\}$ są utworzone w następujący sposób:

$$R_1 = (m_3 m_2, 0, 0), \quad R_2 = (0, m_1 m_3, 0), \quad R_3 = (0, 0, m_1 m_2)$$

Nietrudno jest zauważyć, że każdy wektor o postaci ogólnej

$$R = l_1(R_2 - R_1) + l_2(R_3 - R_1)$$

z całkowitymi współczynnikami l_1 i l_2 jest prostopadły do g . Zbiór wszystkich takich wektorów tworzy jedną płaszczyznę sieciową, do której wektorem normalnym jest właśnie g .

Z konstrukcji wektorów R_j widać, iż są to jednocześnie punkty przecięcia rozważanej płaszczyzny z osiami a_1 , a_2 i a_3 . Często zdarza się, że dana płaszczyzna sieciowa jest równoległa do jednej lub dwóch osi układu odniesienia i wówczas nie ma punktów przecięcia z tymi osiami. W takich przypadkach rozumowanie to należy nieco zmodyfikować.

Przed wszystkim zauważmy, że omawiana płaszczyzna nie jest na ogół płaszczyzną przechodzącą najbliższej początku układu odniesienia, gdyż wektory R_j są na ogół różne od wektorów d_j : $R_j = p d_j$, przy czym p jest liczbą całkowitą, na ogół różną od ± 1 . Aby znaleźć liczbę płaszczyzn zawartych między tą płaszczyzną a początkiem układu, należy mieć na uwadze fakt, że każdy węzeł musi należeć do jednej płaszczyzny sieciowej danej rodziny płaszczyzn równoległych. Na odcinku R_1 znajduje się $m_2 m_3$ węzłów, na odcinku R_2 — $m_1 m_3$ węzłów oraz na odcinku R_3 — $m_1 m_2$ węzłów. Liczba płaszczyzn (równoległych) przechodzących przez wszystkie te węzły jest więc równa najmniejszej wspólnej wielokrotności liczb $m_2 m_3$, $m_1 m_3$ oraz $m_1 m_2$. Jeśli jako wektor prostopadły do omawianej rodziny płaszczyzn wybierzemy najkrótszy wektor g o tej właściwości, to liczby m_1 , m_2 oraz m_3 nie mają wspólnego dzielnika i wówczas najmniejszą wielokrotnością liczb $m_2 m_3$, $m_1 m_3$ i $m_1 m_2$ jest liczba $m_1 m_2 m_3$. Zgodnie z tym, odcinki d_j wynoszą (w jednostkach a_j)

$$d_j = \frac{1}{m_j} \quad (6/6)$$

gdyż $d_1 = (m_2 m_3 / m_1 m_2 m_3) = 1/m_1$ i tak dalej dla pozostałych kierunków. Jeśli płaszczyzna sieciowa jest równoległa np. do osi a_1 , to d_1 jest nieskończone czemu odpowiada $m_1 = 0$.

Współrzędne (m_1, m_2, m_3) najkrótszego wektora sieci odwrotnej prostopadłego do danej płaszczyzny sieciowej nazywają się *wskaźnikami Millera* tej płaszczyzny (ściślej: rodziny płaszczyzn równoległych). Znajac wskaźniki Millera można znaleźć punkty przecięcia tych płaszczyzn z osiami układu odniesienia. Procedura ta służy do określenia struktury krystalicznej. Jak zobaczymy nieco dalej, sieć odwrotną określonego kryształu można wyznaczyć doświadczalnie na podstawie analizy rozpraszania promieni X lub neutronów przez ten kryształ.

Wskaźniki Millera oznacza się tradycyjnie przez h, k, l .

Obliczmy jeszcze najmniejszą odległość między płaszczyznami danej rodziny równoległych płaszczyzn sieciowych. Odległość D może być otrzymana przez pomnożenie skalarnie wektora d_1 przez jednostkowy wektor o kierunku g , czyli $(g/|g|)$

$$D = d_1 \frac{g}{|g|} = 2\pi \frac{1}{|g|} \frac{1}{m_1} m_1 = \frac{2\pi}{|g|} \quad (6/7)$$

przy czym g — najkrótszy wektor prostopadły do danej rodziny płaszczyzn. Wzór (6/7) jest niezwykle pomocny przy określaniu możliwych odległości międzypłaszczyznowych badanego kryształu, a następnie samej struktury krystalicznej.

Na zakończenie tego punktu wymienimy jeszcze jeden aspekt wektorów sieci odwrotnej. Wektory te pojawiają się w sposób naturalny w analizie Fouriera, związanej z funkcjami okresowymi o okresowości sieci. Z analizy matematycznej wiadomo, że każdą funkcję okresową można rozłożyć w szereg funkcji sinus i cosinus lub — ogólniej — funkcji wykładniczych z urojonym

argumentem. Dla funkcji jednej zmiennej

$$f(x) = \sum_n e^{2\pi i n x/a} f_n$$

przy czym a — okres funkcji f ; współczynniki liczbowe f_n są określone wzorem

$$f_n = \frac{1}{a} \int_0^a e^{-2\pi i n x/a} f(x) dx$$

W trzech wymiarach analogiczny wzór obowiązuje dla każdego kierunku. W kryształach okresowość wyznaczają wektory podstawowe translacji $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ i $\mathbf{a}_3$. Trójwymiarowym okresem jest komórka elementarna, zbudowana z tych wektorów. Wobec tego dla każdej funkcji okresowej z okresem równym objętości komórki elementarnej Ω możemy napisać następujące rozwinięcie:

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} e^{2\pi i (n_1 \mathbf{r}_1/a_1 + n_2 \mathbf{r}_2/a_2 + n_3 \mathbf{r}_3/a_3)} f_n$$

przy czym x_1, x_2, x_3 — współrzędne punktu $\mathbf{r}$ w bazie $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3\}$ (na ogół nieortogonalnej); $\mathbf{n}$ — skrót układu trzech liczb całkowitych n_1, n_2, n_3 . Widzimy od razu, że wyrażenie w wykładniku funkcji exp jest równe iloczynowi skalarnemu wektora położenia $\mathbf{r}$ przez wektor sieci odwrotnej $\mathbf{g}$ o współrzędnych (n_1, n_2, n_3) ; całość jest pomnożona przez czynnik urojony i . Tak więc możemy podać następujące rozwinięcie:

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} e^{i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} f_{\mathbf{g}} \quad (6/8)$$

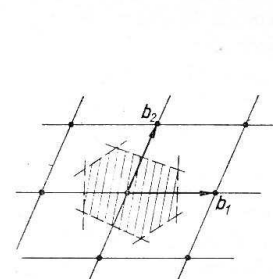
w którym rolę $\mathbf{n}$ odgrywa $\mathbf{g}$. Wzór ten ma wielorakie zastosowania w fizyce kryształów.

Przykładem funkcji okresowej związanej z siecią jest potencjał krystaliczny dla elektronów. Jego dokładna postać analityczna jest oczywiście nieznana. Można jednak na podstawie szeregu pomiarów pośrednich określić współczynniki $V_{\mathbf{g}}$ rozwinięcia fourierowskiego dla tego potencjału dla kilku najmniejszych wartości $\mathbf{g}$. Na ich podstawie można z dość dobrą dokładnością odtworzyć przebieg samego potencjału V w funkcji odległości.

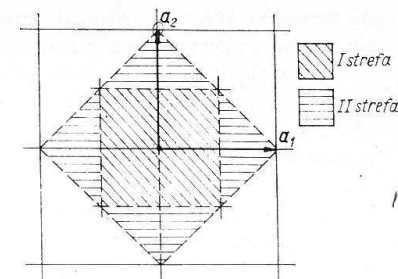
Funkcje falowe elektronów przewodnictwa nie są okresowe z okresem równym okresowi struktury krystalicznej. W tym przypadku rozwinięcie (6/8) nie stosuje się.

6.3 STREFY BRILLOUINA

W sieci odwrotnej również można wprowadzić pojęcie komórki elementarnej. Przykładem takiej komórki może być równoległoscian rozpięty na wektorach $\{\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3\}$. Względę fizyczne, wynikające z teorii rozpraszania na kryształ (patrz p. 6.4), przemawiają jednak za innym wyborem komórki elementarnej. Tworzy się ją w ten sposób, żeby poszczególne jej ścianki były symetralnymi



6/10 Przykład dwuwymiarowej pierwszej strefy Brillouina



6/11 Dwie pierwsze strefy Brillouina dla sieci kwadratowej

odcinków łączących początek układu z węzłami leżącymi najbliżej niego (pierwsi lub drudzy sąsiedzi początku układu). Konstrukcję tę ilustruje rys. 6/10. Tak otrzymana bryła nosi nazwę pierwszej strefy Brillouina. Jej objętość pokrywa się oczywiście z objętością pierwotnej komórki elementarnej. Pod względem kształtu jest na ogół bardziej zbliżona do kuli o środku w początku układu. Im bardziej złożona jest struktura sieci odwrotnej, tym większe jest to podobieństwo. Pierwsza strefa Brillouina jest ponadto bryłą symetryczną względem początku układu. Jest ona odpowiednikiem komórki Wignera-Seitz'a dla sieci rzeczywistej.

W dalszych rozdziałach zobaczymy, że wiele typów fal, występujących w fizyce kryształów, jest scharakteryzowanych przez wektory falowe $\mathbf{k}$, leżące we wnętrzu pierwszej strefy Brillouina. Po wektorach tych często wykonuje się sumowanie. Wymienione cechy pierwszej strefy Brillouina sprawiają, iż sumowanie (lub całkowanie) takie można wykonać dużo prościej niż w przypadku komórki równoległosciennej, opartej na wektorach $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ i $\mathbf{b}_3$.

Inne strefy Brillouina konstruuje się w podobny sposób. Druga strefa jest obszarem zawartym między brzegiem pierwszej strefy a płaszczyznami połowiaczami (prostokątnymi) odcinki łączące początek układu z jego następnymi sąsiadami (rys. 6/11). Analogicznie postępujemy z dalszymi strefami. W ten sposób całą przestrzeń $\mathbf{k}$ można podzielić na układ stref Brillouina. Granice między nimi mają ścisły związek z szeregiem właściwości fizycznych kryształu, jak np. istnienie przerw w widmie energetycznym elektronów, dzięki czemu strefy te należą do grupy najbardziej podstawowych pojęć fizyki ciała stałego.

6.4 DYFRAKCJA NA KRYSTALE

Ze zjawiskiem rozpraszania na kryształach spotykamy się bardzo często. Może to być rozpraszanie fal elektromagnetycznych, którymi napromieniowujemy kryształ, bądź też fal de Broglie'a, związanych z elektronami znajdującymi

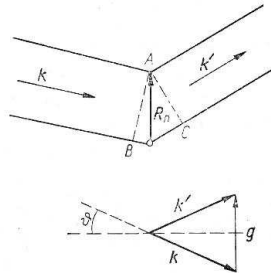
się wewnątrz kryształu. Niekiedy mamy też do czynienia z rozpraszaniem neutronów, otrzymywanych z reaktorów jądrowych.

Ze względu na bardzo małe odległości międzyatomowe w kryształach, dyfrakcji mogą ulegać tylko fale o bardzo małych długościach. Warunek ten spełniają promienie X, a także elektrony przewodnictwa w metalach i półprzewodnikach. Ogólne prawa dyfrakcji są jednakowe dla wszystkich typów fal.

Dyfrakcja promieni X oraz neutronów jest podstawowym narzędziem badania struktury i dynamiki ciał stałych. Różnica wektorów falowych fal padającej i rozproszonej jest — jak zaraz zobaczymy — równa jednemu z wektorów sieci odwrotnej. Znając różne wektory sieci odwrotnej możemy z kolei odtworzyć odpowiadającą jej sieć krystaliczną. Przy rozpraszaniu niesprężystym, przy którym zmienia się długość fali, następuje zmiana energii i pędu rozpraszanych cząstek, co wykorzystuje się do określania struktury energetycznej różnych rodzajów wzbudzeń kryształu.

Z kolei dyfrakcja elektronów przewodnictwa wiąże się z pasmową strukturą energetyczną ciał stałych oraz jest istotnym elementem wszelkich zjawisk transportu ładunku elektrycznego.

Rozważmy najpierw falę płaską o wektorze falowym k , padającą na parę atomów, z których jeden leży w początku układu 0, a drugi w punkcie A o wektorze wodzącym R_n (rys. 6/12). Zgodnie z zasadą Huygensa, oba atomy roz-



6/12 Rozpraszanie fali płaskiej przez parę atomów

praszają falę padającą we wszystkie strony, jednak wzmocnienie interferencyjne występuje tylko w niektórych kierunkach. Załóżmy zatem, że tak wzmocniona fala rozproszona ma wektor falowy k' , przy czym $|k'| = |k|$, tzn. przy rozpraszaniu nie następuje zmiana długości fali. Różnica faz $\Delta\varphi_n$ dla dwóch promieni rozpraszonych, mających taki sam wektor falowy k' , wynosi

$$\Delta\varphi_n = 2\pi \frac{OB+OC}{\lambda} = (k' - k) R_n \quad (6/9)$$

Warunkiem wzmocnienia jest, by różnica faz była równa całkowitej wielokrotności 2π . Jak wiemy z poprzednich punktów, właściwość taką mają

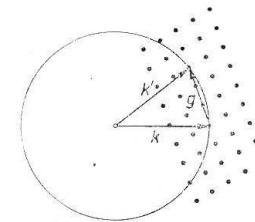
iloczynu skalarnego wektorów sieci odwrotnej przez wektory sieci prostej. Wobec tego różnica $k' - k$ musi być utożsamiona z jakimś wektorem sieci odwrotnej g

$$\Delta k = k' - k = g \quad (6/10)$$

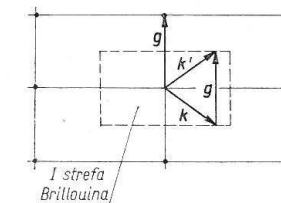
Wektor g jest w tym przypadku nazywany *wektorem rozproszenia*.

Wzór (6/10) jest podstawowym wzorem określającym warunek wzmocnienia przy rozpraszaniu na kryształach. Wykażemy dalej, że warunek ten nie ulega zmianie przy uwzględnieniu wszystkich atomów stanowiących sieć krystaliczną.

Kierunki, w których występują maksima interferencyjne, można wyznaczyć za pomocą następującej konstrukcji, zwanej *konstrukcją Ewalda*. Koniec wektora k umieszczamy w jednym z węzłów sieci odwrotnej, a następnie z jego początku zakreślamy okrąg o promieniu równym długości wektora k (rys. 6/13). Te węzły sieci odwrotnej, które znajdują się na okręgu, określają końce możliwych wektorów falowych k' , wskazujących kierunki wzmocnienia fal rozpraszonych. Długości obu wektorów k i k' są jednakowe, gdyż rozproszenie traktujemy jako sprężyste. Końce tych wektorów pokrywają się z węzłami sieci odwrotnej, a zatem ich różnica jest zawsze równa pewnemu wektorowi sieci odwrotnej g .



6/13 Konstrukcja Ewalda



6/14 Związek granic stref Brillouina z odbiciem Bragga

Z warunku (6/10) wynika, że dyfrakcji mogą ulegać tylko te fale padające, których wektory falowe leżą na granicach stref Brillouina. Końce wektorów k i k' leżą przy tym na przeciwległych ściankach jednej strefy (rys. 6/14). Granice stref Brillouina określają więc zbiór wektorów falowych fal padających, ulegających dyfrakcji w przedstawionym sensie.

Płaszczyzna prostopadła do wektora g reprezentuje pewną rodzinę płaszczyzn sieciowych w przestrzeni rzeczywistej. Warunek (6/10) można zatem interpretować również w taki sposób, jak gdyby fala padająca ulegała odbiciu zwierciadlanemu od tej rodziny płaszczyzn. Jednak w odróżnieniu od zwykłego odbicia, tutaj następuje ono tylko pod pewnymi kątami, zależnymi od długości fali. Warunek (6/10) można bowiem zapisać w postaci $2k \sin \vartheta = |g|$, przy czym ϑ oznacza kąt między wektorem k a płaszczyzną odbijającą; kąt ten nazywa się *kątem poślizgu* i bywa używany w dyfrakcji zamiast kąta pada-

nia, czyli kąta między wektorami $\mathbf{k}$ i $\mathbf{g}$. Wyrażając następnie k przez λ oraz korzystając ze wzoru (6/7) wiążącego długość wektora $\mathbf{g}$ z odległościami płaszczyznowymi mamy

$$2D \sin \theta = n\lambda, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (6/11)$$

(n określa długość wektora $\mathbf{g}$ w stosunku do najkrótszego wektora sieci odwrotnej o tym samym kierunku).

Wzór (6/11) jest powszechnie zwany *warunkiem Bragga*. Wynika z niego, że przy ustalonych wartościach D oraz λ odbicia interferencyjne występują tylko pod pewnymi, dyskretnymi wartościami kąta poślizgu, określonymi właśnie wzorem (6/11). Dyfrakcja na kryształach ma więc charakter selektywnego odbicia interferencyjnego.

Z warunku Bragga korzysta się do doświadczalnego wyznaczania odległości międzypłaszczyznowych.

Załóżmy teraz, że fala płaska pada na kryształ, zawierający N atomów: N_1 w kierunku $\mathbf{a}_1$, N_2 — w kierunku $\mathbf{a}_2$ i N_3 — w kierunku $\mathbf{a}_3$, przy czym $N = N_1 N_2 N_3$. Fala taka jest reprezentowana przez funkcję wykładniczą o postaci

$$f(t, \mathbf{r}) = f_0 e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)}$$

Fale rozproszone przez poszczególne węzły w kierunku $\mathbf{k}'$ mają podobną część wykładniczą, różniąc się jedynie wartościami przesunięć fazowych $\Delta\varphi_n$ w stosunku do węzła, uważanego za początek układu odniesienia. Suma tych fal daje falę wypadkową

$$f'(t, \mathbf{r}) = \sum_n f_0 e^{i(\mathbf{k}'\mathbf{r} - \omega t + \Delta\varphi_n)} \quad (6/12)$$

Biorąc pod uwagę, że $\Delta\varphi_n = \Delta\mathbf{k} \mathbf{R}_n$, możemy zapisać (6/12) w postaci iloczynu

$$f'(t, \mathbf{r}) = f_0 e^{i(\mathbf{k}'\mathbf{r} - \omega t)} \sum_n e^{i\Delta\mathbf{k} \mathbf{R}_n} \quad (6/13)$$

Ze wzoru tego widzimy, że wypadkowa fala rozproszona jest falą płaską, której amplituda różni się od amplitudy fali padającej f_0 o czynnik

$$G = \sum_n e^{i\Delta\mathbf{k} \mathbf{R}_n} \quad (6/14)$$

który nazywa się *czynnikiem geometrycznym* danej sieci.

Czynnik ten oblicza się w prosty sposób. Ponieważ

$$\Delta\mathbf{k} \mathbf{R}_n = \sum_{j=1}^3 \Delta k_j a_j N_j$$

przeto

$$G = \prod_{j=1}^3 \frac{1 - e^{i\Delta k_j a_j N_j}}{1 - e^{i\Delta k_j a_j}} = \prod_{j=1}^3 \frac{\sin \frac{1}{2} \Delta k_j a_j N_j}{\sin \frac{1}{2} \Delta k_j a_j} \quad (6/15)$$

Maksymalna wartość czynnika G jest osiągana dla takich Δk_j ($j = 1, 2, 3$), przy których zeruje się funkcja sinus w mianowniku wyrażenia (6/15), tzn. gdy

$$\Delta k_j = 2\pi \frac{1}{a_j} m_j, \quad m_j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (6/16)$$

W zapisie wektorowym oznacza to, że

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{g} \quad (6/16a)$$

czyli warunek identyczny z otrzymanym poprzednio.

Jeśli sieć krystaliczna jest siecią złożoną, to każdy składnik sumy (6/14) ulega odpowiedniemu zwielokrotnieniu. Jeśli liczba atomów przypadających na komórkę elementarną wynosi s , to wyraz $\exp(i\Delta\mathbf{k} \mathbf{R}_n)$ należy zastąpić sumą

$$e^{i\Delta\mathbf{k} \mathbf{R}_n} \rightarrow e^{i\Delta\mathbf{k} \mathbf{R}_n} + e^{i\Delta\mathbf{k}(\mathbf{R}_n + \mathbf{q}_1)} + \dots + e^{i\Delta\mathbf{k}(\mathbf{R}_n + \mathbf{q}_{s-1})}$$

Procedura ta jest równoważna pomnożeniu pierwotnego członu $e^{i\Delta\mathbf{k} \mathbf{R}_n}$ przez czynnik

$$S = \sum_{j=0}^{s-1} e^{i\Delta\mathbf{k} \mathbf{q}_j} \quad (6/17)$$

zwany *czynnikiem strukturalnym*. Jego wartość zależy bowiem od wartości wektorów $\mathbf{q}_j$, charakteryzujących położenia poszczególnych atomów w obrębie jednej komórki elementarnej.

Rola czynnika strukturalnego może być w niektórych przypadkach bardzo duża. Dla przykładu rozważmy sieć kubiczną, centrowaną przestrzennie, z sześcianiem o boku a jako jej komórką elementarną. W tym przypadku $s = 2$, a wektory $\mathbf{q}_0$ i $\mathbf{q}_1$ mają współrzędne $\mathbf{q}_0 = (0, 0, 0)$ oraz $\mathbf{q}_1 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Wobec tego czynnik strukturalny

$$S = 1 + e^{i\pi(m_1 + m_2 + m_3)} \quad (6/18)$$

przy czym m_1, m_2, m_3 — współrzędne wektora $\mathbf{g}$ w bazie $\{\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3\}$. Dla tych płaszczyzn sieciowych, dla których suma $m_1 + m_2 + m_3$ jest liczbą nieparzystą, czynnik strukturalny jest równy zeru; od płaszczyzn tych nie ma odbicia nawet wówczas, gdy warunek Bragga jest spełniony.

Dotychczas przyjmowaliśmy, że wszystkie atomy rozpraszające są punktowe. Jest jednak rzeczą oczywistą, że zachowanie się fal, z jakimi mamy do czynienia w fizyce ciał stałych, jest też uzależnione od wewnętrznej budowy atomu. Atom jako całość jest zbyt duży, by mógł być używany za punktowe centrum rozpraszania promieni X lub elektronów przewodnictwa. Można zatem przyjąć, że właśnie rozpraszanie zachodzi na elektronach atomowych. Rozpraszanie przez elektrony można opisać w podobny sposób, jak przy wprowadzaniu czynnika strukturalnego. Jedyną różnicą polega na tym, że elektrony nie mają ustalonych położenia, w związku z czym zamiast sumowania wektorów należy sumować (a raczej całkować) przyczynki od wszystkich punktów

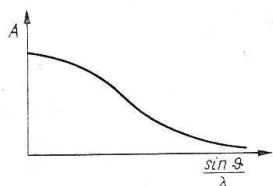
przestrzeni z odpowiednimi prawdopodobieństwami $p(\mathbf{r})$, związanymi z kwantowym charakterem ruchu elektronów: $p = |\psi|^2$. Rozpraszanie przez elektrony uwzględnia się w tzw. *czynniku atomowym* A , zdefiniowanym analogicznie do czynnika S

$$A = \int_{\mathbf{r}^3} p(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \quad (6/19)$$

Jeśli rozkład elektronów wykazuje symetrię sferyczną, to można wykonać całkowanie po kątach sferycznych ϑ i φ , wybierając w tym celu oś Oz w kierunku wektora $\mathbf{g}$. Wówczas $\mathbf{g}\cdot\mathbf{r} = gr \cos \vartheta$. W rezultacie elementarnych przekształceń dochodzimy do wyniku

$$A = 4\pi \int_0^\infty p(r) r^2 \frac{\sin gr}{gr} dr \quad (6/20)$$

Atomowy czynnik rozpraszania uwzględnia przestrzenną rozciągłość atomów. Zależy on od wektora rozpraszania $\mathbf{g}$, a za jego pośrednictwem — od wyrażenia $(\sin \vartheta/\lambda)$, zgodnie z warunkiem Bragga. Typową zależność A od tego wyrażenia przedstawiono na rys. 6/15. Krzywe tego typu otrzymuje



6/15 Typowy wykres zależności czynnika rozpraszania atomowego A od zmiennej $x = (\sin \vartheta)/\lambda$

się w drodze doświadczalnej; stanowią one cenne źródło informacji o rozkładzie elektronów $p(\mathbf{r})$ w atomach.

Atomy tego samego pierwiastka mają jednakowy czynnik atomowy. Jeśli jednak sieć składa się z atomów różnego rodzaju, to ich czynniki atomowe mogą być różne. Wymaga to pewnego uogólnienia wzoru (6/17) na czynnik strukturalny. Każdy składnik typu $\exp(i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}_j)$ należy w ogólności pomnożyć przez czynnik atomowy A_j odpowiadający j -temu atomowi w obrębie komórki elementarnej. Tak więc wzór na czynnik S dla sieci złożonych ma postać

$$S = \sum_j A_j e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}_j} \quad (6/17a)$$

przy czym sumowanie rozciąga się na wszystkie atomy w jednej komórce elementarnej.

Rozpraszanie sprężyste, o jakim mówiliśmy dotychczas, wykorzystuje się do wyznaczania struktury ciał stałych. Efekty dynamiczne są przedmiotem badań opartych na rozpraszaniu niesprężystym, podczas którego zmienia się długość wektora falowego.

6.5 DEFEKTY SIECI KRystalicznej

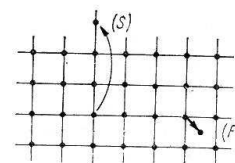
Rzeczywiste ciała stałe mają znacznie bardziej skomplikowaną budowę, niż by to wynikało z założenia idealnej struktury krystalicznej. Przede wszystkim sieć nie jest nieskończenie rozciągnięta, lecz ograniczona powierzchniami swobodnymi próbki. W monokryształach powierzchnie te odzwierciedlają w odpowiedni sposób symetrię sieci krystalicznej. Zachowanie się atomów i elektronów w pobliżu powierzchni jest inne niż wewnątrz kryształu i może być opisywane za pomocą specyficznych stanów powierzchniowych, charakteryzujących się szybkim zanikiem ich amplitudy w miarę oddalania się od powierzchni próbki. Stany te odgrywają istotną rolę w wielu zagadnieniach.

Spośród wielu różnych defektów sieci w zasadzie najważniejsze, przynajmniej z punktu widzenia elektroniki, są tzw. *defekty punktowe*, do których należą także atomy domieszkowe. Występują one w każdym kryształ, nawet najbardziej czystym chemicznie. Nawet tak mała ich ilość, jak $10^{-7}\%$, oznacza obecność ok. 10^{13} defektów (atomów domieszkowych) w 1 cm^3 .

Atomy domieszkowe zajmują położenia międzywęzłowe albo wchodzą na pozycje węzłowe, zastępując atomy macierzyste. Mogą przy tym być od siebie odizolowane lub tworzyć zespoły różnej wielkości. Swymi rozmiarami i naturą różnią się od atomów macierzystych, powodując pewną deformację swego najbliższego otoczenia i przyczyniając się do powstawania zlokalizowanych stanów domieszkowych różnego typu: elektronowych, magnetycznych i innych. Amplitudy stanów domieszkowych szybko maleją wraz z oddalaniem się od stanu domieszkowego. W ten sposób domieszki mogą w istotny sposób wpływać na właściwości kryształów.

Jednocześnie atomy domieszkowe są centrami rozpraszania dla nośników prądu; w niskich temperaturach ten mechanizm rozpraszania jest dominujący i przejawia się w istnieniu tak zwanego *oporu resztkowego*. W półprzewodnikach wpływ domieszek na przewodnictwo elektryczne jest kluczowy, od nich pochodzi bowiem główna część nośników prądu. Dobierając odpowiedni rodzaj atomów domieszkowych można wpływać na charakter przewodnictwa (elektronowe bądź dziurowe).

Szczególnym rodzajem defektów punktowych są występujące w sieci luki (wakanse), czyli nie obsadzone węzły sieci. Często towarzyszą im macierzyste atomy międzywęzłowe, które opuszczając swe węzły tworzą wakanse (rys. 6/16). Defekty typu „czystych” wakanów noszą nazwę *defektów Schottky'ego*, a wakanse stowarzyszone z atomami międzywęzłowymi — *defektów*



6/16 Powstawanie defektów Schottky'ego S i Frenkla F

Frenkla. Oba typy defektów nie mają ustalonych położenia, lecz mogą przesuwać się wzdłuż kryształu.

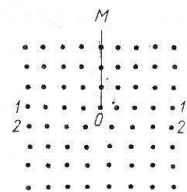
Defekty Schottky'ego są zwykle skutkiem „wyparowania” zewnętrznego: atom opuszczający swe położenie przesuwa się w kierunku powierzchni i tam pozostaje na jednym z węzłów zewnętrznych. W nowym położeniu atom taki ma mniej sąsiadów niż analogiczny atom pozostający w położeniu międzywęzłowym wewnątrz kryształu. W związku z tym szansa wyparowania zewnętrznego jest większa niż wewnętrznego, prowadzącego do powstania defektu Frenkla. Luka, która pozostaje po wyparowanym atomie, zwykle dyfunduje w głąb próbki.

Powstawanie defektów tych typów wiąże się z fluktuacjami energii atomów kryształu, znajdującego się w stanie równowagi. Te atomy, których energia znacznie przewyższa średnią energię atomu w danej temperaturze, mogą przezwyciężyć barierę potencjału, wytworzoną przez sąsiednie atomy i przejść w nowe położenie. Liczba takich atomów zależy oczywiście od temperatury.

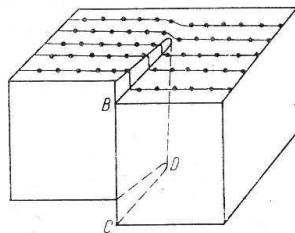
Zależność koncentracji defektów od temperatury można oszacować korzystając z rozkładu Boltzmanna. Jeśli energię potrzebną do utworzenia defektu, czyli energię aktywacji, oznaczmy przez E_d , to liczba atomów o energiach przewyższających tę wartość jest proporcjonalna do $\exp(-E_d/kT)$; współczynnik proporcjonalności jest rzędu $10^3 N \div 10^4 N$, przy czym N — liczba atomów w kryształach. Ponieważ energia aktywacji jest zwykle zbliżona do 1 eV, więc koncentracja defektów w temperaturze 300 K wynosi $10^{-12}\%$. W temperaturze $T = 900$ K otrzymujemy ok. 1% defektów; wartość ta jest bliska wartości odpowiadającej koncentracji defektów w pobliżu punktu topnienia.

Bardzo ważnym typem defektów są *defekty liniowe*, czyli *dyslokacje*. Wyróżnia się dwa podstawowe rodzaje dyslokacji: *krawędziowe* i *śrubowe*.

Dyslokacja krawędziowa polega na pojawieniu się dodatkowej półpłaszczyzny sieciowej. Przekrój poprzeczny sieci krystalicznej w pobliżu takiej dyslokacji przedstawiono na rys. 6/17. W górnej części sieci mamy o jedną płaszczyznę atomową więcej (płaszczyzna OM). Płaszczyzna sieciowa oznaczona



6/17 Dyslokacja krawędziowa w przekroju poprzecznym. Odcinek OM symbolizuje dodatkową półpłaszczyznę



6/18 Dyslokacja śrubowa

numerem 1 zawiera jeden atom więcej w porównaniu z płaszczyzną numer 2. W kierunku prostopadłym do rysunku dyslokacja rozciąga się wzdłuż całego kryształu bądź też znacznej jego części.

Dyslokacja śrubowa polega na przesunięciu się części płaszczyzn atomowych względem siebie (rys. 6/18). W niezdeformowanej części kryształu (na lewo od odcinka AD) atomy tworzą sieć regularną. Na prawo od AD występuje przesunięcie w dół, zwiększające się w miarę oddalania się od odcinka AD w kierunku AB . Sam odcinek AD tworzy oś, wokół której atomy układają się w spiralę (lewo- lub prawoskrętną). Maksymalne przesunięcie względne obu części jest równe jednej stałej sieci a .

Dyslokacje wywierają istotny wpływ na właściwości mechaniczne materiałów. Łatwość, z jaką czyste kryształy ulegają odkształceniom plastycznym, tłumaczy się ruchem dyslokacji wzdłuż odpowiednich płaszczyzn. Zwiększanie wytrzymałości materiału polega na zwiększaniu oporów w ruchu dyslokacji. Dokonuje się to na wiele sposobów: mechaniczne zablokowanie ruchu przez wprowadzenie do sieci małych cząstek innej fazy, przytrzymanie dyslokacji przez domieszkowanie, wytworzenie częściowego uporządkowania (bliskiego zasięgu) lub też zwiększenie gęstości dyslokacji tak, by nastąpiło ich powiązanie. Trzeba jednak wyraźnie stwierdzić, że obecność dyslokacji przyczynia się do znacznego zmniejszenia wytrzymałości materiałów, w porównaniu z wytrzymałością kryształów idealnych. Ze wzrostem liczby dyslokacji wytrzymałość początkowo silnie maleje, osiąga pewien stan minimalny, a następnie wzrasta, choć dość powoli. Wszystkie wymienione metody zwiększania wytrzymałości materiałów odpowiadają temu ostatniemu zakresowi.

Wykorzystanie zakresu małych ilości dyslokacji, a w szczególności otrzymywanie kryształów bezdefektowych, wydaje się być kwestią najbliższej przyszłości. W specjalnych warunkach udaje się otrzymywać bardzo cienkie kryształy nitkowe (ang. *whiskers*), mające prawie idealną strukturę wewnętrzną. Ich wytrzymałość jest rzeczywiście bardzo duża i zbliżona do wartości teoretycznej, obliczonej dla kryształów idealnych.

Dyslokacje odgrywają również istotną rolę przy wzroście monokryształów. Obecność uskoku spowodowanego przecięciem dyslokacji śrubowej z powierzchnią kryształu znacznie przyspiesza proces dalszego wzrostu kryształu.

Dość powszechnym defektem strukturalnym są tak zwane *błędy ułożenia*. Błąd taki polega na tym, że jedna z płaszczyzn sieciowych jest przesunięta w stosunku do innej płaszczyzny o pewien wektor, który nie jest współmierny z żadnym wektorem translacji podstawowych danego kryształu. Zaburzenie tego typu występuje szczególnie w strukturach o gęstym upakowaniu, powodując zmianę kolejności określonej rodziny płaszczyzn sieciowych.

Szczególnym rodzajem defektów typu chemicznego są tzw. *centra barwne*. Występują one w kryształach jonowych; najwyraźniej przejawiają się one w kryształach typu NaCl , powodując ich specyficzne zabarwienie.

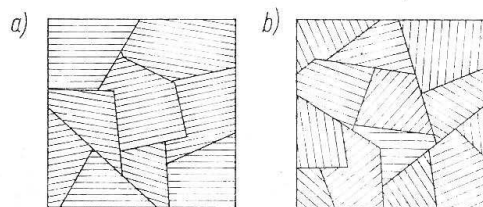
Centra barwne należą zasadniczo do efektów punktowych. Obecność takiego defektu jest związana z pojawieniem się dodatkowego ładunku ele-

ktrycznego, którego wartość i znak zależą od rodzaju defektu. Ładunek taki może działać na elektrony jak pułapka, wiążąc się z nimi w podobny sposób jak w atomie. Poziomy energetyczne tak zlokalizowanego elektronu odpowiadają energii promieniowania widzialnego. Absorbując fale o długościach z tego zakresu widma powodują one odpowiednią zmianę barwy kryształu. Stąd nazwa: centra barwne.

Istnieje wiele rodzajów centrów barwnych. Najpospolitsze to: centra F (luki w sieci anionowej), centra R (dwie sąsiadujące ze sobą luki w sieci anionowej) oraz centra V (neutralna cząsteczka domieszkowa). Centra F i R wiążą elektrony, a centra V — dziury (rozdz. 10).

Specyficznym rodzajem defektów sieci są różnego rodzaju wzbudzenia kryształu. Wykazują one właściwości zbliżone do korpuskularnych i dlatego mogą być traktowane jako tzw. quasi-cząstki. Przykładami takich wzbudzeń są drgania sieci krystalicznej oraz lokalne deformacje sieci, wywołane elektronami przewodnictwa.

Niezależnie od omówionych defektów sieci, rzeczywiste kryształy różnią się od idealnych jeszcze pod innym względem. Żaden kryształ nie stanowi idealnego monokryształu, lecz składa się z bloków, tylko w przybliżeniu ułożonych równolegle (rys. 6/19). Strukturę taką przyjęto nazywać *strukturą mozaikową*. Rozmiary poszczególnych bloków są rzędu 10^{-6} – 10^{-8} m, a róż-



6/19 Struktura mozaikowa
(a) monokryształu oraz
struktura polikrystaliczna (b)

nice w orientacji przestrzennej między blokami mogą sięgać nawet dziesiątki minut. Na każdej granicy między dwoma blokami powstaje warstwa przejściowa, w której dokonuje się ciągłe przejście między sieciami stykających się bloków. W warstwie przejściowej występują więc znaczne deformacje struktury, wskutek czego staje się ona skupiskiem wielu dyslokacji. Często bowiem przy zrastaniu bloków płaszczyzny atomowe kończą się na granicy bloku i w tym miejscu powstaje dyslokacja.

Niezależnie od struktury mozaikowej rzeczywiste ciała stałe występują z reguły w postaci polikrystalicznej. Podczas krystalizacji z roztworu powstaje jednocześnie wiele zarodków krystalizacji; powstałe z nich monokryształy zrastają się w końcu w jeden polikryształ. Poszczególne ziarna (zwane też kryształitami) mają zwykle postać nieregularnych wielościanów, których kształt nie odzwierciedla ich regularnej budowy wewnętrznej. Ponieważ rozkład przestrzenny i orientacja zarodków w czasie krystalizacji są zupełnie przypad-

kowe, więc orientacje ziaren w polikrystalicznej próbce są również chaotyczne. Dlatego polikryształy, w odróżnieniu od monokryształów, nie wykazują na ogół anizotropii różnych wielkości fizycznych. Wyjątek stanowią polikryształy z tzw. *teksturą*, w których, wskutek pewnych wpływów zewnętrznych, jakaś orientacja ziaren jest wyróżniona. Są to polikryształy (zwłaszcza ferromagnetyczne) najczęściej stosowane w praktyce. Istotny wpływ na właściwości polikryształu mają granice między ziarnami. Grubość warstwy granicznej zależy od względnej orientacji stykających się ziaren i jest tym większa, im bardziej różnią się te orientacje. Granice między ziarnami są obszarami o dużym stopniu deformacji idealnej sieci krystalicznej, wskutek czego mają one większą energię swobodną niż podobne obszary wewnątrz ziaren. Tym tłumaczy się znany fakt, iż przy podgrzewaniu czystych metali proces topnienia zaczyna się najpierw w obszarach granicznych, przy czym odbywa się to w temperaturze nieco niższej niż we wnętrzu ziaren. Ponadto na granicach między ziarnami następuje zwiększenie szybkości takich procesów, jak: dyfuzja atomów, reakcje chemiczne, przejścia polimorficzne i inne.

W zależności od aktualnych warunków zewnętrznych ciała stałe mogą mieć różne struktury krystaliczne. W związku z tym mówimy o różnych odmianach polimorficznych danej substancji. Tę odmianę polimorficzną, która jest stabilna w temperaturze pokojowej lub niższej, oznacza się zwykle literą α ; odmiany stabilne w coraz wyższych temperaturach — literami β , γ itd. Dla przykładu posłużymy się cyną, która w temperaturach nie przekraczających 286,5 K krystalizuje w sieci tetragonalnej; odmianę tę (α -Sn) nazywamy szarą cyną. Powyżej tej temperatury stabilniejsza jest sieć tetragonalna centrowana przestrzennie. Między obu odmianami mogą istnieć dość znaczne różnice: np. cyna α jest krucha, podczas gdy cyna β wykazuje dużą plastyczność.

Polimorfizm jest skutkiem zmian wartości, a niekiedy i charakteru sił międzyatomowych, jakie występują przy zmianie temperatury. Przejścia polimorficzne, czyli przejścia między dwiema różnymi odmianami polimorficznymi, są przejściami fazowymi pierwszego rodzaju, co oznacza, iż towarzyszy im wydzielanie lub pochłanianie ciepła. Wiąże się z tym możliwość tworzenia się struktur metastabilnych, które towarzyszą przegrzaniu lub przechłodzeniu. Struktury takie są mniej stabilne z teoretycznego punktu widzenia, ale mogą się utrzymywać dowolnie długo; niszczą je dopiero zaburzenia zewnętrzne.

Istnienie polimorfizmu jest szeroko wykorzystywane w produkcji stali i różnego rodzaju stopów. Obróbka chemiczna i inne procesy technologiczne są właśnie uwarunkowane przejściami polimorficznymi.

Na zakończenie tego punktu wymienimy jeszcze niektóre ważniejsze dane doświadczalne, związane z istnieniem defektów struktury krystalicznej. Najprostszym w zasadzie efektem jest zmiana gęstości kryształu. Występuje ona jedynie w obecności defektów Schottky'ego. Powstawanie luk w sieci powoduje wzrost objętości próbki, a tym samym zmniejszenie jej gęstości.

Gęstość odpowiedniego kryształu określa się na podstawie dyfrakcji promieni X , poprzez pomiar stałej sieci tego kryształu.

Istnienie defektów przejawia się także w przebiegu temperaturowej zależności pojemności cieplnej próbki. Wytworzenie pewnej ich liczby wymaga odpowiedniej pracy, stąd też energia wewnętrzna kryształu niedoskonałego jest większa niż energia kryształu idealnego. Ta dodatkowa energia jest z grubsza proporcjonalna do liczby defektów, a w tym samym do wyrażenia $\exp(-E_d/kT)$. Pojemność cieplna jest pochodną energii wewnętrznej względem temperatury, zatem jej zależność od T jest w przybliżeniu wykładnicza: $C_v \sim \exp(-E_d/kT)$. Wykres zależności logarytmu z C_v w funkcji odwrotności temperatury powinien więc być linią prostą, o nachyleniu określonym przez energię aktywacji defektów danego rodzaju. Przebieg taki rzeczywiście się obserwuje. Jest to zarazem sposób pomiaru energii E_d .

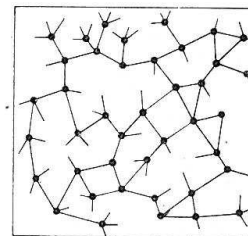
Defekty punktowe mają pewną ruchliwość, dzięki której mogą się przesuwać wzdłuż kryształu. Jeśli koncentracja defektów nie jest równomierna, to pojawia się dyfuzyjny transport masy. W przypadku defektów obdarzonych ładunkiem (jonów) transportowi masy towarzyszy transport ładunku elektrycznego. Jonowy prąd elektryczny można też uzyskać w próbkach z jednorodnym rozkładem defektów umieszczając próbkę w polu zewnętrznym. Zależność przewodnictwa jonowego od temperatury ma podobny charakter jak pojemność cieplna, a jego pomiar dostarcza dodatkowych informacji o defektach.

Niezależnie od omówionych w tym punkcie defektów, pojęcie idealnej sieci krystalicznej jest bardzo przydatne w fizyce ciała stałego. Będziemy się nim posługiwać w dalszej części książki, z wyjątkiem miejsc, w których będzie to wskazane w sposób jawny.

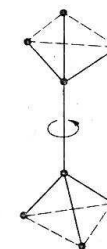
6.6 CIAŁA BEZPOSTACIOWE

Ciała bezpostaciowe (lub inaczej: amorficzne) stanowią dość liczną grupę substancji, których rola w technice szybko wzrasta. Szczególnie cenne okazały się właściwości amorficznych półprzewodników, które są wykorzystywane w elektronice. Bardzo obiecujące są perspektywy zastosowań metali amorficznych, które zaczynają być przedmiotem badań coraz liczniejszych ośrodków. Nie sposób też pominąć klasycznych ciał bezpostaciowych, jakimi są wszelkie szkła oraz wiele substancji organicznych.

Otrzymywanie ciał amorficznych opiera się głównie na dwóch technikach: nanoszenia na odpowiednie podłoże przez naparowanie oraz szybkie chłodzenie z fazy ciekłej. Pierwszą metodą otrzymuje się próbki w postaci cienkich warstw, drugą — w postaci litej. Materiały, które dość łatwo krystalizują, trudniej doprowadza się w większej ilości do stanu niekrystalicznego i dla nich stosuje się metodę pierwszą. Przykładem takich substancji są klasyczne półprzewodniki, jakimi są german i krzem. Szkła i materiały szklopodobne zachowują się natomiast odmiennie i są wytwarzane przez oziębianie. Oprócz



6/20 Schematyczne przedstawienie struktury amorficznej



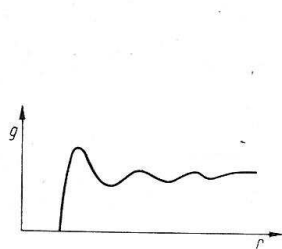
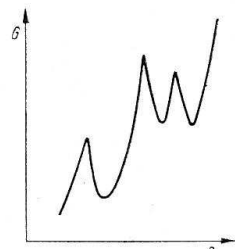
6/21 Dwa sąsiadujące czworościany elementarne struktury amorficznej

tych metod stosuje się także inne, wśród których warto wymienić elektrolityczne osadzanie z roztworu i rozpylanie katodowe.

Podstawową cechą odróżniającą ciała bezpostaciowe od ciał krystalicznych jest brak uporządkowania dalekiego zasięgu. Rozmieszczenie atomów jest w nich mniej lub więcej chaotyczne (rys. 6/20). Jednak, w przeciwieństwie do gazów (ale podobnie jak w cieczach), nie jest ono zupełnie przypadkowe. Siły działające między atomami w ciałach amorficznych są podobne do sił istniejących w kryształach, dzięki czemu w ciałach tych występuje uporządkowanie bliskiego zasięgu, sięgające na odległość kilku nm. Wskutek tego najbliższe otoczenie każdego atomu wykazuje duży stopień podobieństwa do otoczenia występującego w odpowiednim stanie krystalicznym. Na przykład, zarówno w krystalicznym, jak i amorficznym germanie podstawową jednostką strukturalną jest czworościan, zawierający cztery atomy na wierzchołkach i jeden w środku. W germanie krystalicznym orientacje przestrzenne wszystkich czworościanów są zgodne, w germanie amorficznym natomiast stykające się czworościany mogą tworzyć różne, zupełnie przypadkowe kąty względem osi łączącej środki obu czworościanów (rys. 6/21).

Struktury ciał krystalicznych nie można opisywać przy użyciu pojęć stosowanych w krystalografii. Podstawową funkcją charakteryzującą rozmieszczenie atomów w próbce amorficznej jest funkcja rozkładu $g(r)$, mająca sens średniej gęstości atomów w otoczeniu punktu r , przy założeniu, że początek układu odniesienia znajduje się w jednym z atomów sieci. W układach krystalicznych funkcja ta ma ostre maksima w położeniach węzłowych, a poza nimi jest równa zero. W ciałach bezpostaciowych maksima te ulegają silnemu rozmyciu. Prawdopodobieństwo znalezienia innego atomu w dowolnej pozycji r jest różne od zera (rys. 6/22), chociaż pewne położenia, korespondujące z położeniami węzłowymi w regularnej sieci krystalicznej, są bardziej prawdopodobne niż inne.

Ponieważ ciała amorficzne są izotropowe (we wszystkich kierunkach zachowują się jednakowo), zwykle używa się nie funkcji $g(r)$, lecz tylko jej części radialnej, powstałej przez scałkowanie $g(r)$ po wszystkich kątach.

6/22 Funkcja rozkładu $g(r)$ dla ciał amorficznych6/23 Typowy przebieg funkcji $G(r)$ dla ciał amorficznych

Sprowadza się to do pomnożenia $g(r)$ przez $4\pi r^2$, gdyż $g(r)$ nie zależy od kątów sferycznych θ i φ . Tak otrzymana funkcja — oznaczmy ją przez $G(r)$ — ma znaczenie średniej gęstości atomów w odległości r od ustalonego, dowolnie wybranego atomu. Przebieg tej funkcji dla krzemu amorficznego naszkicowano na rys. 6/23. Iloczyn $G(r) dr$ ma znaczenie średniej liczby atomów, zawartych w warstwie sferycznej o promieniu r i grubości dr , uważanej za bardzo małą.

Funkcja $G(r)$ ma kilka wyraźnych ekstremów. Położenie pierwszego maksimum odpowiada promieniowi pierwszej sfery koordynacyjnej i określa odległość najbliższych sąsiadów od atomu centralnego. Wartość ta pokrywa się z grubszą z analogiczną wartością dla atomu krystalicznego. Dla krzemu wynosi ona w przybliżeniu 0,235 nm. Powierzchnia pod pierwszym maksimum daje liczbę najbliższych sąsiadów, czyli liczbę koordynacyjną. Ta wartość również jest zbliżona do odpowiedniej wartości dla stanu krystalicznego i wynosi ok. 4 dla krzemu i germanu. Ze wzrostem odległości pojawiają się coraz większe różnice między stanami amorficznym i krystalicznym, gdyż coraz bardziej daje znać o sobie brak uporządkowania dalekiego zasięgu w ciałach amorficznych.

W przypadku szkła wieloskładnikowych, o składzie nie mającym swego odpowiednika w postaci związku w fazie krystalicznej, w ogóle nie wiadomo, jaki przyjąć model struktury.

Badania strukturalne ciał bezpostaciowych są prowadzone metodami dyfrakcji rentgenowskiej i elektronowej. Otrzymywane obrazy dyfrakcyjne zawierają wiele szerokich pierścieni i nie wykazują żadnej struktury, która świadczyłaby o występowaniu korelacji położenia atomów odległych o więcej niż kilka nm. Mierzając rozkład kątowy rozproszonego promieniowania i stosując przekształcenie Fouriera można uzyskać funkcję rozkładu radialnego $G(r)$.

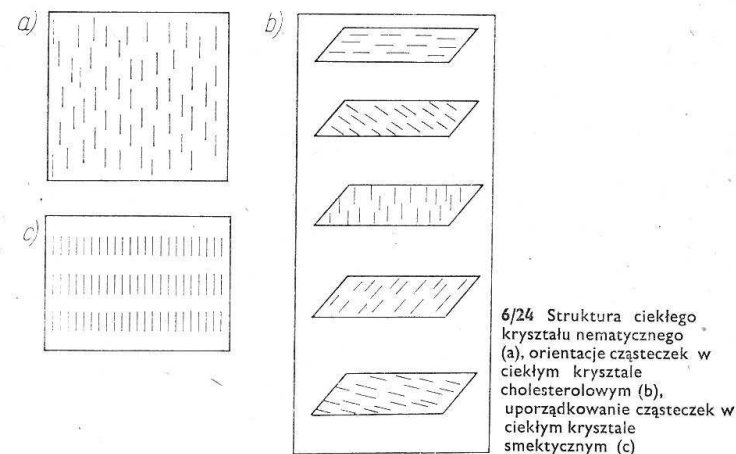
Teoretyczne badania ciał bezpostaciowych są znacznie trudniejsze niż badania ciał krystalicznych. Często trzeba stosować komputerowe metody symulacyjne. Niemniej postęp w zrozumieniu wielu właściwości tych ciał jest ogromny.

6.7 CIEKŁE KRYSZTAŁY

Mianem ciekłych kryształów określa się pewną grupę substancji wykazujących dwie, na pozór wykluczające się cechy; anizotropię kilku właściwości optycznych, elektrycznych i magnetycznych, charakterystyczną dla ciał krystalicznych, a jednocześnie typową dla cieczy małą lepkość i łatwość deformacji. Właściwości te sprawiają, że w wielu zastosowaniach ciekłe kryształy są niezastąpione.

Istotą stanu ciekłokrystalicznego jest określone uporządkowanie cząsteczek danej substancji. W zależności od charakteru tego uporządkowania wyróżniono trzy zasadnicze grupy ciekłych kryształów: nematyczne, cholesterolowe i smektyczne.

Cząsteczki związku tworzącego *kryształ nematyczny* są zwykle mocno wydłużone, a ich osie długie są zorientowane w jednym kierunku (rys. 6/24a).



6/24 Struktura ciekłego kryształu nematycznego (a), orientacje cząsteczek w ciekłym kryształach cholesterolowym (b), uporządkowanie cząsteczek w ciekłym kryształach smektycznym (c)

Środki tych cząsteczek są rozmieszczone chaotycznie, a ich końce są albo swobodne, albo przyczepione do ścianek pojemnika. Stąd wywodzi się nazwa tych kryształów — *nema* po grecku oznacza „nić”.

Ciekłe kryształy *cholesterolowe* różnią się od kryształów nematycznych sposobem uporządkowania osi długich. Ośrodek taki można podzielić na warstwy równoległe. Cząsteczki należące do jednej warstwy są zorientowane wzdłuż jednej osi, podobnie jak w ciekłym kryształach nematycznych (rys. 6/24b). Lokalne osie nematyczne na poszczególnych warstwach nie są równoległe, lecz układają się w spiralę. Kąt skręcenia między sąsiadującymi ze sobą warstwami wynosi ok. 15 minut kątowych. Należy zaznaczyć, iż omawiane warstwy są jednocząsteczkowe, tak że „skok spirali”, czyli najmniejszy odcinek, na którym orientacja cząsteczki zmienia się o 360° , jest bardzo mały.

Wreszcie w ciekłych *kryształach smektycznych* (*smegma* po grecku „mydło”) cząsteczki są uporządkowane tak, że ich osie są zorientowane w jednym kierunku, a jednocześnie są ułożone w warstwy prostopadłe do kierunku orientacji (rys. 6/24c). Ten ostatni typ ciekłych kryształów wykazuje więc najwyższy stopień uporządkowania.

Dla pewnych związków mogą wystąpić przy ogrzewaniu dwie kolejne fazy ciekłokrystaliczne, np. najpierw faza smektyczna, potem nematyczna; przy dalszym ogrzewaniu pojawia się zwykła ciecz. Zmianę fazy można uzyskać przez rozcieńczenie ciekłego kryształu jakimś rozpuszczalnikiem albo innym ciekłym kryształem.

Ciekłe kryształy są dość rozpowszechnione w przyrodzie. Prawie 10% wszystkich związków organicznych ma fazę ciekłokrystaliczną. Faza ta występuje w wielu substancjach w zakresie temperatur od 200 do 500 K. Szczególną rolę odgrywają one w biologii, stanowiąc główny składnik błon komórkowych.

Największą grupę substancji mogących mieć fazę ciekłokrystaliczną stanowią związki aromatyczne, zawierające pierścienie benzenowe, lub — rzadziej — naftalenowe. Odrębną grupę stanowią pochodne cholesterolu.

Zadania

- 6.1. Oblicz objętość komórki elementarnej dla sieci kubicznej centrowanej przestrzennie i powierzchniowo, korzystając z wektorów a'_1, a'_2 oraz a'_3 , zdefiniowanych na rys. 6/4. Bok sześcianu jest równy a .
- 6.2. Oblicz liczbę koordynacyjną, czyli liczbę najbliższych sąsiadów, dla sieci kubicznych. Porównaj z liczbą drugich sąsiadów.
- 6.3. Wykaż, że strukturę o najgęstszym upakowaniu można także otrzymać ze struktury kubicznej, centrowanej powierzchniowo.
- 6.4. Wykaż, że stopień wypełnienia przestrzeni przez kule ułożone możliwie najgęściej wynosi 0,74.
- 6.5. Wykaż, że sieć odwrotna do sieci kubicznej centrowanej przestrzennie jest siecią kubiczną, centrowaną powierzchniowo i na odwrót.
- 6.6. Korzystając z definicji wektorów b_j pokaż, że objętość komórki elementarnej w sieci odwrotnej jest równa odwrotności objętości komórki elementarnej w sieci prostej, pomnożonej przez $(2\pi)^3$.
- 6.7. Oblicz czynnik strukturalny S dla NaCl. Przyjmij, że atomowy czynnik rozpraszania dla sodu A_{Na} różni się od wartości tego czynnika dla chloru równego A_{Cl} . *Wskazówka.* Komórka elementarna (sześcian o boku a) zawiera 4 jony sodu i cztery jony chloru. Wyznacz współrzędne tych jonów względem trzech krawędzi podstawowego sześcianu.
- 6.8. Atomowy czynnik rozpraszania jest z grubsza proporcjonalny do liczby elektronów Z w rozważanym atomie: $A \sim Z$. Korzystając z tego faktu porównaj czynnik A dla atomów potasu i chloru oraz dla jonów potasu i chloru. Czy możliwe jest pełne zerowanie się czynnika strukturalnego S dla płaszczyzn z nieparzystymi wskaźnikami Millera? (sieć KCl jest tego samego typu co sieć NaCl). Dane doświadczalne świadczą o całkowitym wygaszaniu promieniowania odbitego od takich płaszczyzn. Jaki wniosek wynika stąd w odniesieniu do charakteru wiązań w tym kryształ?
- 6.9. Narysuj pierwszych pięć stref Brillouina dla dwuwymiarowej sieci kwadratowej.
- 6.10. Narysuj pierwszą strefę Brillouina dla sieci kubicznych.

Zadania

- 6.11. Załóżmy, że na próbkę pada monochromatyczna wiązka promieni X i próbka (monokryształ) obraca się wokół osi prostopadłej do padającego promieniowania. Kryształ jest otoczony kliszą zwiniętą w cylinder, którego oś pokrywa się z osią obrotu kryształu. Opisz otrzymany na kliszy obraz dyfrakcyjny. Przeprowadź podobną analizę dla przypadku, gdy zamiast obracanego monokryształu użyjemy nieruchomą próbkę, zawierającą proszek krystaliczny (metoda Debye'a-Scherrera).

Metale stanowią bardzo liczną grupę substancji, do której należy blisko 75% wszystkich pierwiastków oraz wiele związków i stopów tych pierwiastków. Wykazują one dużo wspólnych właściwości, spośród których najważniejszymi są:

- duże przewodnictwo elektryczne, które w normalnych warunkach jest odwrotnie proporcjonalne do temperatury;
- duże przewodnictwo cieplne, które w dostatecznie wysokich temperaturach jest niezależne od temperatury;
- dość duża i niezależna od temperatury koncentracja elektronów przewodnictwa;
- silna absorpcja optyczna, sprawiająca, iż metale są nieprzezroczyste; charakterystyczny połysk;
- podatność na zmiany kształtu.

W uzupełnieniu do punktów a) i b) warto dodać, iż stosunek przewodnictwa cieplnego λ do przewodnictwa elektrycznego σ jest proporcjonalny do temperatury T , przy czym współczynnik proporcjonalności nie zależy od rodzaju metalu. Nosi on nazwę *liczby Lorentza* L . Możemy więc napisać

$$\frac{\lambda}{\sigma} = LT \quad (11/1)$$

przy czym

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2$$

Wzór (11/1) jest wyrazem znanego od dawna *prawa Wiedemanna-Franza* i jest bardzo znamienny dla metali w normalnych warunkach.

Właściwości substancji metalicznych są związane z charakterem wiązania metalicznego. Jego istotą jest oddziaływanie między elektronami przewod-

nictwa, powstałymi w wyniku „kolektywizacji” elektronów walencyjnych izolowanych atomów z siecią jonów dodatnich. Wiązanie to nie wykazuje żadnego ukierunkowania ani wysycania. W związku z tym liczba najbliższych sąsiadów jest ograniczona tylko możliwościami geometrycznymi. Tym tłumaczy się fakt krystalizowania metali w strukturach odznaczających się dużymi wartościami liczby koordynacyjnej (liczby najbliższych sąsiadów). Większość jednoskładnikowych metali ma strukturę najgęstszego upakowania (bądź heksagonalną, bądź kubiczną centrowaną powierzchniowo), z liczbą koordynacyjną równą 12, albo strukturę kubiczną centrowaną przestrzennie, z liczbą koordynacyjną równą 8. Niezależność kierunkowa wiązania metalicznego jest też powodem, że pierwiastki metaliczne łatwo tworzą stopy, jeżeli tylko ich pierwotne struktury były jednakowe.

Spśród wielu interesujących zagadnień fizycznych związanych z metalami, w tym rozdziale omówimy tylko kilka najbardziej istotnych z praktycznego i poznawczego punktu widzenia: przewodnictwo elektryczne, emisję elektronową z powierzchni metalu i in.

11.1 PRZEWODNICTWO ELEKTRYCZNE METALI

Nośnikami prądu w metalach są zasadniczo elektrony, których ładunek i masa efektywna pokrywają się — w granicach błędu doświadczalnego — z odpowiednimi wartościami dla elektronów swobodnych. Umożliwia to traktowanie elektronów przewodnictwa jak elektronów swobodnych. W bardziej zaawansowanych modelach niezbędne jest uwzględnienie szczegółów struktury pasmowej, zresztą bardzo bogatej, jednak wykracza to daleko poza ramy niniejszego podręcznika.

Koncentracja tych elektronów jest w metalach dość duża; typową wartością jest dla nich 10^{29} elektronów na 1m^3 . Odpowiednio do niej otrzymuje się znaczne wartości energii Fermiego E_F . A oto zestawione wartości E_F dla kilku pierwiastków:

Pierwiastek	Na	K	Cu	Ag	Mg	Al
Energia Fermiego [eV]	3,1	2,1	7,0	5,5	7,1	11,7

Ponieważ rozmycie temperaturowe energii (kT) jest rzędu 10^{-3} eV dla temperatur pokojowych, gaz elektronowy w metalach zawsze jest silnie zdegenerowany i musi być opisywany przy użyciu rozkładu Fermiego-Diraca.

W celu określenia przewodnictwa elektrycznego metalu posłużymy się wynikami otrzymanymi w rozdz. 5. Wykazaliśmy tam, że gęstość prądu elek-

tronowego j , płynącego w kierunku przyłożonego pola elektrycznego E , może być zapisana w następującej postaci ogólnej;

$$j = -e^2 E \sum_k \tau v_E^2 \frac{df_0}{dE}$$

przy czym: e — ładunek elementarny; τ — czas relaksacji; f_0 — funkcja Fermiego; v_E — prędkość elektronu w kierunku przyłożonego pola.

Pochodna funkcji Fermiego względem energii jest dla metali różna od zera tylko w małym przedziale wokół energii Fermiego. W tak małym zakresie energii funkcje τ oraz v_E^2 można uważać za stałe i równe swym wartościom na poziomie Fermiego. Dzięki temu można je umieścić przed znakiem sumy.

Sumowanie po elektronach można zastąpić przez całkowanie po energii, używając do tego celu funkcji gęstości stanów $g(E)$. Również tę funkcję można wynieść przed znak całki, przybliżając ją przez jej wartość na poziomie Fermiego. W rezultacie wzór na j redukuje się do wyrażenia

$$j = -e^2 E \tau_F (v_E^2)_F g(E_F) \int_0^\infty \frac{df_0}{dE} dE$$

Całka występująca po prawej stronie ostatniej równości jest oczywiście równa -1 . Natomiast kwadrat prędkości v_E^2 na poziomie Fermiego przybliżymy przez jedną trzecią kwadratu prędkości całkowitej na tym poziomie

$$(v_E^2)_F = \frac{1}{3} (v^2)_F = \frac{2}{3m} E_F$$

Jednocześnie $g(E_F)$ wyrażamy przez E_F

$$g(E_F) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_F)^{1/2}$$

Ponieważ

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

(n — koncentracja gazu elektronowego), po prostych przekształceniach dochodzimy do wzoru

$$j = \frac{ne^2 \tau_F}{m} E$$

skąd otrzymujemy ostateczny wzór na przewodność właściwą σ

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau_F}{m} \quad (11/2)$$

Formalnie identyczny wzór można otrzymać również przy klasycznym opisie elektronów. Jeśli bowiem zamiast funkcji Fermiego jako f_0 użyjemy

funkcji Boltzmann

$$f_0(E) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-E/kT}$$

oraz przyjmiemy czas relaksacji jako niezależny od energii, to gęstość prądu

$$j = e^2 E \frac{1}{kT} \int_0^\infty v_E^2 f_0(E) g(E) dE$$

gdyż

$$\frac{df_0}{dE} = -\frac{1}{kT} f_0$$

Całka

$$\int_0^\infty \frac{1}{2} m v_E^2 f_0(E) g(E) dE$$

przedstawia średnią energię kinetyczną n elektronów, poruszających się w kierunku przyłożonego pola. Zgodnie z wynikami rozdz. 5, energia ta wynosi $\frac{1}{2} nkT$. Wobec tego

$$j = \frac{ne^2 \tau}{m} E = \sigma E$$

a więc wynik podobny jak w ujęciu kwantowym. Jedyna różnica między obu podejściami jest zawarta w interpretacji czasu relaksacji. W modelu klasycznym posługujemy się czasem relaksacji wspólnym dla wszystkich elektronów i niezależnym od ich energii. W modelu kwantowym występuje tylko τ_F , czyli czas relaksacji dla elektronów o energiach zbliżonych do energii Fermiego. Odzwierciedla to fakt, że w rzeczywistości w przewodnictwie elektrycznym uczestniczą efektywnie tylko takie elektrony, których energie są bliskie E_F . Ma to bezpośredni związek z silną degeneracją gazu elektronowego w metalach.

Pod wpływem pola elektrycznego funkcja rozkładu stanu równowagowego ulega przesunięciu o wartość $\delta = eE/m$ w kierunku równoległym do pola w przestrzeni k . W przypadku klasycznym rozkład ma kształt dzwonowaty i jego przesunięcie powoduje zmianę pędów większości elektronów. Nic nie stoi na przeszkodzie, by w przewodnictwie uczestniczyły wszystkie elektrony. W ujęciu kwantowym funkcja rozkładu jest stała w znacznym obszarze energii i jej przesunięcie jest równoznaczne z przeniesieniem dość małej części elektronów z jednego brzegu kuli Fermiego na drugi, przeciwnieległy. Elektrony wnętrza kuli Fermiego nie biorą udziału w transporcie, gdyż każdy stan jest otoczony stanami obsadzonym i zmiana pędu pojedynczego elektronu nie jest możliwa ze względu na zakaz Pauliego. Przeskok poza kulę Fermiego byłby związany ze znaczną zmianą energii, a to jest mało prawdopodobne.

Czas relaksacji τ można z grubsza określić jako stosunek średniej drogi swobodnej elektronu λ do jego średniej prędkości $\langle v \rangle$

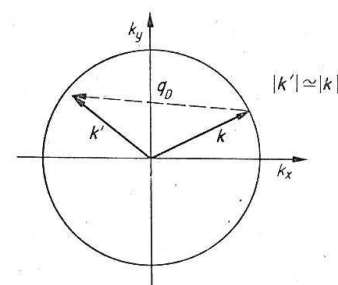
$$\tau = \frac{\lambda}{\langle v \rangle} \quad (11/3)$$

W obrazie klasycznym średnia droga swobodna jest rzędu odległości międzyatomowych, gdyż każdy atom stanowi odrębne centrum rozpraszania. Zasadniczo nie zależy ona od temperatury. Średnia prędkość natomiast jest proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z T : $v \sim \sqrt{T}$, gdyż średnia energia kinetyczna elektronu jest równa $\frac{3}{2} kT$. Wobec tego przewodność właściwa σ byłaby odwrotnie proporcjonalna do $\sqrt{T}$, a opór właściwy — wprost proporcjonalny do $\sqrt{T}$: $\rho = 1/\sigma \sim \sqrt{T}$. W rzeczywistości w szerokim zakresie temperatur (niezbyt niskich) opór właściwy ρ jest proporcjonalny do T , co istotnie różni się od przewidywań teorii klasycznej.

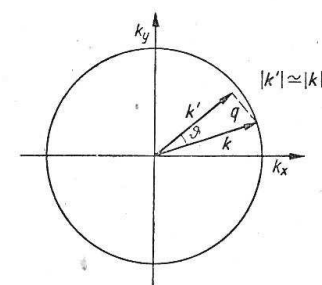
W ujęciu kwantowym należy się ograniczyć do elektronów na poziomie Fermiego. Tym razem średnia prędkość takich elektronów nie zależy od temperatury, gdyż sama energia Fermiego jest słabo zależna od T . Średnia droga swobodna natomiast ma teraz inny sens. Rozpraszanie elektronów polega na rozpraszaniu związanych z nimi fal de Broglie'a, a przynajmniej tak może być interpretowane. Długości fal elektronowych są znacznie większe niż odległości międzyatomowe w kryształach, dzięki czemu idealna sieć krystaliczna nie powoduje żadnego rozpraszania fal elektronowych. Wynika to również z twierdzenia Blocha, zgodnie z którym wektor falowy k jest „dobrą” liczbą kwantową (ściślej: trójką liczb) dla struktur idealnie okresowych. Oznacza to, że wektor k nie ulega zmianie podczas ruchu wzdłuż sieci krystalicznej, czyli że nie ma rozpraszania przez taką sieć. Centrami rozpraszania są jedynie te niejednorodności sieci, których rozmiary są porównywalne z długościami fal elektronowych. Można je podzielić na stacjonarne defekty struktury oraz defekty „dynamiczne”, jakimi są fonony. Intuicyjnie jest zrozumiałe, że rozpraszanie na defektach stacjonarnych jest niezależne od temperatury, a rozpraszanie na fononach powinno przejawiać taką zależność w sposób istotny.

Rozpraszanie elektronów na fononach jest podstawowym mechanizmem warunkującym istnienie oporu elektrycznego. Wymaga ono subtelniejszej analizy, którą przeprowadzimy oddzielnie dla niskich i wysokich temperatur. Bardziej zaawansowana teoria jest oparta na rozbudowanym aparacie matematycznym i dlatego nie będziemy jej tutaj przytaczać, odsyłając Czytelnika do bardziej specjalistycznych monografii.

W temperaturach wysokich są wzbudzone, praktycznie biorąc, wszystkie fonony, których wektory falowe q znajdują się wewnątrz kuli Debye'a; ich wartości są zawarte w przedziale od 0 do $q_D = (6\pi^2 n)^{1/3}$, przy czym n — liczba atomów w jednostce objętości. W metalach promień kuli Debye'a q_D ma podobną wartość jak promień kuli Fermiego dla elektronów k_F . W związku z tym



11/1 Rozpraszanie elektronów przewodnictwa w wysokich temperaturach. Możliwe są duże zmiany kierunku pędu elektronu



11/2 Rozpraszanie elektronów przewodnictwa w niskich temperaturach. Możliwe są tylko niewielkie zmiany kierunku pędu elektronu

kierunek wektora falowego elektronu może ulec znacznej zmianie w wyniku zderzenia z fononem — różnica $|k - k'|$ jest bowiem rzędu k_F (rys. 11/1). Mimo zbliżonych wartości pędów elektronu i fononu ich energie bardzo się różnią. Energia Fermiego jest rzędu 5 eV, podczas gdy energia Debye'a — rzędu 0,025 eV. Wiąże się to z różnymi relacjami dyspersyjnymi dla obu typów cząstek; energia elektronu jest proporcjonalna do kwadratu jego wektora falowego, a energia fononu — do q .

Istotną rolę w rozpraszaniu elektron-fonon w wysokich temperaturach odgrywają głównie te fonony, których wektory falowe leżą blisko powierzchni kuli Debye'a. Liczba takich fononów jest wprost proporcjonalna do temperatury, co wynika z rozważań przeprowadzonych w rozdz. 8. Średnia droga swobodna ze względu na to rozpraszanie jest więc odwrotnie proporcjonalna do T . Stąd wniosek, iż w wysokich temperaturach $\rho \sim T$, a przewodność właściwa $\sigma \sim T^{-1}$. Jeśli współczynnik proporcjonalności między σ a T^{-1} oznaczymy przez η , to możemy zapisać $\sigma = \eta T^{-1}$. Wartości współczynnika η dla kilku metali zestawiono w tabelce; za jego jednostkę przyjęto tu wielkość $10^9 \text{ K}/\Omega \cdot \text{m}$.

Metal	Na	Cu	Ag	Mg	Al	Pb	Bi	Pt
η	6,39	17,6	18,0	6,93	10,9	1,42	0,25	2,73

W niskich temperaturach wektory falowe fononów są małe, znacznie mniejsze niż q_D . Wobec tego zmiana wektora falowego (pędu) elektronu w wyniku zderzenia z fononem też jest mała. W tym zakresie temperatur mamy więc do czynienia z rozpraszaniem pod małymi kątami (rys. 11/2). Średnia energia fononu jest teraz rzędu kT , a średnia liczba fononów jest proporcjonalna do T^3 (rozdz. 8). Od temperatury zależy także kąt rozpraszania elektronu. Zależność ta stanie się widoczna, jeżeli przypomnimy sobie ogólne wyrażenie

na czas relaksacji, wyprowadzone w rozdz. 5. Przy ustalonych wartościach wektorów k i k' odwrotność czasu relaksacji zawiera czynnik $(1 - \phi(k')/\phi(k))$, który przy rozpraszaniu sprężystym redukuje się do czynnika $(1 - \cos \vartheta)$, gdyż funkcja ϕ jest proporcjonalna do wektora falowego. Jeśli kąt rozpraszania jest mały, to $(1 - \cos \vartheta) \approx \frac{1}{2} \vartheta^2$. Ale $\vartheta \approx q/k$ (rys. 11/2), zatem ϑ^2 jest proporcjonalne do q^2 , a w konsekwencji — do kwadratu energii fononu, czyli — średnio — do $(kT)^2$. Możemy więc napisać

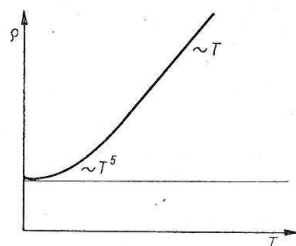
$$\frac{1}{\tau} \sim T^2/T^3 \sim T^5$$

Opór związany z rozpraszaniem na fononach w niskich temperaturach jest więc proporcjonalny do T^5

$$\rho \sim T^5 \quad (11/4)$$

Wynik ten w pełni zgadza się z obserwacjami doświadczalnymi.

Rozpraszanie elektronów na domieszkach stacjonarnych wymaga uwzględnienia dodatkowego członu, nie wykazującego zależności od temperatury. Jest to tzw. *opór resztkowy*, nie znikający nawet w temperaturę zera bezwzględnego. Wskutek tego wykres zależności oporu właściwego ρ od temperatury ma przebieg przedstawiony na rys. 11/3. Wyjątek stanowią metale, które w niskich temperaturach przechodzą w stan nadprzewodzący; ich opór zmniejsza się wówczas do zera w pewnej temperaturze $T_0 \neq 0$ i pozostaje tak aż do temperatury zera bezwzględnego.



11/3
Typowa zależność oporu właściwego metalu normalnego (nie wykazującego nadprzewodnictwa) od temperatury

W ostatnich latach duże zainteresowanie wzbudziło rozpraszanie elektronów na stacjonarnych domieszkach magnetycznych, jakimi są np. jony metali przejściowych. Ponieważ elektrony również mają własne momenty magnetyczne, przeto można było oczekiwać dodatkowych efektów, związanych z oddziaływaniem momentów magnetycznych elektronów i jonów domieszkowych. Okazało się, że przyczynek do oporu pochodzący od tego mechanizmu rozpraszania jest silnie zależny od temperatury i poniżej pewnej temperatury T_K (zwykle kilkanaście kelwinów) staje się istotny. Powoduje on, że w pobliżu tej temperatury całkowity opór próbki ma minimum lokalne, będące skutkiem nałożenia się dwóch przyczynków: fononowego i magnetycznego. Minimum

to było obserwowane od dawna, a jego wyjaśnienie podał w latach sześćdziesiątych Kondo; z tego powodu omawiany efekt nazwano *efektem Konda*.

Opory uwarunkowane różnymi mechanizmami rozpraszania elektronów dodają się, w przybliżeniu, niezależnie, co znajduje swój wyraz w tzw. *regule Matthiessena*. Spotyka się liczne odstępstwa od tej reguły, jednak nie przekraczają one zwykle kilku procent.

Na zakończenie tego punktu poświęćmy jeszcze trochę uwagi pewnym ogólnym aspektom zderzeń elektronów z fononami. Są one skutkiem oddziaływania elektronu z siecią, zniekształconą w wyniku drgań cieplnych. Elektron może przekazać sieci część swojej energii i wówczas zostaje wzbudzony fonon. Może również nastąpić przekazanie energii elektronowi, co jest równoznaczne z pochłonięciem fononu. Jeśli energię elektronu przed zderzeniem oznaczmy przez E , po zderzeniu — przez E' , a energię fononu przez $\hbar\omega$, to

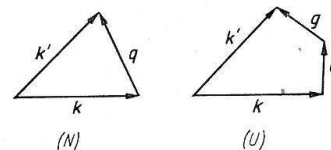
$$E' = E \pm \hbar\omega \quad (11/5)$$

przy czym znak „plus” odpowiada absorpcji, a znak „minus” — emisji fononu.

Zasada zachowania pędu w układzie elektron-fonon nie jest na ogół spełniona. Jeśli pęd elektronu przed i po zderzeniu oznaczmy, odpowiednio, przez $\hbar k$, $\hbar k'$, pęd fononu — przez $\hbar q$, to na ogół $\hbar k' \neq \hbar k \pm \hbar q$. Zasada ta jest jednak spełniona w układzie elektron-fonon-sieć. Zmiana pędu całego kryształu musi być równa jakiemuś wektorowi sieci odwrotnej g , pomnożonemu przez $\hbar$. Możemy zatem nadać tej zasadzie następującą postać:

$$k' = k \pm q + g \quad (11/6)$$

Procesy, w których $g \neq 0$, noszą nazwę *procesów z przerzutem* (niem. *Umklapp*), natomiast procesy, w których $g = 0$, to procesy normalne (rys. 11/4). Procesy z przerzutem rozważa się dość rzadko, nie ma zresztą dobrej ich teorii. Nie uwzględnialiśmy ich także w dotychczasowych rozważaniach, dotyczących transportu elektronowego.



11/4
Diagram pędowy dla procesów normalnych (N) i procesów przerzutu (U)

Przewodnictwo elektryczne metali lub inaczej procesy transportu ładunku elektrycznego w metalach odznaczają się niezwykłym bogactwem form i różnych zależności. Tworząc rozmaite kombinacje pól elektrycznych, magnetycznych i temperaturowych można otrzymywać różne efekty, które ponadto silnie zależą od rodzaju użytej próbki: jej składu, a niekiedy i kształtu. Występowanie tych efektów oraz ich ilościowe charakterystyki są w znacznej mierze uwarunkowane istnieniem złożonej struktury pasmowej metali; przybliżenie elektronów swobodnych w wielu przypadkach jest całkowicie nie-

wystarczające. Z tego względu fizyka procesów transportu jest bardzo rozbudowaną gałęzią fizyki ciała stałego, której dokładniejsze przedstawienie jest możliwe jedynie w specjalistycznych monografiach.

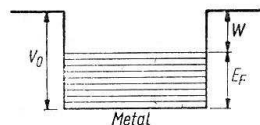
11.2 EMISJA ELEKTRONOWA Z METALU

Jedną z ważniejszych właściwości metali jest ich zdolność do emitowania elektronów z powierzchni, pod wpływem różnych czynników zewnętrznych. W zależności od sposobu przekazywania energii emitowanym elektronom można wyróżnić kilka rodzajów emisji elektronowej, z których najbardziej powszechne są:

- a) emisja cieplna (termoemisja), wywołana ogrzewaniem do wysokich temperatur;
- b) emisja polowa, wywołana działaniem silnych pól elektrycznych;
- c) emisja fotoelektryczna (fotoemisja), spowodowana oświetlaniem;
- d) emisja wtórna, wywołana napromieniowaniem elektronami.

Można też uzyskać emisję elektronów w wyniku reakcji chemicznych zachodzących na powierzchni metalu, lub odpowiedniej obróbki mechanicznej.

Emisję cieplną oraz polową można wyjaśnić na gruncie bardzo prostego modelu elektronów swobodnych, poruszających się w jamie potencjału o głębokości V_0 ; jama ta reprezentuje próbkę metaliczną (rys. 11/5). Bariera potencjału na powierzchni próbki jest zwykle dużo większa niż energia Fermiego, wskutek czego szansa samorzutnego opuszczenia jamy przez elektron jest mała. Najmniejsza energia, jaką należy dostarczyć elektronowi, by mógł on przekroczyć barierę powierzchniową, nosi nazwę *pracy wyjścia* W i jest równa różnicy między V_0 a E_F : $W = V_0 - E_F$. Parametr W wynosi zwykle kilka elektronowoltów i zależy od wielu czynników: temperatury, struktury powierzchni, orientacji przestrzennej próbki w stosunku do powierzchni itp.



11/5
Najprostszy model struktury energetycznej skończonej próbki metalicznej

Obliczmy najpierw strumień elektronów wypływający z powierzchni metalu w kierunku prostopadłym do niej; kierunek ten przyjmijmy za oś Oz . Przyczynę do strumienia J , pochodzący od jednego elektronu, jest równy jego prędkości w kierunku Oz , czyli v_z . Na całkowity strumień J składają się te elektrony, których prędkość v_z jest na tyle duża, iż energia elektronu prze-

wyższa V_0 . Innymi słowy, dolna granica całkowania po v_z wynosi

$$v_{z0} = \sqrt{\frac{2}{m}} (E_F + W)$$

Prędkość elektronów w kierunkach równoległych do powierzchni próbki może być dowolna.

Sumowanie po wszystkich stanach elektronowych prowadzi do następującego wzoru na J

$$J = \sum_v v_z f(v)$$

przy czym $f(v)$ — stopień obsadzenia stanu o prędkości v .

W ściślejszych rozważaniach za f należy wstawić funkcję rozkładu Fermiego-Diraca, jednak z uwagi na to, że energie emitowanych elektronów znacznie przewyższają energię Fermiego, możemy ograniczyć się do klasycznego rozkładu Boltzmanna

$$f(v) = N e^{-E/kT}$$

przy czym: N — czynnik normujący, równy $2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}$; $E = mv^2/2$.

Sumowanie po prędkościach dogodnie jest zastąpić przez odpowiednie całkowanie, zgodnie ze schematem

$$\sum_v (\dots)_v \rightarrow \frac{m^3 V}{h^3} \iiint (\dots)_v d^3v$$

Czynnik stojący przed znakiem całki wiąże się z warunkami Borna-Kármána, w myśl których na jeden wektor prędkości przypada objętość δv równa $(h^3/m^3 V)$, przy czym V — objętość próbki.

Na gęstość prądu elektronowego otrzymujemy teraz następujące wyrażenie:

$$J_e = eN \frac{m^3 V}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_y^2/2kT} dv_y \int_{v_{z0}}^{+\infty} v_z e^{-mv_z^2/2kT} dv_z$$

Całkowanie po dv_x oraz dv_y , wykonuje się natychmiast, jeśli się skorzysta z ogólnego wzoru

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

Całkowanie po v_z jest proste i wymaga jedynie podstawienia: $w = mv_z^2/2kT$. Szczegółów takich obliczeń nie będziemy tu przytaczać.

Ostateczny wzór na J_e przybiera postać

$$J_e = \frac{4\pi emV}{h^3} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} (kT)^2 e^{-V_0/kT}$$

Przejście od rozkładu Fermiego-Diraca do rozkładu Boltzmanna jest równoznaczne z pominięciem jedności w mianowniku funkcji Fermiego z jednoczesnym wydzieleniem czynnika $e^{E_F/kT}$. Możemy zatem przyrównać czynnik $(m/2\pi kT)^{3/2}$, występujący we wzorze na J_e , do czynnika zawierającego energię Fermiego, a następnie zastąpić $(V_0 - E_F)$ pracą wyjścia W . Tak więc

$$J_e = \frac{4\pi emV}{h^3} (kT)^2 e^{-W/kT} = AT^2 e^{-W/kT} \quad (11/7)$$

Jest to znany od dawna *wzór Richardsona*, podający temperaturową zależność gęstości prądu elektronowego, emitowanego z metalu, ogrzanego do temperatury T . Współczynnik A jest różny dla różnych metali, przede wszystkim z powodu znacznych różnic masy efektywnej elektronu. W modelu elektronów swobodnych współczynnik A jest równy ok. $1,20 \cdot 10^6 \text{ A}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^2)$ na jednostkę powierzchni. Wartości tego współczynnika dla kilku rzeczywistych metali zebrano w tabelce, w której przytoczono również odpowiednie wartości pracy wyjścia W . Za jednostkę A przyjęto tu $10^6 \text{ A}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^2)$, zaś za jednostkę W — 1 eV.

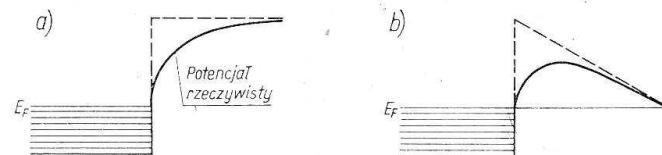
Metal	Wolfram	Tantal	Cez	Nikiel (pokryty tlenkami baru i strontu)
A	0,60	0,4-0,6	1,62	$10^{-4}-10^{-5}$
W	4,5	4,1	1,93	1,0

Emisję elektronową znacznie zmniejsza odbicie od bariery potencjału na powierzchni metalu, wskutek czego część elektronów nie wydostaje się na zewnątrz, mimo sprzyjających ku temu warunków.

Zależność (11/7) wykreśla się zwykle w ten sposób, że na osi rzędnych odkłada się logarytm z J_e , podzielony przez T^2 , a na osi odciętych — odwrotność temperatury. Otrzymuje się wtedy linię prostą, której nachylenie daje bezpośrednio wartość pracy wyjścia W , natomiast punkty przecięcia z osiami współrzędnych — wartość współczynnika A . Dane doświadczalne doskonale potwierdzają ten charakter termoemisji.

Przyłożenie pola elektrycznego zmienia przebieg energii potencjalnej elektronu na zewnątrz metalu (rys. 11/6). Ulega przy tym zmianie nie tylko wysokość bariery potencjału, ale i jej szerokość. Efekty te są bardziej widoczne przy użyciu rzeczywistych kształtów krzywej potencjału niż w przypadku prostokątnej jamy potencjału. Jeśli pole skierowane jest tak, iż wyciąga ono elektrony na zewnątrz metalu, to bariera powierzchniowa obniża się; efekt ten nazywa się *efektem Schottky'ego*.

Elektron znajdujący się na zewnątrz metalu podlega działaniu nie tylko zewnętrznego pola elektrycznego, lecz również pola wytworzonego w wyniku redystrybucji ładunku wewnątrz metalu, spowodowanej tym właśnie elek-



11/6 Przebieg energii potencjalnej elektronu przy powierzchni próbki metalicznej: a) pole zewnętrzne równe jest zeru; b) różne od zera. Linie przerywane odpowiadają potencjałowi modelowemu, linie ciągłe — potencjałowi rzeczywistemu

tronem. Z elementarnej elektrostatyki wiadomo, iż to dodatkowe pole jest takie samo jak pole ładunku przeciwnego znaku, umieszczonego symetrycznie względem powierzchni metalu. W celu analitycznego ujęcia tych efektów przyjmijmy, że oś $0z$ układu odniesienia jest skierowana prostopadle do powierzchni, natomiast pozostałe osie leżą na powierzchni próbki. Energia potencjalna elektronu w polu zewnętrznym wynosi więc eEz (E — natężenie pola przyłożonego z zewnątrz, traktowane jako stałe), a w polu ładunku zwierciadlanego jest równa $(-e^2/16\pi\epsilon_0 z)$. Suma tych pól jest funkcją odległości elektronu od powierzchni metalu, mającą maksimum dla z równego $\sqrt{|e|/16\pi\epsilon_0 E}$. Jej wartość w tym punkcie określa, o ile zmniejsza się praca wyjścia elektronu. Jeśli oznaczmy ją przez ΔW , to

$$\Delta W = - \frac{|e|}{2} \sqrt{\frac{|e| E}{\pi\epsilon_0}} \quad (11/8)$$

Widzimy, że wysokość bariery potencjału na powierzchni maleje proporcjonalnie do pierwiastka kwadratowego z natężenia przyłożonego pola. Jeśli pole to jest dostatecznie duże (rzędu 10^{10} V/m), to bariera potencjału znika całkowicie.

Gęstość prądu emitowanego z metalu pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego jest dana identycznym wzorem jak (11/7), jedynie W należy zastąpić przez $W + \Delta W$. Sprowadza się to do pomnożenia prądu termoe-misyjnego przez czynnik $e^{-\Delta W/kT}$.

Nasze dotychczasowe rozważania dotyczące emisji elektronowej z powierzchni metalu są w dużej mierze oparte na klasycznym obrazie procesu emisji. Braliśmy pod uwagę tylko takie elektrony, których energia kinetyczna w kierunku prostopadłym do powierzchni metalu była większa niż wysokość bariery potencjalnej na powierzchni. Z mechaniki kwantowej wiadomo jednak, że przez barierę mogą również tunelować te elektrony, których energie są mniejsze od bariery na brzegu jamy potencjału. Prawdopodobieństwo tunelowania kwantowego jest tym większe, im mniejsze są rozmiary bariery. Przy emisji cieplnej tunelowanie nie odgrywa większej roli, w emisji polowej natomiast musi być uwzględnione z uwagi na redukcję bariery wywołaną polem zewnętrznym oraz ładunkami zwierciadlanymi. Obliczenia związane z tymi efektami są dosyć skomplikowane i nie będziemy ich tu przeprowadzać.

Podamy jedynie końcowy wynik zależności prądu emisyjnego od natężenia przyłożonego pola. Jak można było oczekiwać, zależność ta jest podobna do odpowiedniej zależności od temperatury, a mianowicie

$$J = BE^2 e^{-\tilde{W}/E} \quad (11/9)$$

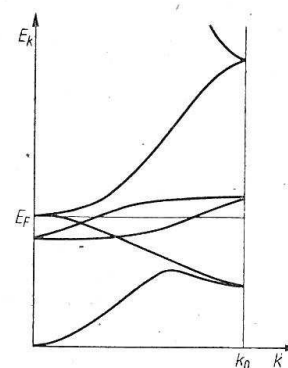
przy czym B oraz $\tilde{W}$ — pewne stałe, zależne od $\tilde{W}$ i E_F . Prawo to zostało potwierdzone na drodze doświadczalnej.

Emisja polowa występuje zwykle w polach o natężeniu rzędu 10^9 V/m i większych. Pola takie spotyka się w pobliżu ostrych występów i końcówek w obwodach wysokonapięciowych. Emitowane elektrony mogą powodować — jako wtórny efekt — wyładowanie koronowe w gazie otaczającym ostrze. Na tej zasadzie pracuje również mikroskop elektronowy, w którym elektrony są emitowane z bardzo ostrych elektrod, a następnie przyspieszane w kierunku ekranu fluorescencyjnego. Otrzymywany na ekranie obraz odzwierciedla strukturę powierzchni katody. Obraz ten nie jest jednorodny, gdyż praca wyjścia zależy od kierunku, w związku z czym gęstość prądu J_e jest różna w różnych kierunkach. Pomiar J_e w funkcji kierunku, przeprowadzany za pomocą analizy intensywności świecenia w różnych punktach ekranu, umożliwia więc określenie różnych możliwych kierunków krystalograficznych w materiale użytym w katodzie.

Emisja fotoelektryczna oraz emisja wtórna są znacznie trudniejsze do opisanie niż emisja cieplna bądź emisja polowa. Mamy tu do czynienia z oddziaływaniem elektronów z fotonami lub elektronami padającymi na próbkę z zewnątrz, co wymaga posługiwania się mechaniką statystyczną stanów nierównowagi. Trudności te są m.in. skutkiem żądania spełnienia zasad zachowania energii i pędu w procesach zderzeń elektron-foton i elektron-elektron. Stan teorii tych typów emisji elektronowej jest jeszcze niezadowolający, mimo nagromadzenia wielu interesujących faktów doświadczalnych.

11.3 POWIERZCHNIA FERMIEGO W METALACH

Model elektronów swobodnych, zwany też *modelem Drudego-Sommerfelda*, dość dobrze oddaje zachowanie się elektronów przewodnictwa w metalach prostych, znajdujących się w pierwszej bądź drugiej kolumnie układu okresowego pierwiastków. W pozostałych metalach liczba elektronów walencyjnych jest większa, wobec czego nie można mówić o jednym pasmie przewodnictwa, a tylko o całej grupie pasm, częściowo zachodzących na siebie. Struktura pasmowa większości metali jest więc bardzo skomplikowana, przy czym liczba i kształt krzywych $E = E(\mathbf{k})$ daleko odbiegają od analogicznych charakterystyk dla modelu elektronów swobodnych. Ilustruje to rys. 11/7, na którym podano schematyczny przebieg energii elektronowej w niektórych kierunkach dla żelaza.

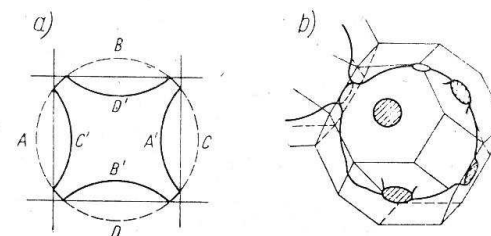


11/7
Struktura pasmowa żelaza w ustalonym kierunku w przestrzeni $\mathbf{k}$. Punkt k_0 odpowiada granicy pierwszej strefy Brillouina

Znajomość całej struktury pasmowej jest na ogół zbędna, gdyż za wszystkie ważniejsze właściwości metali odpowiedzialne są głównie te elektrony, których energie są zbliżone do energii Fermiego, różniąc się od niej najwyżej o wartość kT . Dlatego też kluczową sprawą dla metali jest znajomość ich powierzchni Fermiego, czyli takiej powierzchni w przestrzeni $\mathbf{k}$, na której energia elektronowa jest stała i równa E_F . W modelu elektronów swobodnych powierzchnia Fermiego jest sferą, której promień w temperaturze 0 K wynosi $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ (n — koncentracja elektronów).

Jeśli koncentracja elektronów jest dostatecznie duża (co w przypadku metali jest często spotykane), to promień sfery Fermiego może wykroczyć poza pierwszą strefę Brillouina i wówczas zachodzi konieczność redukcji do tej strefy. Po przeniesieniu tych fragmentów sfery Fermiego, które znajdują się w dalszych strefach Brillouina, do strefy pierwszej, otrzymuje się złożoną powierzchnię, będącą układem wielu płatów, często nie połączonych ze sobą. Procedurę tę ilustruje rys. 11/8a, na którym dla prostoty, ograniczono się dwuwymiarowej sieci kwadratowej. Odpowiadające sobie fragmenty sfery Fermiego oznaczono tam identycznymi literami.

W rzeczywistych metalach kształt powierzchni Fermiego jest znacznie



11/8
Powierzchnia Fermiego:
a) dla sieci kwadratowej;
b) dla miedzi

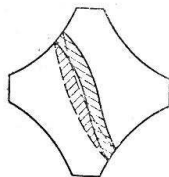
bardziej zawiły (rys. 11/8b). Elektrony przewodnictwa w miedzi w dużej mierze zachowują się jak elektrony swobodne, stąd też duże podobieństwo jej powierzchni Fermiego do kuli. Natomiast „geometria” tej powierzchni dla metali przejściowych jest nieporównywalnie bardziej skomplikowana i jest odbiciem złożonej struktury pasmowej tych metali.

Właściwości elektronów w znacznym stopniu zależą od tego, w których miejscach powierzchni Fermiego znajdują się końce ich wektorów falowych i dlatego znajomość kształtu tej powierzchni jest bardzo istotna dla zrozumienia szeregu właściwości metali.

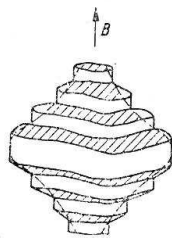
Opracowano wiele metod doświadczalnego wyznaczania kształtu powierzchni Fermiego, spośród których wymienimy trzy: anomalny efekt naskórkowy, rezonans cyklotronowy i efekt de Haasa-van Alphen. Wszystkie metody polegają na przyłożeniu pól, działających w określonych kierunkach względem kryształu, dzięki czemu można wyodrębnić grupę elektronów poruszających się w pewnych kierunkach i śledzić ich ruch. Następnie zmienia się względny kierunek zewnętrznego pola i powtarza ten sam pomiar. W ten sposób uzyskuje się informacje o różnych fragmentach powierzchni Fermiego. Eksperymenty takie przeprowadza się na monokryształach i w niskich temperaturach, w celu wyeliminowania wpływu fononów.

Efekt naskórkowy polega na tym, że fala elektromagnetyczna wchodzi do metalu jedynie na bardzo małą głębokość, tym mniejszą, im lepszym przewodnikiem jest dany metal. Jeśli średnia droga swobodna elektronów jest mała w porównaniu z głębokością wnikania, to w ekranowaniu uczestniczą wszystkie elektrony przewodnictwa. Natomiast w bardzo czystych próbkach i odpowiednio niskich temperaturach może wystąpić odwrotna sytuacja i wówczas ekranowanie zawdzięczamy tylko, tym elektronom, których wektory prędkości są z grubsza równoległe do powierzchni metalu. W takim przypadku mamy do czynienia z *anomalnym efektem naskórkowym*.

Głębokość wnikania fali elektromagnetycznej w warunkach anomalnego efektu naskórkowego jest rzędu 10^{-7} m i jest ściśle związana z efektywnym



11/9 Warstwowy wycinek powierzchni Fermiego, występujący w metodzie efektu naskórkowego



11/10 Deformacja powierzchni Fermiego pod wpływem pola magnetycznego. Pojawienie się warstw cylindrycznych wiąże się z kwantowaniem Landaua

przewodnictwem (powierzchniowym) rozważanego metalu. Bliższe rozważania, których nie będziemy tu przytaczać, prowadzą do wniosku, iż zależy ona od wielkości i kształtu „pasa”, będącego wycinkiem powierzchni Fermiego przez warstwę równoległą do powierzchni próbki i przechodzącą przez początek układu odniesienia (rys. 11/9). Zmieniając orientację kryształu można po kolei przebadzać brzegi innych przekrojów powierzchni Fermiego.

Pozostałe metody badania powierzchni Fermiego są oparte na wykorzystaniu pola magnetycznego. Pole to zakrzywia orbity elektronowe w wyniku działania siły Lorentza. Ruch elektronu w kierunku równoległym do pola pozostaje niezmienny, natomiast w płaszczyźnie prostopadłej do pola pojawia się precesja z częstotliwością $\omega_c = \frac{e}{m^*} B$, przy czym B — indukcja przyłożonego pola magnetycznego. Ruch ten jest skwantowany w taki sam sposób jak ruch jednowymiarowego oscylatora harmonicznego, drgającego z częstotliwością ω_c . Ten sposób kwantowania energii (poziomy Landaua) powoduje, iż powierzchnie stałej energii przybierają kształt wielocylindryczny (rys. 11/10), przy czym wszystkie powierzchnie walcowe mają wspólną oś.

W metodzie *rezonansu cyklotronowego* oprócz pola magnetycznego przykłada się zmienne pola elektryczne o kierunku prostopadłym do pola magnetycznego. Pole elektryczne może przyspieszać elektrony, a tym samym zwiększać ich energie. Staje się to możliwe tylko wtedy, kiedy częstotliwość pola elektrycznego odpowiada częstotliwości cyklotronowej ω_c lub jej całkowitej krotności. Następuje wówczas przeskok elektronu na orbitę o większej energii, czemu towarzyszy odpowiednia absorpcja energii pola elektrycznego. W ten sposób można bezpośrednio określić częstotliwość cyklotronową, a następnie masę efektywną.

W metalach o bardziej złożonej strukturze pasmowej masa efektywna jest wielkością tensorową, w szczególności może być różna w różnych kierunkach. Rezonans cyklotronowy umożliwia wyznaczenie poszczególnych elementów tego tensora. Masa efektywna jest określona przez drugą pochodną energii elektronowej po wektorze falowym (patrz rozdz. 10), zatem z pomiarów uzyskanych omawianą tu metodą można wysunąć szereg wniosków dotyczących samej struktury pasmowej.

Efekt de Haasa-van Alphen również dostarcza informacji o kształcie powierzchni Fermiego oraz masie efektywnej elektronów przewodnictwa. Polega on na tym, że magnetyzacja metali jest funkcją okresową odwrotności indukcji pola magnetycznego. Okres jest odwrotnie proporcjonalny do pola przekroju powierzchni Fermiego w kierunku prostopadłym do przyłożonego pola magnetycznego. Mówiąc ściślej, chodzi tu o przekrój ekstremalny, o polu najmniejszym lub największym.

Teoria efektu de Haasa-van Alphen jest dość rozbudowana i jej przedstawienie byłoby niecelowe. Nie pomniejsza to jednak roli tego efektu w fizyce metali, która nadal pozostaje bardzo duża.

11.4 STOPY METALICZNE

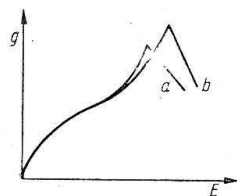
Problematyka związana ze stopami metalicznymi jest niezwykle szeroka, zarówno w aspekcie poznawczym, jak i praktycznym. Przedstawienie, choćby najbardziej pobieżne, ważniejszych zagadnień fizycznych dotyczących stopów wymagałoby znacznie więcej miejsca i dlatego ograniczymy się tylko do kilku uwag.

Najprostszym rodzajem stopu jest nieuporządkowany stop dwuskładnikowy, w którym atomy obu pierwiastków są rozmieszczone zupełnie przypadkowo. Zwykle mamy do czynienia z sytuacją, gdy jeden składnik — nazwijmy go A — znacznie przeważa procentowo nad drugim B . W takich przypadkach atomy B nie zmieniają zasadniczo geometrii pierwotnej sieci atomów A . Jeśli chodzi o elektrony, to przyjmuje się, że ich stany kwantowe nie ulegają większym zmianom przez wprowadzenie obcych atomów; zmianie ulega przede wszystkim koncentracja elektronów n , jeśli atomy B mają inną wartość niż atomy A . Ze wzrostem koncentracji atomów B zwiększa się zatem energia Fermiego E_F , która dla elektronów swobodnych jest proporcjonalna do koncentracji elektronów n w potęgę $2/3$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

Oznacza to wzrost promienia kuli Fermiego aż do chwili, gdy zaczyna się ona spotykać z powierzchnią pierwszej strefy Brillouina. W tej chwili w stopie występują istotne zmiany. Okazuje się, że korzystniejsze energetycznie jest takie przegrupowanie atomów, by nowa sieć krystaliczna miała większą pierwszą strefę Brillouina. Wskutek tego procesu powierzchnia Fermiego zostaje niejako oddalona od granicy tej strefy. Proces ten jest nieoczekiwany, ponieważ między powierzchnią Fermiego a brzegiem pierwszej strefy Brillouina znajduje się jeszcze wiele stanów nieobsadzonych, które mogły być zajęte przez dodatkowe elektrony, wprowadzane wraz z atomami B . Dalszy wzrost liczby atomów B powoduje stopniowy wzrost promienia kuli Fermiego, która znowu może zetknąć się z powierzchnią nowej pierwszej strefy Brillouina. Następuje wtedy kolejna zmiana struktury krystalicznej stopu.

Przemiany strukturalne stopów mają ścisły związek z kształtem funkcji gęstości stanów, różnym dla różnych faz. Funkcja ta ma zwykle ostre maksimum (rys. 11/11). Dopóki energia Fermiego znajduje się z lewej strony tego maksimum, dopóty zwiększanie liczby elektronów jest związane z niewielkim „na-



11/11
Funkcja gęstości stanów elektronowych dla dwóch różnych faz krystalograficznych: kubicznej centrowanej powierzchniowo (a) oraz kubicznej centrowanej przestrzennie (b)

kładem” energii. Po przejściu przez wartość ekstremalną gęstość stanów raptownie spada, wskutek czego dodatkowe elektrony muszą znacznie zwiększać swe energie. Znacznie lepszym wyjściem — z energetycznego punktu widzenia — jest przesunięcie wierzchołka krzywej gęstości stanów na prawo, co można uzyskać np. przez zmianę struktury krystalicznej. Przemiany fazowe, dokonujące się samorzutnie w stopie, są właśnie tego wyrazem.

Przedstawione tu rozumowanie jest podstawą tzw. *regul Hume-Rothery'ego*, zgodnie z którymi przemiany strukturalne w stopach występują zawsze, ilekroć średnia liczba elektronów walencyjnych na atom osiąga pewną, ściśle określoną wartość. Liczba ta charakteryzuje rodzaj przejścia fazowego i nie zależy od rodzaju pierwiastków wchodzących w skład stopu. Zilustrujemy to na przykładzie stopu miedzi A i cynku B .

Czysta miedź krystalizuje w sieci kubicznej centrowanej powierzchniowo. Na jeden sześcian (o boku a) przypada w niej cztery atomy. Ponieważ miedź jest jednowartościowa, koncentracja elektronów walencyjnych

$$n_A = \frac{4z}{a^3} = \frac{4}{a^3}$$

Odpowiedni promień kuli Fermiego

$$k_{F,A} = (12\pi^2)^{1/3} \frac{1}{a} \quad (11/10)$$

Promień kuli wpisanej (stykającej się) w pierwszą strefę Brillouina dla sieci kubicznej centrowanej powierzchniowo wynosi $3^{1/2}\pi/a$ (wyprowadzenie tego wyniku pozostawiamy Czytelnikowi jako łatwe zadanie). Odpowiadającą tej wartości liczbę elektronów walencyjnych z' znajdujemy z równania

$$3^{1/2} \frac{\pi}{a} = (12\pi^2 z')^{1/3} \frac{1}{a}$$

skąd

$$z' = 3^{1/2} \frac{\pi}{4} = 1,362 \quad (11/11)$$

Struktura stopu pozostaje zatem niezmienną dopóty, dopóki średnia liczba elektronów walencyjnych na atom nie przekroczy tej wartości.

Aby obliczyć liczbę atomów cynku (o wartościowości $z = 2$), przy której jest osiągana wartość 1,362 zauważmy, że średnią wartościowość $\langle z \rangle$ można zdefiniować jako średnią arytmetyczną

$$\langle z \rangle = \frac{z_A N_A + z_B N_B}{N} \quad (11/12)$$

przy czym: z_A — wartościowość składnika A (tu: miedzi); z_B — wartościowość składnika B (tu: cynku); N_A — liczba atomów miedzi; N_B — liczba atomów cynku; N — liczba wszystkich atomów, równa

$$N = N_A + N_B \quad (11/13)$$

Z równań (11/12) i (11/13) obliczamy łatwo liczbę atomów B :

$$N_B = \frac{z - z_A}{z_B - z_A} N \quad (11/14)$$

Jeśli za $\langle z \rangle$ podstawimy wartość krytyczną z' , stwierdzimy, iż przejście fazowe ze struktury kubicznej centrowanej powierzchniowo do struktury kubicznej centrowanej przestrzennie następuje wówczas, gdy w stopie znajduje się 36% atomów cynku.

Podobnie postępuje się z innymi przejściami fazowymi, jeżeli są znane struktury krystaliczne przed i po przejściu.

Krytyczne wartości średniej liczby elektronów walencyjnych na atom dla rzeczywistych stopów różnią się nieco od przewidywań teoretycznych, w szczególności wykazują niewielką zależność od rodzaju stopu, niemniej zgodność teoretycznych założeń z wynikami doświadczalnymi jest bardzo dobra. Na przykład doświadczalna wartość liczby z' dla stopu miedzi z cynkiem wynosi 1,38, a dla stopu srebra z aluminium — 1,41. Są to wartości bardzo bliskie liczbie 1,36.

11.5 METALE AMORFICZNE

Jednym z najbardziej interesujących przedmiotów współczesnej fizyki metali stały się metale amorficzne. Otrzymanie metalu o strukturze amorficznej wymaga bardzo specyficznych warunków, gdyż substancje metaliczne wykazują bardzo silną tendencję do krystalizacji. Efektywne metody otrzymywania takich struktur opracowano dopiero w latach siedemdziesiątych bieżącego stulecia. Obecnie powszechnie jest stosowana metoda szybkiego ochładzania z fazy ciekłej, odbywającego się na wirujących cylindrach, sporządzonych z dobrych przewodników ciepła. W ten sposób osiąga się bardzo duże szybkości oziębiania, osiągające niekiedy wartość miliona stopni na sekundę. Metoda ta umożliwia wytwarzanie próbek metalicznych na skalę przemysłową. Próbkę te mają kształt cienkich wstążek, o grubości ok. 0,05 mm. Najnowsze technologie w tej dziedzinie odznaczają się dużą wydajnością, dochodzącą do 1–2 km „wstążki” na minutę.

Proces produkcji metali amorficznych jest znacznie prostszy niż np. stali. Wytwarza się je bezpośrednio z fazy ciekłej, podczas gdy w produkcji stali stosuje się 6–8 stadiów pośrednich. Powoduje to istotną obniżkę kosztów produkcji. Metale amorficzne można wytwarzać stosując najpospolitszy pierwiastek metaliczny, jakim jest żelazo. Składniki uzupełniające: nikiel, chrom, fosfor, krzem itp. mogą być wprowadzane w dość szerokim zakresie, nie zmieniając przy tym zasadniczych właściwości próbki. Możliwość zmiany składu w dużym zakresie i to w sposób ciągły stwarza zupełnie nowe możliwości badawcze, niedostępne w przypadku metali krystalicznych.

Zainteresowanie metalami amorficznymi wiąże się z ich niezwykle

właściwościami, które z reguły są bardzo pożądane z praktycznego punktu widzenia. Szczególnie cenne są ich właściwości mechaniczne, chemiczne i magnetyczne. Ich parametry mechaniczne, jak twardość, wytrzymałość na zerwanie i ścieranie, są kilkakrotnie lepsze niż najszlachetniejszych stali. Szczególnie uderzająca jest ich ogromna plastyczność, nie spotykana w zwykłych materiałach o dużej twardości. Fakt ten tłumaczy się istnieniem w ciałach amorficznych różnych typów wiązań oraz samą strukturą amorficzną, w zasadniczy sposób utrudniającą ruch dyslokacji.

Niezwykle cenną właściwością metali amorficznych jest ich znakomita, niekiedy bliska absolutnej, odporność na korozję. Jest ona skutkiem jednorodności warstwy przypowierzchniowej, na której tworzy się szczelna powłoka tlenku chromu lub innego pierwiastka. Stwierdzono, iż właśnie obecność chromu w dużym stopniu warunkuje odporność na korozję*. Warunek jednorodności jest w pełni spełniony dla struktur amorficznych.

Podstawowymi składnikami metali amorficznych są pierwiastki metali przejściowych i ziem rzadkich. Jony tych pierwiastków mają własne momenty magnetyczne, wskutek czego metale amorficzne wykazują silne właściwości magnetyczne. Duża łatwość magnesowania w połączeniu z dużym oporem elektrycznym sprawia, iż materiały te znakomicie nadają się do rdzeni transformatorowych i silnikowych. Wykazano, iż straty w takich rdzeniach są blisko 2-krotnie mniejsze, niż w rdzeniach stosowanych dotychczas.

Fizyka metali amorficznych znajduje się jeszcze w stadium początkowym. Nie ulega jednak wątpliwości, iż jej rozwój będzie postępować bardzo szybko ze względu na ogromne perspektywy ich zastosowań praktycznych.

Zadania

- 11.1. Rozwiązując klasyczne równanie ruchu dla jednego elektronu, wyprowadź wzór na przewodność właściwą metalu w zmiennym polu elektrycznym, drgającym z częstotliwością ω . Przyjmij, iż na „statystyczny” elektron działają dwie siły: $F_1 = eE_0 e^{i\omega t}$ (pole zewnętrzne) oraz $F_2 = \hbar \delta k / \tau$ (średnia siła pochodząca od zderzeń); siła F_2 jest równa średniej zmianie pędu elektronu $\hbar \delta k$, podzielonej przez czas τ , w jakim ta zmiana pędu się dokonuje. Jeśli za δk przyjmie się przesunięcie kuli Fermiego, to τ jest czasem relaksacji elektronów przewodnictwa.
- 11.2. Określ średnią prędkość elektronów na poziomie Fermiego, ich średnią drogę swobodną oraz czas relaksacji dla elektronów przewodnictwa w miedzi w temperaturach pokojowych. Energia Fermiego dla tej substancji wynosi 7 eV, koncentracja elektronów przewodnictwa $n = 8,5 \cdot 10^{28} / \text{m}^3$, przewodność właściwa $\sigma = 6 \cdot 10^7 / \Omega \cdot \text{m}$.
- 11.3. Podaj sens fizyczny zespolonej przewodności właściwej. Korzystając z wyniku zadania 11.1 naszkicuj zależność rzeczywistej i urojonej części przewodności σ w funkcji częstotliwości pola zewnętrznego. Rozważ bliżej przypadki bardzo małych oraz bardzo dużych wartości częstotliwości.
- 11.4. Całkując po czasie wyrażenie na δk ($\delta k = m \delta v / \hbar$), otrzymane w zadaniu 11.1, oblicz średnie przesunięcie δr elektronów przewodnictwa pod wpływem pola E . Na tej podstawie

* Wynika to z wysokiej stałości czasowej oporu amorficznych warstw cienkich Ni-Cr uzyskiwanych metodą naparowania i szeroko stosowanych w mikroelektronice. (przyp. redakcji)

- 12.6. Na podstawie rozważań w zadaniu poprzednim określ rozmiary obszarów ładunku przestrzennego w obszarze złącza p - n (parametry L_n i L_p). Skorzystaj z warunku równości ładunku całkowitego po obu stronach płaszczyzny granicznej oraz ze wzoru na potencjał kontaktowy.
- 12.7. Napisz wzory na rozmiary obszarów ładunku przestrzennego w złączu p - n (parametry L_n i L_p), jeśli doprowadzi się do niego napięcie U .

13

MAGNETYKI

Każde ciało umieszczone w polu magnetycznym magnesuje się. Za miarę stopnia namagnesowania przyjmuje się tzw. *magnetyzację* (zwaną też często *namagnesowaniem*). Magnetyzacja $\mathbf{M}$ jest to moment magnetyczny przypadający na jednostkę objętości. Zależność magnetyzacji $\mathbf{M}$ od pola zewnętrznego $\mathbf{H}_0$ zapiszemy w postaci

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}_0 \quad (13/1)$$

przy czym χ — *podatność magnetyczna*. Na ogół kierunki wektorów $\mathbf{M}$ i $\mathbf{H}_0$, nie pokrywają się*, a podatność w różnych kierunkach jest różna. W ogólności, wielkość χ jest macierzą (ściślej: tensorem). Najczęściej będziemy jednak mieli do czynienia z sytuacjami, w których podatność jest skalarem.

Zależnie od podatności magnetycznej wszystkie ciała stałe możemy podzielić na trzy rodzaje: diamagnetyki, paramagnetyki oraz magnetyki. W *diamagnetykach* podatność jest ujemna i mała co do wartości bezwzględnej. Diamagnetyki magnesują się więc przeciwnie względem kierunku pola zewnętrznego i są z niego wypychane (do obszarów, gdzie pole zewnętrzne jest słabsze). W *paramagnetykach* podatność jest dodatnia, choć również mała. Paramagnetyki są więc przyciągane do obszarów, gdzie pole zewnętrzne jest silne. W klasie *magnetyków* możemy rozróżnić kilka rodzajów ciał magnetycznych, z których najważniejszymi są ferromagnetyki charakteryzujące się bardzo dużą (dodatnią) wartością podatności, zależną w ogólności od przyłożonego pola zewnętrznego. Głównym przedmiotem niniejszego rozdziału będą magnetyki. Zanim przejdziemy do ich omówienia, poświęcimy trochę miejsca na omówienie elementarnych nośników magnetyzmu oraz na omówienie dia- i paramagnetyzmu.

* Bliższą analizę zagadnienia może zainteresowany Czytelnik znaleźć w książce: A. Góral: *Współczesne przyrządy elektronowe*. WNT, Warszawa 1979 (przyp. redakcji).

13.1 ELEMENTARNE MOMENTY MAGNETYCZNE

Przyczyny właściwości magnetycznych ciał stałych są spinowe i orbitalne momenty magnetyczne związane z elektronami oraz jądrami atomowymi należącymi do danego ciała. Jak mówiliśmy w rozdziale 2, w układach złożonych z wielu cząstek wypadkowy moment magnetyczny układu jest równy sumie wszystkich momentów magnetycznych spinowych i orbitalnych poszczególnych cząstek. Sumowanie to odbywa się zgodnie z regułami kwantowania dla operatorów momentu magnetycznego. Orbitalny moment magnetyczny elektronu

$$\mu_L = -\frac{|e|\hbar}{2m} L \quad (13/2)$$

przy czym L — orbitalny moment pędu elektronu. Spinowy moment magnetyczny elektronu

$$\mu_S = -\frac{|e|\hbar}{m} S \quad (13/3)$$

przy czym S — spinowy moment pędu elektronu. Z własności operatorów momentu pędu wynika zaś, że „wartości” orbitalnych i spinowych momentów magnetycznych są równe:

$$\mu_L = \mu_B \sqrt{l(l+1)}, \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (13/4)$$

$$\mu_S = 2\mu_B \sqrt{s(s+1)}, \quad s = 1/2 \quad (13/5)$$

a wartości składowych z odpowiednich operatorów są następujące:

$$\mu_{L,z} = \mu_B m, \quad m = -l, -l+1, \dots, l-1, l \quad (13/6)$$

$$\mu_{S,z} = 2\mu_B m_s, \quad m_s = +1/2, -1/2 \quad (13/7)$$

przy czym współczynnik

$$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2m} \quad (13/8)$$

nazywa się *magnetonem Bohra* i jest podstawową jednostką używaną w fizyce magnetyzmu. Mówiliśmy również w rozdz. 2, że ponieważ współczynniki proporcjonalności między momentami orbitalnymi są inne niż między momentami spinowymi, więc wypadkowy moment magnetyczny może mieć inny kierunek niż wypadkowy moment pędu. W związku z tym wprowadza się *czynnik Landego*

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (13/9)$$

przy czym: J — liczba kwantowa całkowitego momentu pędu; L — liczba kwantowa całkowitego momentu pędu orbitalnego; S — liczba kwantowa

całkowitego spinu. Wtedy długość i rzut wypadkowego momentu magnetycznego na oś z wynoszą:

$$|\mu_J| = g\mu_B \sqrt{J(J+1)}, \quad J = |L-S|, |L-S|+1, \dots, L+S \quad (13/10)$$

$$\mu_{J,z} = g\mu_B m_J, \quad m_J = -J, -J+1, \dots, J \quad (13/11)$$

Ciała stałe, dla których wypadkowy moment magnetyczny każdego atomu jest równy zeru, okażą się dalej diamagnetykami. Gdy wypadkowy moment magnetyczny atomu jest różny od zera, wówczas możemy mieć do czynienia z paramagnetykiem albo jakiegoś rodzaju magnetykiem. Zależy to od charakteru sił działających między momentami magnetycznymi atomów. W paramagnetykach siły te są na tyle małe, że można je pominąć: nie prowadzą one do żadnego uporządkowania momentów magnetycznych. W magnetykach natomiast oddziaływania między nimi są na tyle silne, że prowadzą do uporządkowania momentów magnetycznych, nawet bez przyłożonego pola zewnętrznego. Różne rodzaje tego uporządkowania będą omówione w dalszej części tego rozdziału. W szczególności, ferromagnetykami będą te magnetyki, w których uporządkowanie to jest równoległe.

Omówione dodawanie momentów magnetycznych mogłoby okazać się bardzo skomplikowane, gdyby nie fakt, wynikający z zasady Pauliego i pasmowej struktury elektronów w ciele stałym, że całkowicie zajęte pasma mają zerowe momenty spinowe i orbitalne. Różny od zera moment magnetyczny mogą zatem wносить jedynie te elektrony, które należą do pasm niecałkowicie wypełnionych. Okazuje się przy tym, że elektrony przewodnictwa, tzn. elektrony swobodne w metalach, wnoszą jedynie przyczynek do diamagnetyzmu i paramagnetyzmu, nie dają natomiast prawie żadnego wkładu do wypadkowego momentu magnetycznego związanego z uporządkowaniem magnetycznym. Wnioskujemy stąd, że do momentu magnetycznego magnetyków mogą dawać przyczynki jedynie te elektrony, które należą do niecałkowicie zajętych pasm wewnętrznych. Często okazuje się, że wskutek działania elektrostatycznego pola krystalicznego w ciele stałym, momenty pędu orbitalne tych elektronów są, jak mówimy, „zamrożone” i w polu magnetycznym nie mogą zmieniać swego ustawienia. Nie odgrywają więc one żadnej roli przy magniesowaniu ciała. W tym przypadku moment magnetyczny magnetyków pochodzi jedynie od spinowych momentów magnetycznych elektronów należących do niecałkowicie zajętych pasm wewnętrznych.

W rozważaniach niniejszego punktu mówiliśmy jedynie o momentach magnetycznych związanych z elektronami. Na wstępie zaznaczyliśmy jednak, że przyczynek swój mogą wносить także jądra atomowe w ciele stałym. Mają one bowiem różny od zera spin o wartościach tego samego rzędu co spin elektronu. Jednakże ze względu na różnice mas elektronu i jądra, jądrowy magneton Bohra jest ok. 1000 razy mniejszy niż magneton elektronowy. Momenty magnetyczne jąder są zatem o trzy rzędy wartości mniejsze niż momenty magnetyczne elektronu, będziemy je przeto pomijać. Jedynie w niewielu zjawiskach odgrywają one istotną rolę.

13.2 DIAMAGNETYKI

Jak już mówiliśmy, diamagnetykami są te ciała stałe, których atomy mają wypadkowy moment magnetyczny równy zeru. Jeśli do takiego ciała jest przykładane zewnętrzne pole magnetyczne, to powoduje ono powstanie w tym ciele takich modyfikacji stanu elektronów w atomach, by dodatkowe pole magnetyczne związane z tymi modyfikacjami było przeciwnie skierowane względem pola je wywołującego. Widzimy więc, że właściwości diamagnetyczne materii są bezpośrednią konsekwencją reguły Lenza. Indukowany w ten sposób moment magnetyczny jest zawsze proporcjonalny do pola zewnętrznego i jest do niego przeciwnie skierowany. Fakt ten oznacza, iż podatność magnetyczna jest ujemna, mamy więc rzeczywiście do czynienia z diamagnetyzmem. Wspomniane modyfikacje stanu elektronów są inne w przypadku elektronów związanych z atomami a inne dla elektronów swobodnych, które nie są — praktycznie biorąc — wcale związane z atomami. Kwantowe obliczenia prowadzące do wyznaczenia momentu magnetycznego w zależności od przyłożonego pola zewnętrznego są dość skomplikowane i nie będziemy ich tutaj przytaczać. Polecamy natomiast Czytelnikowi samodzielne obliczenie podatności diamagnetycznej w obu wspomnianych przypadkach, przy czym w przypadku elektronów związanych modyfikację stanu elektronowego należy obliczyć używając rozważań klasycznych, przy założeniu jedynie zmian częstotliwości ruchu po orbicie, a w przypadku elektronów swobodnych należy założyć, że pole magnetyczne zakrzywia tory elektronów swobodnych wskutek działania siły Lorentza. Rezultaty, które otrzymuje się w wyniku takich rozważań, są następujące: dla elektronów związanych podatność diamagnetyczna

$$\chi_{zw} = -\mu_0 \frac{Za^2 e^2 n}{6m} \quad (13/12)$$

a dla elektronów swobodnych

$$\chi_{sw} = -\mu_0 \frac{e^2 k_F}{12\pi^2 m}, \quad k_F \sim n^{1/3} \quad (13/13)$$

przy czym: Z — liczba porządkowa pierwiastka; a^2 — średni kwadrat odległości elektronu od jądra; k_F — promień kuli Fermiego dla gazu elektronów swobodnych, proporcjonalny do pierwiastka trzeciego stopnia z koncentracji n elektronów swobodnych; μ_0 — przenikalność magnetyczna próżni. Podkreślimy jeszcze raz, że formułę (13/12), aczkolwiek otrzymaną metodami klasycznymi, można również otrzymać korzystając z bardziej precyzyjnych rozważań kwantowych.

Należy ponadto zdać sobie sprawę z faktu, że przytoczone tutaj właściwości są właściwościami ogólnymi, występującymi w każdej sytuacji. W przypadku magnetyków lub paramagnetyków właściwości te są jednak całkowicie przesłonięte przez efekty silniejsze, powodujące dodatnią podatność.

13.3 PARAMAGNETYKI

W przypadku paramagnetyków atomy ciała stałego mają różny od zera i ustalony co do wartości moment magnetyczny. Kierunek tego momentu może jednak zmieniać się pod wpływem wzbudzeń cieplnych. W związku z tym, przy braku pola zewnętrznego kierunki te są przypadkowe — przypadkową jest bowiem rola wzbudzeń cieplnych. W obecności pola natomiast momenty magnetyczne atomów częściowo porządkują się. Powstaje wtedy nie znikający moment magnetyczny o kierunku zgodnym z kierunkiem pola zewnętrznego. Podatność magnetyczna jest zatem dodatnia — mamy do czynienia rzeczywiście z paramagnetykiem.

Prawdopodobieństwo ustawienia się momentu magnetycznego μ atomu pod określonym kątem względem pola zewnętrznego $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}_0$ zależy od energii tego momentu w polu zewnętrznym. Jeśli kierunek przyłożonego pola przyjmiemy za oś z , to energia momentu magnetycznego tworzącego z polem kąt θ

$$E = -\mu \mathbf{B} = -\mu_z B = -g\mu_B m_J B \quad (13/14)$$

gdzie liczba kwantowa m_J przybiera jedną z $2J+1$ wartości: $-J, -J+1, \dots, J$, przy czym J jest liczbą kwantową, określającą wartość momentu magnetycznego $|\mu| = g\mu_B \sqrt{J(J+1)}$. Prawdopodobieństwo takiego ustawienia

$$p = \frac{1}{Z} e^{-E/kT} = \frac{1}{Z} e^{+y m_J} \quad (13/15)$$

przy czym:

$$y = \frac{g\mu_B B}{kT}, \quad Z = \sum_{m_J=-J}^{+J} e^{y m_J} = \frac{\text{sh} [(J+1/2) y]}{\text{sh} [(1/2) y]} \quad (13/16)$$

Średnia wartość składowej μ_z momentu μ w kierunku osi z jest więc równa

$$\begin{aligned} \langle \mu_z \rangle &= \sum_{\mu_z} \mu_z p(\mu_z) = g\mu_B \frac{1}{Z} \sum_{m_J=-J}^J m_J e^{y m_J} = g\mu_B \frac{d}{dy} \ln Z = \\ &= g\mu_B J B_J(x), \quad x = yJ \end{aligned} \quad (13/17)$$

przy czym funkcję $B_J(x)$ nazywa się *funkcją Brillouina*, równą

$$B_J(x) = \left(1 + \frac{1}{2J}\right) \text{cth} \left[\left(1 + \frac{1}{2J}\right) x \right] - \frac{1}{2J} \text{cth} \left(\frac{1}{2J} x \right) \quad (13/18)$$

Czynnik $g\mu_B J$ we wzorze (13/17) ma znaczenie maksymalnej wartości rzutu momentu magnetycznego na oś z . Oznaczając przez N liczbę atomów w jednostce objętości, możemy wyrazić moment magnetyczny jednostki objętości, czyli magnetyzację, w następującej postaci:

$$\mathbf{M} = N \langle \mu_z \rangle = M_0 B_J(x), \quad M_0 = Ng\mu_B J \quad (13/19)$$

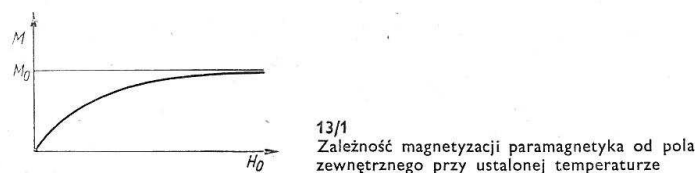
Dla temperatury pokojowej i najsilniejszych otrzymywanych w praktyce pól magnetycznych argument funkcji Brillouina x jest mały w porównaniu z jednością. Rozwijamy teraz $B_J(x)$ w szereg

$$B_J(x) \approx \frac{(J+1)x}{3J} = \frac{J+1}{3J} \frac{g\mu_B JB}{kT} \quad (13/20)$$

Możemy teraz obliczyć podatność

$$\chi = \frac{g^2 \mu_B^2 NJ(J+1)}{3kT} \mu_0 \quad (13/21)$$

Podatność okazuje się zatem dodatnia — mamy do czynienia z paramagnetykiem. Jest ona przy tym odwrotnie proporcjonalna do temperatury. Prawo to nazywamy *prawem Curie*. W przybliżeniu (13/20) podatność okazuje się niezależna od pola magnetycznego. W niskich temperaturach jednakże, przy odpowiednio silnych polach argument x nie jest mały i nie możemy rozwijać funkcji Brillouina w szereg. W tym przypadku, przy wystarczająco silnych polach, magnetyzacja przestaje być proporcjonalna do pola, osiąga natomiast nasycenie, dążąc asymptotycznie do wartości M_0 (rys. 13/1).



Zauważmy, że ze wzrostem temperatury argument x funkcji Brillouina maleje, maleje zatem magnetyzacja. Oznacza to, iż w układzie momentów magnetycznych ze wzrostem wpływu wzbudzeń cieplnych wzrasta stopień nieuporządkowania, powodując zmniejszenie się magnetyzacji.

Zauważmy wreszcie, jak zachowuje się magnetyzacja dla dużych wartości liczby kwantowej J . Przy $J \rightarrow \infty$ funkcja Brillouina

$$B_J(x) \xrightarrow{J \rightarrow \infty} L(x) = \text{cth } x = \frac{1}{x} \quad (13/22)$$

przy czym funkcję $L(x)$ nazywa się *funkcją Langevina*. Skorzystaliśmy tu z faktu, że $\text{cth } y$ dla małych argumentów staje się równy $1/y$, gdzie $y = x/J$. Łatwo można wykazać, że w przypadku tym, chociaż kwantowanie przestrzenne jest pominięte, zasadnicze cechy zjawiska pozostają niezmiennic. Różnica jest jedynie ilościowa: do nasycenia w niskich temperaturach niezbędne są teraz jeszcze silniejsze pola.

Dla doświadczalnego sprawdzenia teorii paramagnetyzmu najdogodniejsze są stałe roztwory soli, zawierające jony z różnymi od zera momentami orbitalnymi lub spinowymi. Przykładem takich jonów są jony metali przejściowych lub ziem rzadkich. Jony te są poroździelane cząsteczkami rozpuszczal-

nika, dzięki czemu ich wzajemne oddziaływania magnetyczne są bardzo słabe. Krzywe zależności średniego momentu magnetycznego przypadającego na jeden jon od stosunku H_0/T dobrze zgadzają się z przebiegami teoretycznymi, wskazując ponadto, że np. momenty magnetyczne jonów chromu (Cr^{3+}), żelaza (Fe^{3+}) są pochodzenia spinowego, przy czym $S = 3/2$ dla jonów chromu, a $S = 5/2$ dla jonów żelaza. Wynika to z faktu, że atomy metali przejściowych mają niezapełnioną powłokę $3d$, przy czym jest ona otoczona niewielką liczbą zewnętrznych elektronów $4s$. W związku z tym, powłoka $3d$ jest „narażona” na silny wpływ elektrostatycznego pola „krystalicznego”, pochodzącego od sąsiednich jonów tzw. pola „ligandów”. Prowadzi to m.in. do „zamrożenia” momentu orbitalnego, czego przejawem jest fakt, że czynnik Landego dla tych jonów jest bliski 2. Moment magnetyczny jest wtedy głównie pochodzenia spinowego. Inna sytuacja występuje, gdy jonami w badanym tutaj stałym roztworze są jony metali ziem rzadkich. W tym przypadku również krzywe zależności średniego momentu magnetycznego od stosunku H_0/T dobrze zgadzają się z przebiegami teoretycznymi, ale odpowiadają one liczbom kwantowym J różnym na ogół od spinowej liczby S . Wynika to z faktu, że w atomach metali ziem rzadkich niezapełnionych powłoka $4f$ leży dość głęboko i wpływ pola krystalicznego ligandów jest znacznie ekranowany przez bardziej zewnętrzne elektrony $5s$ oraz $5p$. W rezultacie moment orbitalny jonów metali ziem rzadkich na ogół nie jest zamrożony i daje istotny przyczynek do momentu magnetycznego wypadkowego tych jonów. Czynnik Landego w tym przypadku znacznie odbiega oczywiście od wartości 2.

Dotychczas rozważaliśmy podatność paramagnetyka zawierającego jedynie zlokalizowane momenty magnetyczne. Wynikająca stąd podatność okazywała się odwrotnie proporcjonalna do temperatury. Dla szeregu metali jednak podatność jest niezależna od temperatury. Fakt ten jest związany z przyczynkiem do podatności pochodzącym od elektronów przewodnictwa, przy jednoczesnym braku momentów zlokalizowanych. Wykażemy teraz, że istotnie podatność gazu elektronów swobodnych w metalach jest niezależna od temperatury.

Przy braku pola magnetycznego zewnętrznego każdy stan elektronowy o wektorze falowym $\mathbf{k}$ należącym do kuli Fermiego jest obsadzony przez dwa elektrony mające przeciwne spiny. Po przyłożeniu pola magnetycznego $\mathbf{B}$ elektron uzyskuje dodatkową energię $E = -\mu_B B$. Elektrony o spinach (a ściślej o momentach magnetycznych) skierowanych zgodnie z kierunkiem pola uzyskują dodatkową energię ujemną: $-\mu_B B$, a elektrony o spinach (ściślej: momentach magnetycznych) skierowanych przeciwnie — dodatkową energię dodatnią: $+\mu_B B$. W języku teorii pasmowej oznacza to, że poziomy energetyczne elektronów o momentach magnetycznych skierowanych zgodnie z kierunkiem pola przesuwają się w dół, a poziomy elektronów o momentach magnetycznych skierowanych przeciwnie względem kierunku pola przesuwają się w górę. Poziom Fermiego dla elektronów o obu kierunkach momentu magnetycznego musi jednakże być jednakowy, część elektronów o momentach

magnetycznych przeciwnych do kierunku pola musi więc przejść na niżej leżące wolne poziomy w pasmie o momentach magnetycznych zgodnych z kierunkiem pola. W ten sposób zwiększa się liczba elektronów o momencie magnetycznym skierowanym zgodnie z polem. Oznacza to, że układ magnetyczny się pod wpływem pola zewnętrznego. Przy tym liczba Δn elektronów zmieniających kierunek momentu magnetycznego jest równa w przybliżeniu liczbie stanów przypadających na jednostkowy przedział energii (czyli wartości funkcji gęstości stanów) w pobliżu poziomu Fermiego, pomnożonej przez przesunięcie energetyczne $\Delta = \mu_B B$

$$\Delta n \approx \left(\frac{dn}{dE} \right)_{E_F} dE = g(E_F) \Delta \quad (13/23)$$

Związana z tym magnetyzacja jest równa iloczynowi $2\Delta n$ przez moment magnetyczny jednego elektronu μ_B . Mamy więc

$$M_{sw} = 2(\mu_B)^2 \mu_0 g(E_F) H_0 = \chi_{sw} H_0 \quad (13/24)$$

Widzimy, że rozważana tu podatność magnetyczna gazu elektronowego jest dodatnia i niezależna od temperatury. Występująca gęstość stanów odnosi się do jednego kierunku spinu, jest zatem dwa razy mniejsza niż ta, z którą mieliśmy do czynienia przy omawianiu gazu elektronów swobodnych. Podstawiając tę wartość do wzoru (13/24) otrzymuje się wynik, co do wartości bezwzględnej, dokładnie 3 razy większy niż podatność diamagnetyczna związana z elektronami swobodnymi (13/13). W rzeczywistych sytuacjach zatem podatność diamagnetyczna elektronów swobodnych jest zawsze zdominowana przez ich podatność paramagnetyczną.

13.4 FERROMAGNETYKI

Rozważymy obecnie te ciała stałe, w których istnieją oddziaływania między momentami magnetycznymi, przy czym są one na tyle silne, że powodują spontaniczne uporządkowanie tych momentów. Są to ferromagnetyki ewentualnie antyferromagnetyki lub ferrimagnetyki. Obecnie rozważymy właściwości ferromagnetyków, do omówienia anty- i ferrimagnetyków zaś przejdziemy później. Rozważania nasze rozpoczniemy od omówienia oddziaływań, od których zależy uporządkowanie momentów magnetycznych.

13.4.1 Oddziaływanie wymienne

Okazuje się, że oddziaływaniem odpowiedzialnym za uporządkowanie magnetyczne jest oddziaływanie wymienne, którego istotę wyjaśniliśmy przy omawianiu wiązania kowalentnego. Wykazaliśmy tam, że energia układu dwóch

elektronów w cząsteczce wodoru przybiera dwie wartości (7/21) i (7/22):

$$E = 2E_0 + \frac{K \pm J}{1 \pm L} \quad (13/25)$$

przy czym: E_0 — energia elektronu w stanie podstawowym atomu odosobnionego; K — całka kulombowska; J — całka wymiany; L — całka związana z nakładaniem się „powłok” elektronowych obu atomów. Znak plus odpowiada antyrównoległym spinom obu elektronów, a znak minus — spinom równoległym. Energię (13/25), przy pominięciu całki nakrywania, można przedstawić w postaci efektywnego hamiltonianu zależnego od operatorów spinowych obu elektronów. Postać tę pierwszy otrzymał Dirac, po raz pierwszy została ona zastosowana do magnetyzmu przez Van Vlecka, nazywa się ją zaś *hamiltonianem Heisenberga*. Hamiltonian ten ma postać

$$\hat{H} = \text{const} - 2J\hat{s}_1\hat{s}_2 \quad (13/26)$$

przy czym const nie zależy od spinów, $\hat{s}_1$ i $\hat{s}_2$ są operatorami (wektorami) spinu obu elektronów, liczonymi w jednostkach $\hbar$. Aby zrozumieć, że istotnie hamiltonian (13/26) opisuje efektywnie poprawki do wartości własnych ($\pm J$), spowodowane oddziaływaniami wymiennymi, zauważmy, że ze względu na tożsamość $\hat{s}_1\hat{s}_2 = (\hat{S}^2 - \hat{s}_1^2 - \hat{s}_2^2)/2$ (gdzie $\hat{S}^2$ jest operatorem kwadratu wypadkowego spinu układu obu elektronów), wartościami własnymi operatora $-(1 + 4\hat{s}_1\hat{s}_2)/2$ są: $+1$ dla wypadkowego spinu $S = 0$ (stan singletowy) oraz -1 dla $S = 1$ (stan tripletowy). Korzystamy przy tym z faktu, że wartości własne operatorów $\hat{s}_1^2$ i $\hat{s}_2^2$ są równe $s(s+1) = 3/4$, natomiast dla operatora $\hat{S}^2$ wynoszą one $S(S+1) = 0$ (dla stanu singletowego) lub $S(S+1) = 2$ (dla stanu tripletowego). Widzimy więc, że dodając do hamiltonianu wyraz $-(1/2)J - 2J\hat{s}_1\hat{s}_2$, uwzględniamy w efektywny sposób zakaz Pauliego, tzn. wprowadzamy oddziaływanie wymienne. Zwykle opuszcza się przy tym wyraz stały, nie zależący od spinów.

Warto w tym miejscu zaznaczyć, że wywód hamiltonianu Heisenberga ma w zasadzie jedynie znaczenie historyczne. W układach złożonych z większej liczby elektronów sytuacja znacznie się komplikuje. Trudno jest wtedy podać ścisły wzór określający hamiltonian odpowiedzialny za oddziaływanie wymienne. Stosuje się więc różne modele, z których najczęściej stosowanym jest model zaproponowany przez Heisenberga. Zanim jednak przejdziemy do omówienia tego modelu, warto dodać jeszcze jedną uwagę: w rzeczywistych sytuacjach oddziaływanie wymienne rozumiane w podanym sensie i zwane *wymianą bezpośrednią* odgrywa, praktycznie biorąc, znikomą rolę. W najważniejszych bowiem ferromagnetykach, jakimi są nikiel, żelazo i kobalt, model Heisenberga jest całkowicie nieadekwatny (zobaczmy to wkrótce), w metalach ziem rzadkich oddziaływanie wymienne są przenoszone przez elektrony przewodnictwa (jest to tzw. *wymiana pośrednia*), w antyferromagnetykach i ferrimagnetykach natomiast oddziaływanie wymienne są przenoszone za pośrednictwem niemagnetycznych jonów (jest tzw. *nadwymiana*). We wszy-

stkich tych sytuacjach wymiana bezpośrednia stanowi jedynie nieznaczny przyczynek do pełnego oddziaływania wymiennego. Wynika to z szybkiego malenia całki wymiany J z odległością oddziałujących spinów. Jest to oddziaływanie krótkiego zasięgu, gdyż staje się ono pomijalnie małe, jeśli funkcje falowe oddziałujących elektronów nie zachodzą na siebie.

13.4.2 Model Heisenberga

W modelu tym przyjmuje się, że ferromagnetyk (lub inny magnetyk) może być rozważany jako układ spinów znajdujących się w węzłach sieci krystalicznej, przy czym zależna od spinów część oddziaływania między dwoma spinami jest opisywana hamiltonianem

$$\hat{H}_{wym} = -2J_{12} \hat{S}_1 \hat{S}_2 \quad (13/27)$$

przy czym: $\hat{S}_1$ i $\hat{S}_2$ — operatory (wektory) spinów związanych z poszczególnymi węzłami sieci (w jednostkach $\hbar$): a J_{12} — całka wymiany. Często uwzględnia się przy tym oddziaływanie jedynie między najbliższymi sąsiednimi węzłami i wtedy pisanie wskaźników 1,2 przy całce nie jest potrzebne.

Znaki całki wymiany określa rodzaj uporządkowania. Można się o tym przekonać, traktując z grubsza operatory spinowe jak klasyczne wektory. Łatwo bowiem sprawdzić, że jeśli J jest ujemna, to mniejszą energią ma antyrównoległe ustawienie spinów. O tym przypadku będziemy mówić w rozważaniach dotyczących ferrimagnetyków i antyferromagnetyków. Dodatni znak całki J faworyzuje równoległe ustawienie spinów. Z sytuacją taką mamy do czynienia w ferromagnetykach. Niestety, obliczenie całki wymiany dla układu wieloelektronowego, jakim jest ciało stałe, jest — praktycznie biorąc — niemożliwe. Traktuje się więc całkę wymiany jako parametr (lub ewentualnie jako kilka parametrów — dla kilku grup sąsiadów). Wartość tego parametru wyznacza się na podstawie odpowiednich pomiarów.

Mimo swojej prostoty model Heisenberga okazuje się ciągle zbyt skomplikowany dla praktycznych obliczeń, wymagając dalszych przybliżeń. Przedstawiamy tu jedno z nich, zwane *przybliżeniem pola molekularnego* (Weissa), które stosuje się w nieco różnych, choć podobnych wersjach w wielu działach fizyki ciała stałego. W przybliżeniu tym zakłada się, że dany spin oddziałuje tylko z jego najbliższymi sąsiadami, przy czym oddziaływanie to jest takie, jak gdyby znajdował się on w średnim polu zewnętrznym wytworzonym przez te spiny. Zobaczymy, że oznacza to, iż średnie pole działające na spin ze strony jego najbliższych sąsiadów jest proporcjonalne do magnetyzacji; w takiej właśnie postaci wprowadził Weiss swoją słynną pierwszą hipotezę, umożliwiającą otrzymanie głównych cech temperaturowego zachowania się ferromagnetyków. Zwróćmy uwagę na fakt, że uczynił on to na długo przed powstaniem mechaniki kwantowej, a więc na długo przed wyjaśnieniem natury oddziaływań wymiennych. Średnia wartość każdego spinu w ferromagnetyku jest taka sama, jeśli

więc kierunek magnetyzacji przyjmujemy za oś z , to

$$\langle \mathbf{S} \rangle = (0, 0, \langle S_z \rangle) \quad (13/28)$$

Rozważając zatem hamiltonian odpowiadający oddziaływaniu rozważanego spinu z jego z najbliższymi sąsiadami oraz zastępując w tym hamiltonianie operatory spinowe najbliższych sąsiadów ich wartościami średnimi, otrzymujemy

$$\hat{H}_{wym} = -2Jz \hat{S}_z \langle S_z \rangle = -2Jz \frac{\hat{\mu}_z}{g\mu_B} \langle S_z \rangle \quad (13/29)$$

Wyrażenie to zapiszemy w postaci iloczynu operatora z -towej składowej momentu magnetycznego, odpowiadającego spinowi $\hat{S}_z$, przez czynnik, który ma taką postać jak pole zewnętrzne

$$\hat{H}_{wym} = -\hat{\mu}_z B_{mol}, \quad B_{mol} = 2Jz \frac{\langle S_z \rangle}{g\mu_B} = 2Jz \frac{\langle \mu_z \rangle}{(g\mu_B)^2} \quad (13/29a)$$

Widzimy więc, że B_{mol} ma znaczenie pola magnetycznego wytworzonego przez najbliższych sąsiadów spinu, na który działa. Jest to właśnie pole molekularne Weissa, przy czym — jak widzimy — jest ono proporcjonalne do $\langle \mu_z \rangle$, a więc i do magnetyzacji układu. Należy w tym miejscu wyraźnie podkreślić, że w ferromagnetykach pojawia się ono wskutek oddziaływań wymiennych, całkowicie niezależnie od pola zewnętrznego. Magnetyzację ferromagnetyka znajdujemy teraz w sposób identyczny z tym, który użyliśmy w przypadku paramagnetyka, z tą różnicą, że teraz zamiast pola zewnętrznego występuje suma pól zewnętrznego oraz molekularnego. Jest tak, bowiem energię momentu magnetycznego, tworzącego z sumą pól zewnętrznego B oraz molekularnego B_{mol} odpowiedni kąt ϑ , możemy w ferromagnetyku zapisać w postaci analogicznej do wzoru (13/14), użytego przy omawianiu paramagnetyków

$$E = -\mu_z(B+B_{mol}) = -g\mu_B m_s(B+B_{mol}) \quad (13/30)$$

przy czym uwzględniliśmy ponadto fakt, że nośnikami magnetyzacji w modelu Heisenberga są spiny („zamrożenie” orbitalnego momentu pędu), a liczba kwantowa m_s przybiera jedną z $2S+1$ wartości: $-S, -S+1, \dots, S$. Rola liczby kwantowej J wypadkowego momentu odgrywa więc liczba S . Powtarzając rozumowanie identyczne jak w paramagnetykach, otrzymujemy teraz, że w argumentie funkcji Brillouina musi występować suma pola zewnętrznego i molekularnego

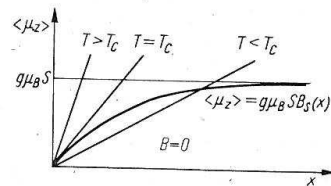
$$x = \frac{g\mu_B S}{kT} (B+B_{mol}) = \frac{g\mu_B S}{kT} \left(B + \frac{2Jz \langle \mu_z \rangle}{(g\mu_B)^2} \right) \quad (13/31)$$

przy czym oczywiście i tutaj zamiast liczby J występuje S . Średni moment magnetyczny przypadający na spin

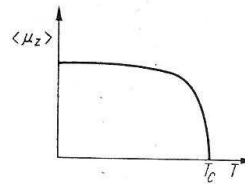
$$\langle \mu_z \rangle = g\mu_B S B_J(x) \quad (13/32)$$

magnetyzacja będzie wynosiła N razy więcej, przy czym N oznacza liczbę spinów w jednostce objętości. Zauważmy, że równania (13/31) i (13/32) stanowią uwikłane równanie dla niewiadomej $\langle \mu_z \rangle$, gdyż niewiadoma ta wystę-

puje również w argumentcie funkcji Brillouina. Równania tego nie można rozwiązać analitycznie, lecz jedynie w sposób przybliżony. Rozwiążmy je teraz metodą graficzną (rys. 13/2). Najbardziej interesująca jest zależność $\langle \mu_z \rangle$ od temperatury. Zależność tę można otrzymać badając punkty przecięcia wykresów lewej i prawej strony równania (13/32) w funkcji x . Mówiąc przy tym o stronie lewej mamy na myśli $\langle \mu_z \rangle$ w funkcji x z równania (13/31). Przy zerowym polu zewnętrznym konstrukcja taka umożliwia wyznaczenie tzw. *magnetyzacji spontanicznej*, tzn. magnetyzacji, która istnieje w ferromagnetyku nawet bez pola zewnętrznego. W niskich temperaturach kąt nachylenia prostej, jaką stanowi strona lewa równania (13/32), jest mały, a punkt przecięcia obu wykresów odpowiada wartościom $\langle \mu_z \rangle$ bliskim wartości $g\mu_B S$, tzn. bliskim nasyceniu. Ze wzrostem temperatury punkt przecięcia przesuwa się w lewo, początkowo jednak niewiele zmienia to wartość $\langle \mu_z \rangle$ wynikającą z przecięcia się obu wykresów. W wyższych temperaturach zmniejszanie się $\langle \mu_z \rangle$ z dalszym wzrostem temperatury staje się szybsze, aż do wartości $\langle \mu_z \rangle = 0$, która pojawia się, gdy kąt nachylenia prostej będącej wykresem strony lewej stanie się równy lub większy niż kąt nachylenia wykresu strony prawej w początku układu współrzędnych. Graniczną temperaturę, powyżej której nie istnieje już niezerowe przecięcie, nazywamy *temperaturą Curie* T_C (rys. 13/3). Jest to jednocześnie temperatura, poniżej której istnieje niezerowa magnetyzacja spontaniczna (rozwiązanie zerowe istnieje także poniżej T_C , w tym jednak zakresie można pokazać, że jest ono niestabilne względem rozwiązania niezerowego).



13/2 Graficzne rozwiązanie równań (13/31) i (13/32). Magnetyzacja spontaniczna wynika z przecięcia się wykresów lewej i prawej strony równania (13/32)



13/3 Magnetyzacja spontaniczna w funkcji temperatury

Jeśli zewnętrzne pole magnetyczne jest różne od zera, to dla każdej temperatury otrzymujemy niezerowe rozwiązania. Aby oszacować temperaturę Curie, rozwijamy funkcję $B_S(x)$ w szereg, zachowując jedynie pierwszy wyraz (zob. wzór (13/20)), co jest tym lepiej usprawiedliwione, im temperatura T jest bliższa T_C , gdyż x dąży do zera, gdy T dąży do T_C (przy $B = 0$). Przez podstawienie do wzoru (13/32) pierwszego wyrazu rozwinięcia oraz T_C zamiast T otrzymujemy

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{2S(S+1)Jz\langle \mu_z \rangle}{3kT_C} \quad (13/33)$$

a ponieważ $\langle \mu_z \rangle$ jest różne od zera, więc

$$T_C = \frac{2zSJ(S+1)}{3k} \quad (13/34)$$

Wzór ten stosuje się do określenia wartości całki wymiany na podstawie znajomości doświadczalnej temperatury Curie. Obliczone w ten sposób pola molekularne w ferromagnetykach okazują się bardzo silne. Na przykład w żelazie pole molekularne B_{mol} w temperaturach pokojowych jest rzędu $10^3 \text{ V} \cdot \text{s/m}^2$. Pola o takich wartościach nie są osiągalne w laboratoriach nawet przy użyciu najpotężniejszych magnesów. Porównując pola molekularne z polami, jakie otrzymalibyśmy, gdyby ich przyczyną były klasyczne oddziaływania magnetyczne między momentami magnetycznymi, okazuje się, że w tym ostatnim przypadku otrzymalibyśmy pola molekularne (a więc i temperaturę Curie) o trzy rzędy wielkości za małe. Jest to bezpośredni dowód, że o właściwościach ferromagnetycznych decydują siły pochodzenia elektrostatycznego, jakimi są siły wymienne. W obszarze temperatur powyżej temperatury Curie najbardziej interesujące jest zachowanie się ferromagnetyka w obecności pola zewnętrznego. Możemy w tym przypadku zastosować to samo rozwinięcie funkcji Brillouina co uprzednio, otrzymując z (13/31) i (13/32), że

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{(g\mu_B)^2 S(S+1)}{3} \cdot \left(\frac{B}{kT} + \frac{2Jz\langle \mu_z \rangle}{(g\mu_B)^2 kT} \right) \quad (13/35)$$

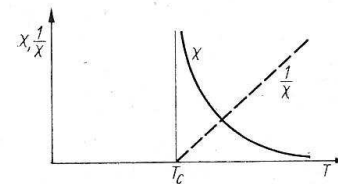
skąd otrzymujemy

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{(g\mu_B)^2 S(S+1)}{3k} \frac{1}{T - T_C} B \quad (13/36)$$

Widzimy więc, że podatność magnetyczna ferromagnetyka powyżej temperatury T_C jest odwrotnie proporcjonalna do różnicy $T - T_C$

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}, \quad C = \frac{\mu_0 (g\mu_B)^2 S(S+1) N}{3k} \quad (13/37)$$

przy czym liczba N spinów w jednostce objętości pojawiła się wskutek tego, że magnetyzacja jest równa N razy $\langle \mu_z \rangle$. Związek (13/37) nazywamy *prawem Curie-Weissa* (rys. 13/4). W zakresie temperatur znacznie przewyższających T_C prawo to bardzo dobrze zgadza się z doświadczeniem. W pobliżu T_C natomiast obserwuje się pewne odchylenia od tego prawa. Okazuje się przy tym, że odwrotność podatności przecina oś temperatur w temperaturze na ogół różnej



13/4 Podatność ferromagnetyka (powyżej temperatury Curie) oraz odwrotność podatności w funkcji temperatury

od T_C . Temperaturę tę nazywa się *paramagnetyczną temperaturą Curie*. O tym, że jest ona różna od T_C decyduje nieuwzględniony w przybliżeniu pola molekularnego fakt, że powyżej T_C , aczkolwiek znika magnetyzacja spontaniczna, czyli tzw. uporządkowanie dalekiego zasięgu, może jednak istnieć tzw. uporządkowanie bliskiego zasięgu. Polega ono na tym, że w ferromagnetyku powyżej T_C , mimo znikania magnetyzacji spontanicznej, mogą istnieć fluktuacje momentu magnetycznego i są one tym znaczniejsze, im bardziej zbliżamy się do temperatury T_C . Oznacza to, że średnio spiny będące najbliższymi sąsiadami są uporządkowane względem siebie, aczkolwiek nie można tego powiedzieć o spinach położonych wystarczająco daleko od siebie.

Podsumowując możemy stwierdzić, że przybliżenie pola molekularnego daje dobre jakościowe wyjaśnienie zachowania się ferromagnetyków w całym przedziale temperatur. Wyjaśnia ono fakt istnienia magnetyzacji spontanicznej poniżej pewnej temperatury, umożliwia oszacowanie tej temperatury, wskazuje również, iż powyżej tej temperatury ferromagnetyk znajduje się w stanie paramagnetycznym i spełnia prawo Curie-Weissa. Przy wszystkich tych zaletach przybliżenie pola molekularnego ma jedną zasadniczą wadę: w temperaturach niskich w porównaniu z T_C daje ono błędny rezultat dotyczący temperaturowej zależności magnetyzacji spontanicznej. Można przekonać się o tym rozwijając funkcję Brillouina w odpowiedni szereg potęgowy. Otrzymuje się wtedy zależność w przybliżeniu wykładniczą, podczas gdy dane doświadczalne wskazują na zależność typu $M(T) = M(0)(1 - AT^{3/2})$ (tzw. *prawo Blocha*). Rozbieżność tę usuwa się przez wprowadzenie tzw. fal spinowych oraz magnonów, będących kwantami fal spinowych.

13.4.3 Fale spinowe, magnony

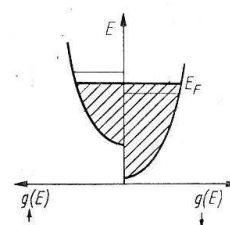
Rozważmy ferromagnetyk znajdujący się w stanie podstawowym, tzn. w stanie, który jest realizowany w granicznym przypadku $T = 0$ K. Rozważmy dla prostoty przypadek $S = 1/2$. W stanie podstawowym uporządkowanie spinów jest maksymalne. Posługując się modelem Heisenberga możemy się spodziewać, że magnetyzacja układu powinna być równa $M = g\mu_B SN = \mu_B N$. Jeśli podwyższymy nieco temperaturę, to wzbudzenia cieplne mogą „odwrócić” jeden ze spinów. Wskutek oddziaływań wymiennych odwrócenie to nie pozostaje zlokalizowane w jednym węźle, lecz rozchodzi się wzdłuż kryształu w postaci pewnego rodzaju fali. Falę tę nazywamy *falą spinową*. Makroskopowym przejawem wzbudzenia jednej fali spinowej w rozważanym układzie jest fakt, że magnetyzacja w stanie z jedną falą spinową będzie równa $M = \mu_B(N-2)$. Przy dalszym wzroście temperatury możemy wyobrazić sobie, że drugi spin zostanie „odwrócony” przez wzbudzenia cieplne, wskutek zaś oddziaływań wymiennych również i to drugie odwrócenie będzie rozchodzić się w postaci fali spinowej. Magnetyzacja układu będzie wtedy równa z grubsza $M = (N-4)\mu_B$. Ściślej mówiąc, możliwe jest również powstanie stanu związanego obu odwróconych spinów, lecz w niskich temperaturach możli-

wość ta jest bardzo mało prawdopodobna i może być pominięta. Obie fale mogą także oddziaływać ze sobą, ale wpływ tego oddziaływania w niskich temperaturach może również być pominięty, ze względu na małe prawdopodobieństwo „zderzenia” między nimi. Pomijając te efekty falowe spinowe traktujemy jako niezależne od siebie. Fala spinowa jest więc kolektywnym (gdyż charakterystycznym dla całego układu) przejawem elementarnego wzbudzenia układu ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego. W stanie tym odwrócenie spinowe jest rozłożone z równym prawdopodobieństwem na cały układ. Kiedy temperatura układu jest niska, tzn. liczba fal spinowych wzbudzonych w układzie jest niewielka w porównaniu z liczbą węzłów sieci w kryształ, energia układu może być zapisana jako suma energii stanu podstawowego i poszczególnych wzbudzeń elementarnych układu. Traktując każdą energię takiego wzbudzenia elementarnego jako kwant energii, zwany *magnonem*, widzimy, że energia układu jest sumą energii stanu podstawowego i poszczególnych magnonów. Fale spinowe uważamy więc za fale skwantowane, podobnie jak fale elektromagnetyczne lub fale drgań atomów sieci krystalicznej. Przy tym, zgodnie z podaną argumentacją, każdy magnon zmniejsza magnetyzację układu o $g\mu_B = 2\mu_B$. Im temperatura układu jest wyższa, pozostając jednakże w zakresie temperatur niskich w porównaniu z temperaturą T_C , tym magnonów jest więcej. Liczba magnonów w danej temperaturze jest określona przez funkcję rozkładu Bosego-Einsteina, co jest równoważne stwierdzeniu, iż magnony są bozonami. Wiedząc zatem, ile jest magnonów w danej temperaturze, oraz że każdy magnon zmniejsza magnetyzację o dwa magnetyony Bohra, możemy obliczyć temperaturową zależność magnetyzacji układu. Okazuje się ona określona właśnie przez wspomniane uprzednio prawo $T^{3/2}$ Blocha. Tak więc, otrzymana w ten sposób temperaturowa zależność magnetyzacji jest zgodna z doświadczeniem. Okazuje się również, że koncepcja fal spinowych nie jest jedynie konstrukcją myślową służącą do otrzymania prawa Blocha, ale fale spinowe są obiektami rzeczywiście istniejącymi. Udaje się bowiem w układach cienkowarstwowych wzbudzać stojące fale spinowe (w poprzek grubości warstwy) i obserwować rezonansową absorpcję energii pola elektromagnetycznego mikrofalowego wzbudzającego tego rodzaju fale. Jest to tzw. *rezonans fal spinowych*, szeroko obecnie stosowany do badania właściwości powierzchniowych ferromagnetyków. Również fakt skwantowania fal spinowych znajduje swoje bezpośrednie potwierdzenie przy niesprężystym rozpraszaniu neutronów na magnonach. Neutrony są przy tym rozpraszane na kwantach fal spinowych, czyli magnonach, w sposób podobny do rozpraszania na kwantach fal drgań atomów sieci — fononach. Obie wspomniane metody umożliwiają ponadto znalezienie relacji dyspersji dla magnonów, tzn. zależności energii magnonów od wektora falowego. Zależność ta dla małych wektorów falowych okazuje się kwadratowa, a więc inna niż relacja dyspersji dla fononów, które mają zależność liniową (dla małych wektorów falowych). Co więcej, rozpraszanie neutronów na magnonach wskazuje, że w metalach przejściowych magnony istnieją nie tylko w zakresie

niskich temperatur, ale nawet powyżej temperatury Curie, co jest faktem niezwykle zaskakującym. Teoretyczne wyjaśnienie tego faktu doświadczalnego jest problemem, któremu jest poświęcony szereg prac w literaturze światowej. Wyjaśnienie to sprowadza się najczęściej do wykazania, że chodzi tu o magnony wzbudzone we wspomnianych uprzednio fluktuacjach momentu magnetycznego.

13.4.4 Pasmowy model ferromagnetyzmu

Stosowany dotychczas przez nas model Heisenberga okazuje się nieadekwatny do opisu najbardziej charakterystycznych ferromagnetyków, jakimi są metale przejściowe: nikiel, żelazo i kobalt. W metalach tych bowiem elektrony $3d$ odpowiedzialne za magnetyzm nie są na tyle dobrze zlokalizowane przy poszczególnych atomach, by można je było aproksymować przez spiny tkwiące w węzłach sieci krystalicznej. Z rozdziału dotyczącego pasmowej struktury ciał stałych wiemy bowiem, że elektrony w ciele stałym są do pewnego stopnia wędrownie, przy czym jeżeli znajdują się one w pasmach niżej leżących, to lokalizacja jest lepsza. W odniesieniu do elektronów $3d$ metali przejściowych okazuje się przy tym, że elektrony te są w istocie do pewnego stopnia wędrownie. Doświadczenie wskazuje również, że mają one swój udział w przewodnictwie elektrycznym tych metali oraz w cieple właściwym charakterystycznym dla elektronów swobodnych. Doświadczenie wskazuje też, że wartości momentów magnetycznych przypadających na jeden atom przy ekstrapolacji do $T = 0$ K wcale nie są całkowitymi wielokrotnościami magnetonu Bohra, jak to wynikało z modelu Heisenberga (zob. rozważania dotyczące stanu podstawowego w p. 13.4.3. Na przykład dla żelaza moment magnetyczny przypadający na atom wynosi $2,2 \mu_B$, dla kobaltu — $1,7 \mu_B$, dla niklu — $0,6 \mu_B$. Ten fakt doświadczalny sugeruje również, iż mechanizm pojawienia się ferromagnetyzmu w tych metalach musi być oparty na modelu pasmowym, w którym o liczbie elektronów ze spinami w górę lub w dół decyduje wspólny poziom Fermiego. Przy takim mechanizmie bowiem, średnie liczby elektronów o obu rodzajach spinu nie są na ogół całkowite. Model ferromagnetyzmu zbudowany na tej koncepcji opiera się na rozumowaniu podobnym do tego, które zostało przedstawione przy omawianiu paramagnetyzmu elektronów swobodnych. W najprostszej wersji tego modelu można założyć, że wewnątrz ferromagnetyka istnieje pewne wewnętrzne „pole molekularne” nawet przy braku pola zewnętrznego. Pole to powoduje, w podobny sposób jak pole zewnętrzne w paramagnetykach o elektronach swobodnych, pojawienie się w ferromagnetykach rozszczepienia pasm dla elektronów $3d$ o spinach w górę i elektronów $3d$ o spinach w dół (rys. 13/5). Wspólny poziom Fermiego dla obu rodzajów elektronów ustala się w ten sposób, że część elektronów $3d$, które w polu molekularnym zwiększyły swoją energię, musi przejść do pasma elektronów o spinach przeciwnych. Oznacza to samorzutne magnesowanie się układu elektronów $3d$ pod wpływem wewnętrznego pola molekularnego. Różnica w stosunku do pa-

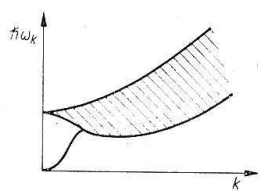


13/5

Rozszczepienie pasm w ferromagnetykach

ramagnetyzmu elektronów swobodnych polega na tym, że tam rozszczepienie następowało na skutek działania pola zewnętrznego, podczas gdy teraz mamy do czynienia z polem wewnętrznym. Problemem jest jedynie wyjaśnienie natury pola molekularnego. Otóż okazuje się, że do rozszczepienia pasm $3d$ w ferromagnetykach przyczyniają się zarówno oddziaływania kulombowskie i wymienne między elektronami znajdującymi się na tym samym węźle, jak kulombowskie i wymienne oddziaływania między elektronami należącymi do różnych węzłów (przede wszystkim należącymi do węzłów będących najbliższymi sąsiadami). Które z tych oddziaływań odgrywają najistotniejszą rolę, odpowiedzieć definitywnie jest raczej trudno. Najsilniejsze są oddziaływania kulombowskie elektronów na tym samym węźle. Oddziaływania te były brane pod uwagę w modelu zaproponowanym przez Hubbarda, często używanym do wyjaśnienia ferromagnetyzmu opartego na elektronach wędrownych. Warto przy tym zwrócić uwagę na fakt, że rozszczepienie pasm elektronów o obu rodzajach spinów pojawia się w modelu Hubbarda stąd, że w jednym węźle przy braku degeneracji mogą znaleźć się tylko takie elektrony, których spiny są przeciwne. Okazuje się przy tym, że gdy zastosuje się pewne najgrubsze przybliżenie, wówczas udaje się uzyskać ferromagnetyzm w modelu Hubbarda, jeżeli wewnątrzatomowa całka kulombowska przemnożona przez gęstość stanów na powierzchni Fermiego jest wystarczająco duża. Otrzymuje się zatem pewnego rodzaju kryterium ferromagnetyzmu, wyjaśniające, dlaczego niektóre metale przejściowe są ferromagnetykami, a inne nie. Wynikająca z rozszczepienia spinowego magnetyzacja spontaniczna okazuje się jakościowo zbliżona do otrzymanej z modelu Heisenberga. Przy tym jednakże, średni moment magnetyczny przypadający na atom przy ekstrapolacji do temperatur $T = 0$ K nie musi być całkowitą wielokrotnością magnetonu Bohra, gdyż średnia liczba elektronów przechodzących z pasma przesuniętego do góry do pasma przesuniętego w dół nie jest na ogół liczbą całkowitą. Sukces modelu Hubbarda okazał się pozorny, gdyż przy użyciu lepszych przybliżeń niż uprzednio stwierdzono, że uwzględnienie jedynie wewnątrzatomowej całki kulombowskiej nie jest wystarczające i dalsze oddziaływania muszą być również brane pod uwagę. Musi również być brany pod uwagę fakt, że pasma $3d$ są zdegenerowane — pasm tych jest 5 bez uwzględnienia spinu, a 10 przy uwzględnieniu spinu. Przy wszystkich tych komplikacjach główne cechy otrzymywanych rozwiązań są jednak podobne do tych, które przedstawiliśmy.

Problemem interesującym samym w sobie jest problem, jak do modelu pasmowego można wprowadzić pojęcie fal spinowych i magnonów. Ponieważ są to wzbudzenia elementarne, więc próbowano szukać magnonów przez rozważenie wzbudzeń w układzie elektronów wędrownych, opisywanych strukturą pasmową zawierającą rozszczepienie ze względu na spin oraz charakteryzującą się ustalonym wspólnym dla obu kierunków spinu poziomem Fermiego. Najprostszymi wzbudzeniami takiego układu jest wzbudzenie elektronu ze stanu poniżej poziomu Fermiego do nieobsadzonego stanu powyżej poziomu Fermiego. Takie wzbudzenia jednakże nie mają nic wspólnego z magnetyzmem. Spin układu bowiem przy tym się nie zmienia. Magnetycznymi wzbudzeniami natomiast będą wzbudzenia elektronów ze stanu poniżej poziomu Fermiego do nieobsadzonego stanu powyżej poziomu Fermiego z jednoczesnym odwróceniem spinu. W języku stosowanej przez nas teorii pasmowej oznacza to, iż elektron przechodzi z pasma o jednym kierunku spinu do pasma o spinie przeciwnym. Wzbudzenia, o których mowa nazywamy *wzbudzeniami Stonera*. Relacja dyspersji, tzn. zależność energii wzbudzeń od wektora falowego, okazuje się być całym pasmem zakreskowanym na rys. 13/6. Wzbu-



13/6 Relacja dyspersji dla wzbudzeń Stonera (obszar zakreskowany) oraz do magnonów (kwadratowa relacja dyspersji)

żenia te są jednak wzbudzeniami o charakterze jednocząstkowym i nie mają nic wspólnego z falami spinowymi. Możliwe jest takie wzbudzenie elektronu z jednoczesnym odwróceniem spinu, by elektron ten pozostał w stanie związanym z dziurą wynikającą ze wzbudzenia rozważanego elektronu. Taki stan związany elektronu z dziurą o przeciwnym spinie, rozchodzący się po całym kryształ, jest właśnie interpretowany jako magnon w teorii pasmowej magnetyzmu metali. Okazuje się bowiem, że relacja dyspersji, którą otrzymuje się dla takiego wzbudzenia kolektywnego, jest dla małych wektorów falowych kwadratowa, współczynnik zaś proporcjonalności między energią wzbudzenia a kwadratem wektora falowego, czyli tzw. *współczynnik sztywności*, okazuje się zgodny z mierzonym za pomocą niesprężystego rozpraszania neutronów. Relacja dyspersji dla magnonów, otrzymana z pasmowego obrazu tutaj przedstawionego, jest naszkicowana również na rys. 13/6. Jak widzimy, pojawia się przy tym istotny rezultat, mianowicie dla wystarczająco dużych wartości wektora falowego relacja dyspersji dla magnonów „wchodzi” w zakres widma wzbudzeń Stonera. Oznacza to, że powyżej pewnego wektora falowego stany związane elektronu i dziury o przeciwnym spinie rozpadają się na niezależne wzbudzenia jednocząstkowe. Ten fakt ma swoje odbicie w niesprężystym rozpraszaniu

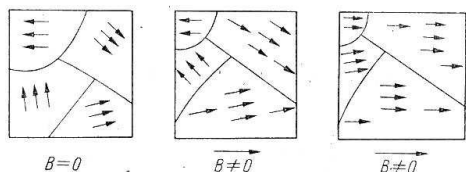
niu neutronów: powyżej pewnej wartości wektora falowego przestaje się obserwować w metalach przejściowych rozpraszanie na magnonach. Fakt ten jest najbardziej bezpośrednim i niepodważalnym argumentem za koniecznością stosowania w tym przypadku pasmowego charakteru elektronów odpowiedzialnych za magnetyzm. Faktu tego nie da się w żaden sposób wyjaśnić na podstawie modelu Heisenberga. Dodajmy przy tym, że również wspomniany uprzednio fakt doświadczalny obserwowania rozpraszania neutronów na magnonach powyżej temperatury T_c znajduje bardziej zgodne z doświadczeniem wyjaśnienie właśnie w obrazie elektronów wędrownych. Cała współczesna fizyka magnetyzmu metali przejściowych rezygnuje więc z opisu opartego na modelu Heisenberga, starając się wyjaśnić wszystkie właściwości magnetyczne tych metali na podstawie modelu pasmowego. Startuje się przy tym z bardzo starannie wyliczonej struktury pasmowej, funkcji gęstości stanów dla obu kierunków spinu oraz z kształtu powierzchni Fermiego, starając się przy wykorzystaniu najrozmaitszych szczegółów tej struktury otrzymać możliwie najwięcej efektów zgodnych z doświadczeniem. Sukcesy w tej dziedzinie są już znaczne.

13.4.5 Domeny ferromagnetyczne

Chociaż poniżej temperatury Curie w ferromagnetyku występuje spontaniczne uporządkowanie spinów, rzeczywiste próbki ferromagnetyczne mają na ogół moment magnetyczny (przypadający na jednostkę objętości) mniejszy od magnetyzacji spontanicznej w danej temperaturze. Zdarza się nawet, że moment magnetyczny próbki jest równy zeru (mówimy, że próbka taka jest rozmagnetowana). Dla wyjaśnienia tego faktu Weiss wprowadził hipotezę, znaną jako *druga hipoteza Weissa*, stwierdzającą że w rzeczywistych próbkach istnieją obszary, tzw. *domeny ferromagnetyczne*, przy czym każdy z tych obszarów charakteryzuje się momentem magnetycznym przypadającym na jednostkę objętości, równym magnetyzacji spontanicznej w danej temperaturze, ale przy braku zewnętrznego pola magnetycznego kierunki magnetyzacji w poszczególnych obszarach mogą być na ogół różne. Wypadkowy moment magnetyczny przypadający na jednostkę objętości może zatem przyjmować różne wartości. Bezpośredniego dowodu poprawności hipotezy Weissa dostarczają obserwacje domen *metodą proszkową Bittera*. Jeśli na dobrze wypolerowaną powierzchnię próbki naniesie się zawiesinę koloidalną zawierającą opilki ferromagnetyczne (np. z żelaza), to ułożą się one w obszarach o największym gradiente magnetyzacji. Zobaczymy, że obszarami tymi są ścianki domenowe, tzn. powierzchnie rozdzielające poszczególne domeny. Wzór utworzony przez opilki na powierzchni ferromagnetyka odwzorowuje zatem przecięcia ścianek domenowych z powierzchnią próbki. Istnieją oczywiście jeszcze inne metody obserwacji domen w próbkach ferromagnetycznych, które bezspornie potwierdzają istnienie domen.

Przyłożenie niewielkiego pola zewnętrznego powoduje, że ścianki domenowe przesuwają się do takich położeń, by zostały zwiększone domeny o mag-

netyzacji zgodnej z kierunkiem pola, kosztem domen namagnesowanych w kierunku przeciwnym. W silniejszych polach zewnętrznych obserwuje się również zmianę kierunku magnetyzacji wewnątrz domen, tak że magnetyzacje poszczególnych domen coraz bardziej porządkują się w kierunku przyłożonego pola zewnętrznego (rys. 13/7). Mówimy, że próbka pod wpływem pola zewnętrznego magnesuje się. Zobaczymy później, że magnesowanie próbek wykazuje histerezę, tzn. jest zależne od uprzedniej historii próbki i od tego, jak próbka jest magnesowana.



13/7
Domeny ferromagnetyczne i ich zachowanie się w zewnętrznym polu magnetycznym (schematycznie)

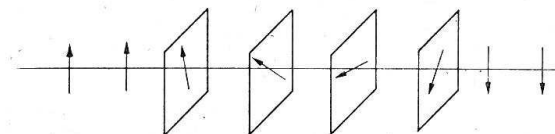
Fizyczną przyczyną istnienia domen ferromagnetycznych jest tendencja układu w stałej temperaturze do osiągnięcia minimum energii swobodnej. W wyniku istnienia różnych rodzajów energii w ferromagnetykach, minimum to — jak zobaczymy wkrótce — może występować właśnie dla stanu z domenami. Aby to jednak wykazać, omówimy najpierw najważniejsze rodzaje energii swobodnej występujące w ferromagnetykach. Przy tej okazji zauważmy również, iż stosowane w tym punkcie metody są metodami fenomenologicznymi, a nie kwantowymi, jak to było w rozważaniach poprzednich. Wiąże się to z faktem, że domeny ferromagnetyczne są obszarami makroskopowymi, zawierającymi najczęściej tyle atomów ile ciała makroskopowe, chociaż do ich obserwacji zwykle trzeba użyć przynajmniej mikroskopu optycznego. W związku z tym będziemy mówić tutaj o energii swobodnej, a nie o hamiltonianie i odpowiadających mu wartościach własnych.

Najważniejszym rodzajem energii w ferromagnetykach jest *energia magnetostatyczna*. Jest to energia związana z oddziaływaniem między magnetyzacją próbki a polem zewnętrznym — z jednej strony — oraz między magnetyzacją próbki a polem własnym wytworzonym przez tę magnetyzację — z drugiej strony. O ile oddziaływanie z polem zewnętrznym nie przedstawia prawie żadnego problemu, o tyle oddziaływanie z polem własnym nastrocza wiele trudności. Trudności te są związane z faktem, że różne niejednorodności magnetyzacji są powodem powstania pól magnetostatycznych, te zaś z kolei mogą wpływać na rozkład magnetyzacji. Aby nie komplikować zbytnio problemu, wystarczy z grubsza stwierdzić, że energia magnetostatyczna własna próbki podzielonej na dwie przeciwne namagnesowane domeny jest w przybliżeniu równa połowie energii magnetostatycznej własnej gdy próbka jest namagnesowana jednorodnie. Wynika stąd, że im drobniejszy jest podział na domeny, tym mniejsza jest energia magnetostatyczna własna. Energia magnetostatyczna może być zredukowana najskuteczniej przez powstanie struktury domenowej

z tzw. *domenami zamykającymi*. Układ taki nie wytwarza pola magnetostatycznego na zewnątrz próbki, gdyż strumień magnetyczny „zamyka się” całkowicie wewnątrz próbki. Widzimy stąd, że właśnie energia magnetostatyczna własna jest tym czynnikiem, który może powodować powstawanie stanu z domenami zamiast stanu jednorodnie namagnesowanego. Zobaczymy, że pozostałe rodzaje energii działają zwykle przeciwnie, tak że ostateczny stan ferromagnetyka wynika z kompromisu między tymi działaniami.

Następnym rodzajem energii w ferromagnetykach jest *energia wymienna*. O oddziaływaniach wymiennych mówiliśmy już uprzednio — są one odpowiedzialne za istnienie magnetyzacji spontanicznej. Innymi słowy, sprzyjają one równoległemu ustawieniu momentów magnetycznych ferromagnetyka względem siebie. Dodatkowym rezultatem ich obecności jest fakt, że przeciwstawiają się one wszelkim niejednorodnościom ustawienia kierunków sąsiednich momentów magnetycznych. Z tego powodu, przy przejściu od jednej domeny do drugiej kierunek magnetyzacji nie zmienia się skokowo, lecz w sposób ciągły (rys. 13/8). Odbyna się to w pewnym obszarze rozdzielałym obie domeny, który nazywamy *ścianką domenową*. Często nazywa się też ten obszar *ścianką Blocha*. Traktując spiny jako klasyczne wektory, energię wymienną oddziaływania między sąsiednimi spinami możemy wyrazić przez kąt φ między nimi

$$-2JS_1 S_2 = -2JS^2 \cos \varphi \quad (13/38)$$



13/8 Zmiana kierunku magnetyzacji pomiędzy domenami

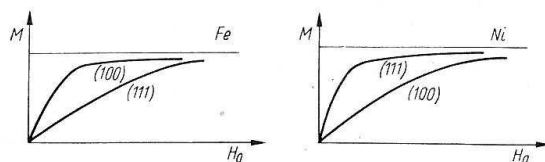
Ze ścianką domenową jest więc związana energia wymienna, którą w najprostszy sposób możemy oszacować przy założeniu jednowymiarowego modelu ścianki. W modelu tym ścianka jest złożona z N spinów zmieniających swój kierunek w sposób liniowy. Kąt między sąsiednimi spinami jest wtedy równy $\varphi = \Phi/N$, przy czym Φ — kąt między kierunkami magnetyzacji w sąsiednich domenach. Ponieważ zwykle kąt φ jest mały, więc rozwijając cosinus w szereg dla małych kątów mamy, iż energia wymienna pary spinów różni się od energii ustawienia równoległego (którą opuszczamy jako nieistotną przy minimalizacji) o wielkość

$$E = -JS^2 \frac{\Phi^2}{N^2} \quad (13/39)$$

Energia wymienna przypadająca na jeden „łańcuch” spinów w ściance wynosi zatem $E_{wym} = NE = JS^2 \Phi^2 / N$. Widzimy więc, że ten rodzaj energii fawo-

ryzuje duże N , czyli ścianka powinna być rozciągnięta możliwie na największą liczbę spinów. Gdyby ścianka była tak cienka, że cały obrót następowałby na jednej odległości między spinami, wówczas energia wymienna byłaby znacznie większa niż energia występująca w sytuacji, gdy obrót ten jest rozłożony na wiele spinów. Dodajmy jednak, że oprócz energii wymiennej istnieją jeszcze inne rodzaje energii, które nie pozwolą, by liczba N była zbyt duża. Zobaczymy to wkrótce. Podkreślimy natomiast, że z każdą ścianką będzie związana pewna dodatkowa energia, tak że ze względu na energię wymienną byłoby najkorzystniej, gdyby cała próbka była jedną domeną. Jest więc to rzeczywiście działanie przeciwne do działania wynikającego z energii magnetostatycznej własnej.

Trzecim wreszcie rodzajem energii w ferromagnetykach jest *energia anizotropii*. Najłatwiej można zrozumieć jej sens w odniesieniu do tzw. anizotropii magnetokrystalicznej. Właściwości monokryształów są bowiem w oczywisty sposób anizotropowe. Oznacza to, że różne kierunki monokryształu nie są sobie równoważne. Dotyczy to również właściwości magnetycznych. Okazuje się bowiem, że magnesowanie monokryształu w jednym kierunku może być łatwiejsze niż w innych. Oznacza to, że w tym kierunku wymaga ono mniejszej energii niż w innych kierunkach. Na przykład kierunkiem łatwego magnesowania w temperaturze pokojowej dla monokryształu kobaltu (sieć heksagonalna ciasno upakowana) jest oś heksagonalna, dla monokryształu żelaza (sieć sześcienna centrowana przestrzennie) są to kierunki równoległe do krawędzi sześcienu, dla monokryształu niklu natomiast (sieć sześcienna centrowana na ścianach) — kierunki diagonalne w sześcianie. W związku z tym zależność magnetyzacji kryształu od pola zewnętrznego jest w różnych kierunkach różna (rys. 13/9). Pole między krzywą $M = M(H_e)$ a prostą oznaczającą nasycenie reprezentuje pracę magnesowania. Różnica prac magnesowania w różnych kierunkach jest miarą anizotropii magnetokrystalicznej. Zwykle poziomym odniesieniem jest praca magnesowania w kierunku łatwego namagnesowania.



13/9 Krzywe magnesowania (bezhisterezowe) monokryształów żelaza i niklu w kierunku (100) i (111)

Energię anizotropii magnetokrystalicznej wyraża się jako funkcję kątów określających kierunek magnetyzacji w stosunku do kierunku łatwego magnesowania. Na przykład w kryształach kubicznych z symetrii sieci wynika, że

gęstość energii anizotropii magnetokrystalicznej może być opisywana wzorem

$$E_{aniz} = K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 \quad (13/40)$$

przy czym: $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ — cosinusy kierunkowe wektora magnetyzacji względem głównych osi krystalograficznych, K_1 i K_2 — stałe anizotropii magnetokrystalicznej, zależne od rodzaju ciała. Dla żelaza w temperaturze pokojowej $K_1 = 4,2 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$, $K_2 = 1,5 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$. Dla niklu stałe te są ujemne.

Źródłem anizotropii magnetokrystalicznej jest oddziaływanie spin-orbita. Powoduje ono, że rozkład elektronów wokół każdego węzła sieci może być do pewnego stopnia związany z kierunkiem spinu elektronu. Na rozkład ten wpływa symetria sieci krystalicznej, a poprzez sprzężenie spin-orbita również na spin. To ostatnie stwierdzenie oznacza właśnie anizotropię magnetokrystaliczną.

Oprócz omówionej anizotropii magnetokrystalicznej istnieje szereg innych rodzajów anizotropii magnetycznej, nie będziemy jednak tu o nich mówić. Dla naszych celów ważne jest to, że istnienie anizotropii magnetycznej wywiera istotny wpływ na wszelkie zjawiska, w których występuje zmiana kierunku magnetyzacji. Na przykład jeśli rozważamy zmianę kierunku magnetyzacji domeny od kierunku łatwego namagnesowania do innego, to wymaga to niekiedy znacznej pracy, którą mogą zapewnić tylko wystarczająco silne pola. Ważne jest też to, że energia anizotropii daje swój przyczynek do energii ścianek domenowych. Ponieważ w ścianie spiny są ustawione w różnych kierunkach, więc część z nich jest ustawiona w kierunku trudnego namagnesowania, co zwiększa energię ścianki, uprzywilejowując raczej stan jednodomenowy z magnetyzacją w próbce skierowaną wzdłuż kierunku łatwego namagnesowania. Jeśli mamy do czynienia z tzw. anizotropią jednoosiową, tzn. taką, dla której występuje jedynie jeden kierunek łatwego namagnesowania powstawanie wspomnianych uprzednio domen zamykających jest utrudnione. O ile bowiem w pozostałych domenach kierunek magnetyzacji jest zgodny z kierunkiem anizotropii jednoosiowej, o tyle w domenach zamykających musiałby on być wzdłuż kierunków trudnego namagnesowania. Na to zaś niezbędna jest znowu pewna energia, powodująca, że w kryształach o silnej anizotropii jednoosiowej domeny zamykające nie występują.

W uzupełnieniu do przytoczonych tu rozważań, dodajmy, że anizotropia magnetyczna może być zmieniona w wyniku deformacji sieci. Fakt ten powoduje, że często korzystna jest samorzutna deformacja. Wzrost bowiem energii sprężystej jest wtedy mniejszy niż zmniejszenie energii anizotropii wskutek deformacji. W rezultacie energia całkowita próbki zmniejsza się. Taką samorzutną deformację nazywamy *magnetostrykcją*. Mówiąc o samorzutności deformacji mamy na myśli fakt, że następuje ona jedynie wskutek tego, że kryształ jest namagnesowany. Rezultatem magnetostrykcji jest to, że takie ferromagnetyki, jak żelazo lub nikiel, mają ściśle biorąc, sieć o symetrii sześcienną jedynie powyżej temperatury Curie. Poniżej tej temperatury sieć

tych ferromagnetyków jest samorzutnie odkształcona, symetria zaś niższa. Magnetostrykcja jest zwykle niewielka, względne deformacje z nią związane są rzędu 10^{-5} . Mimo to magnetostrykcja znajduje często zastosowanie w technice, głównie do generacji ultradźwięków. Magnetyki o dużej magnetostrykcji nie nadają się do produkcji elementów o dużej podatności, gdyż wszelkie lokalne naprężenia występujące w tych elementach powodują „zaczepienia się” ścian domenowych, utrudniając magnesowanie.

Po omówieniu różnych rodzajów energii w ferromagnetykach możemy przystąpić do oszacowania rozmiarów domen i ścianek domenowych. Zaczniemy od tych ostatnich.

Energia ścianki domenowej w „jednowymiarowym” modelu łańcucha spinów jest równa sumie energii magnetostatycznej, wymiennej i anizotropii. Zakładamy, że rozważamy dla prostoty ściankę bez przyłożonego pola zewnętrznego. Energia magnetostatyczna będzie więc zawierała jedynie energię magnetostatyczną własną. Co więcej, jeśli założymy odpowiedni rozkład spinów w ścianie, to możemy się tego, najbardziej niedogodnego rodzaju energii, całkowicie pozbyć. Wystarczy w tym celu założyć, że obrót spinów w ścianie odbywa się w ten sposób, że normalna (do powierzchni ścianki) składowa magnetyzacji pozostaje w całej ścianie stała. Z równań Maxwella wynika wtedy, że energia magnetostatyczna jest równa zero. Taki właśnie rodzaj obrotu założył Bloch. Niekiedy występują inne rodzaje ścianek, takie mianowicie, w których obrót ma inny charakter, w związku z czym są one siedliskiem odpowiednio większej energii magnetostatycznej własnej. Nie będziemy się nimi tutaj zajmować, a ograniczymy się do rozważania ścianek Blocha. W tym przypadku energia ścianki jest sumą uprzednio znalezionej energii wymiennej $JS^2\Phi^2/N$ oraz energii anizotropii, którą w przybliżeniu można oszacować jako KN , przy czym K — stała anizotropii (tzn. energia przypadająca na jednostkę objętości, tu: na jednostkę długości), a N — miara „objętości” ścianki. Mamy więc

$$E_{sc} = JS^2 \frac{\Phi^2}{N} + KN \quad (13/41)$$

Minimalną wartość tej energii względem N znajdujemy przez przyrównanie pochodnej względem N do zera. Otrzymujemy stąd następującą grubość ścianki (w jednostkach stałej sieci):

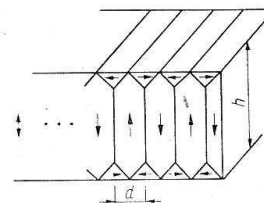
$$N = \frac{(JS^2\Phi^2)^{1/2}}{K^{1/2}} \quad (13/42)$$

Podstawiając (13/42) do wyrażenia (13/41) oraz zauważając, iż na jednostkową powierzchnię ścianki przypada $1/a^2$ „łańcuchów” spinowych (przy czym a — stała sieci) otrzymujemy energię ścianki (przypadającą na jednostkę powierzchni ściany)

$$\sigma = \frac{1}{a^2} E_{sc} = \frac{2S\Phi(KJ)^{1/2}}{a^2} \quad (13/43)$$

Aby oszacować grubość ścianki i energię na jednostkę powierzchni ścianki, założymy, że mamy do czynienia ze ścianką 180-stopniową, tzn. $\Phi = \pi$, oraz że miarą całki wymiany jest temperatura Cúrie w odpowiednich jednostkach. Otrzymujemy wtedy, że np. dla żelaza przy $S = 1$, grubość ścianki domenowej jest rzędu 300 stałych sieci, a gęstość powierzchniowa energii ścianki σ wynosi ok. 10^{-3} J/m^2 . Należy jednak zdawać sobie sprawę z tego, że oszacowanie to jest bardzo przybliżone, w szczególności założony liniowy przebieg obrotu spinów w ścianie na pewno jest zbyt uproszczeniem rzeczywistości. Mimo to, otrzymane rezultaty nie są złe.

Możemy dalej rozważyć hipotetyczną strukturę zamkniętą, zwaną *strukturą Landaua i Lifszycza* (rys. 13/10). W tym celu przyjmujemy, że rozważany kryształ jest kryształem w kształcie płytki o prostopadłej do powierzchni



13/10
Struktura domenowa zamknięta (Landau i Lifszycza)

anizotropii jednoosiowej niezbyt dużej, tak aby mogła w nim występować założona struktura zamknięta. Założymy też, że rozważany kryształ ma grubość h oraz weźmy pod uwagę jednostkową powierzchnię płytki. Energia ścianek domenowych może być wtedy prosto oszacowana przy pominięciu domen zamykających, gdyż są one małe w porównaniu z grubością h . Energia ta wynosi (σ na jednostkę powierzchni kryształu)

$$E_{sc} = \frac{\sigma h}{d} \quad (13/44)$$

przy czym d — szerokość domen. Energia anizotropii jest natomiast określona przez energię związaną z domenami zamykającymi

$$E_{aniz} = \frac{Kd}{2} \quad (13/45)$$

gdzie objętość wszystkich domen zamykających, znajdujących się przy dolnej i górnej powierzchni kryształu, przypadających na jednostkę powierzchni kryształu, jest równa $d/2$. Energia magnetostatyczna własna dla rozważanej struktury zamkniętej jest równa zero. W założonej strukturze bowiem normalna składowa magnetyzacji jest wszędzie równa zero. Przy zewnętrznym polu magnetycznym równym zero całkowita energia rozważanej struktury domenowej

$$E = \frac{\sigma h}{d} + \frac{Kd}{2} \quad (13/46)$$

przy czym szerokość domen otrzymamy z warunku minimum energii całkowitej

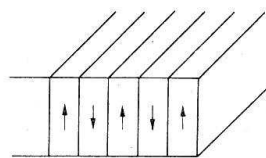
$$d = \left(\frac{2\sigma h}{K} \right)^{1/2} \quad (13/47)$$

a energia struktury

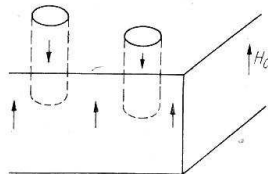
$$E = (2h\sigma K)^{1/2} \quad (13/48)$$

Przy grubości kryształu $h = 10^{-2}$ m, dla żelaza otrzymujemy $d = 3 \cdot 10^{-5}$ m. Otrzymane rezultaty umożliwiają zorientowanie się we wzajemnych rzędach wielkości domen i ścianek domenowych. W porównaniu z doświadczeniem rezultaty te okazują się prawidłowe co do rzędu wielkości. W szczególności dobrze zgodna z doświadczeniem jest obliczona zależność szerokości domen od pierwiastka kwadratowego z grubości kryształu. Zauważmy przy tym, że energia ścianek domenowych rzeczywiście ma tendencję do zwiększania szerokości domen, a energia anizotropii powoduje zmniejszanie się szerokości domen. Ten ostatni rezultat jest następstwem założenia istnienia struktury zamykającej. Istnienie to jest spowodowane zwykle energią magnetostaticzną własną, ale gdy struktura ta już istnieje, to energia magnetostaticzna własna może być zredukowana do zera. Odbywa się to jednak kosztem energii anizotropii domen zamykających, która pojawia się zamiast energii magnetostaticznej. To właśnie wpływa na zmniejszenie się szerokości domen.

W ostatnich latach wielkie zainteresowanie budzą tzw. *domeny cylindryczne*. Występują one zwykle w magnetykach o bardzo silnej anizotropii jednoosiowej o kierunku łatwego namagnesowania prostopadłym do powierzchni kryształu. Łatwo bowiem zrozumieć, że przy bardzo silnej anizotropii prostopadłej, ze struktury zamkniętej musi powstać struktura otwarta, tzw. *struktura pasiasta Kittela*. Otrzymamy ją przez myślowe przedłużenie wewnętrznych domen struktury zamkniętej do obu powierzchni kryształu ze zniknięciem domen zamykających. Patrząc z góry lub z dołu, struktura ta ma pasiasty wygląd i stąd jej nazwa (rys. 13/11). Jeśli do takiej struktury (w rzeczywistości nie



13/11 Otwarta struktura domenowa pasiasta (Kittela)



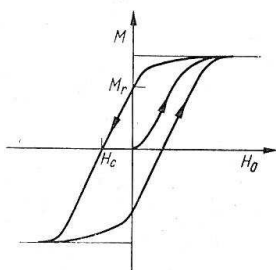
13/12 Domeny cylindryczne. Zauważmy, że magnetyzacja w domenach cylindrycznych jest przeciwna do pola zewnętrznego

jest ona tak idealnie równoległa jak w teoretycznych rozważaniach) przyłoży się zewnętrzne pole magnetyczne prostopadle do kryształu, to domeny o kierunku magnetyzacji zgodnym z polem będą się rozszerzać kosztem domen o kierunku przeciwnym. W pewnym dość wąskim zakresie pól zewnętrznych, przed całkowitym zniknięciem domen niekorzystnych względem pola, domeny pasiaste przerywają się, a takie poprzerywane paski skurczą się do kształtu kolistego (rys. 13/12). Takie domeny nazywamy właśnie domenami cylindrycznymi. Charakteryzują się one dość wąskim zakresem stabilności, mianowicie przy polach zewnętrznych zbyt małych przekształcają się one z powrotem w domeny pasiaste, w polach natomiast zbyt silnych — zanikają całkowicie, a kryształ staje się jednodomenowy. Zakres stabilności oraz rozmiary domen cylindrycznych można obliczyć minimalizując całkowitą energię, która w tym przypadku składa się z sumy energii magnetostaticznej własnej, energii magnetostaticznej w polu zewnętrznym oraz energii ścianki domenowej. O ile energia magnetostaticzna w polu zewnętrznym powoduje zanik domen (gdyż pole zewnętrzne jest przeciwne do kierunku namagnesowania w domenie) jak również podobny jest wpływ energii ścianki domenowej (swoiste „napiecie” powierzchniowe nadaje domenie kształt kolisty, tak jak napiecie powierzchniowe w kropli cieczy nadaje jej kształt kulisty), o tyle energia magnetostaticzna własna powoduje zwiększanie się domen. W warunkach równowagi działania te wzajemnie się równoważą, prowadząc do określonego rozmiaru domen przy określonym polu zewnętrznym. Niezwykle duże zainteresowanie tymi domenami wynika z ich małego, lecz w pełni kontrolowanego rozmiaru, ich dużej ruchliwości w płaszczyźnie warstwy, dość łatwego ich generowania, kontrolowanego przesuwania na zadane odległości oraz łatwego ich niszczenia. Dzięki tym właściwościom w połączeniu z możliwością detekcji są one stosowane w technice, głównie w urządzeniach pamięciowych maszyn cyfrowych. W tym przypadku fakt, że domena istnieje lub nie (w zadanym miejscu) jest odwzorowaniem stanu „zero” lub „jeden” w zera-jedynkowym układzie binarnym. Nie tylko jednak zastosowania techniczne są przyczyną wielkiego zainteresowania domenami cylindrycznymi na świecie. Interesująca jest również fizyka domen cylindrycznych, w szczególności zaś ich właściwości dynamiczne. Właściwościom dynamicznym domen cylindrycznych i ich ścianek poświęcona jest wielka liczba prac w literaturze światowej ostatnich lat.

13.4.6 Histereza magnetyczna

Jak już mówiliśmy na początku punktu 13.4.5, krzywa magnesowania ferromagnetyka w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego wykazuje histerezę (rys. 13/13). Jeśli próbka jest rozmagnesowana (tzn. taka, że wskutek istnienia w niej odpowiedniej struktury domenowej moment magnetyczny jednostki objętości próbki początkowo znika), otrzymujemy dość szybki wzrost magnetyzacji w funkcji pola (wskutek przesuwania się ścianek). Następnie jednak

wzrost ten staje się powolniejszy (przy obrotach kierunku magnetyzacji w domenach), w końcu zaś dochodzi się do nasycenia: dalsze zwiększanie pola zewnętrznego nie powoduje już dalszych zmian magnetyzacji. Po wyłączeniu pola zewnętrznego próbek nie wraca na ogół do stanu rozmagnesowania, lecz w próbce pozostaje różna od zera magnetyzacja M_r . Jest to tzw. *pozostałość*



13/13
Pętla histerezy magnetycznej

magnetyczna. Redukcja magnetyzacji do zera jest możliwa dopiero po przyłożeniu przeciwnego pola zewnętrznego o natężeniu H_c . Pole to nazywamy *koercją*. Zarówno M_r jak i H_c są zależne od rodzaju próbki. Po przyłożeniu w przeciwnym kierunku pola o wartości wystarczająco dużej otrzymuje się również nasycenie w tym nowym kierunku. Postępowanie takie można też przerywać w trakcie przemagnesowania i wtedy otrzymuje się dalsze pętłe, zależne od wartości pola, przy której przerwaliliśmy przemagnesowanie.

Jednym z najważniejszych parametrów ze względu na zastosowania praktyczne jest koercja. Materiały, z których sporządza się rdzenie transformatorowe, powinny mieć dużą podatność, lecz małą koercję. Są to tzw. *materiały magnetycznie miękkie*. Magnesy trwałe wymagają dużej koercji. Materiały spełniające ten warunek są zwane *magnetycznie twardymi*. W próbkach polikrystalicznych koercja zależy w istotny sposób od rozmiaru ziaren. Jeśli średnice ziaren są rzędu 10^{-6} – 10^{-7} m, to w obszarze ziarna tworzy się tylko jedna domena. Przemagnesowanie takiego ziarna może następować jedynie przez obrót kierunku magnetyzacji, co – jak mówiliśmy – wymaga silniejszych pól. Wielkość pola niezbędnego do tego może być jeszcze bardziej zwiększona przez ewentualną energię anizotropii, np. związana z wydłużonym kształtem ziaren. Dla wydłużonych ziaren bowiem pojawia się duża energia anizotropii magnetycznej pochodzenia magnetostaticznego: łatwo jest namagnesować takie ziarno wzdłuż jego osi długiej, trudno jednakże jest to uczynić w kierunku krótkiej osi ziarna. Również ewentualna obecność domieszek i lokalnych naprężeń, w ogólności zaś obecność różnych niejednorodności, powoduje wzrost koercji. W związku z tym typowe wartości koercji mogą być zawarte w bardzo szerokim zakresie od $(0,004-0,5) \cdot 4\pi \cdot 10^{-3}$ A/m w rdzeniach transformatorowych do $(600-3000) \cdot 4\pi \cdot 10^{-3}$ A/m w magnesach trwałych.

13.5 ANTYPFERROMAGNETYKI

Obecnie przechodzimy do omówienia innych typów uporządkowania magnetycznego. Tu zajmiemy się tzw. antyferromagnetykami. Są nimi najczęściej substancje złożone, takie jak MnO, FeO, NiO, MnS itp. Atomy magnetyczne, tzn. mające różny od zera moment magnetyczny, są w nich na tyle daleko od siebie, że bezpośrednie oddziaływania wymienne między nimi, praktycznie biorąc nie występują. Istnieje w nich natomiast oddziaływanie pośrednie, zwane – jak to już wspominaliśmy – *oddziaływaniem nadwymiany*, za pośrednictwem jonów niemagnetycznych (zwykle są to jony tlenu lub siarki). Okazuje się przy tym, że oddziaływanie to można również zapisać efektywnie w postaci heisenbergowskiej $(-2J\hat{S}_1\hat{S}_2)$, przy czym całka wymiany J jest teraz całką o zupełnie innym znaczeniu: jest ona miarą oddziaływania nadwymiany. Ważne jest jednak, że może ona być ujemna, co jak mówiliśmy, faworyzuje antytródnoległe ustawienie sąsiednich spinów.

W przypadku antyferromagnetyków wprowadza się szereg różnych przybliżeń, dzięki którym można uzyskać ich opis. Najważniejszym z nich, tak jak w przypadku ferromagnetyków, jest przybliżenie pola molekularnego. Różnica z ferromagnetykami polega na tym, że teraz musimy wprowadzić tzw. *podsieci magnetyczne*. Cała sieć krystaliczna antyferromagnetyka jest myślowo traktowana jako układ w najprostszym przypadku dwóch podsieci, z których jedna zawiera spiny uporządkowane „w górę”, druga zaś „w dół”. Wszystkie wielkości odnoszące się do poszczególnych podsieci oznaczmy teraz indeksami A lub B , zależnie od tego, z którą podsiecią mamy do czynienia. Dalsze rozumowanie przebiega podobnie jak w przypadku ferromagnetyków.

Możemy np. obliczyć podatność magnetyczną antyferromagnetyka w temperaturach wysokich na tyle, by funkcję Brillouina rozwinąć w szereg i ograniczyć się jedynie do pierwszego wyrazu. Zamiast relacji (13/35) otrzymamy teraz dwie relacje dla poszczególnych podsieci:

$$\langle \mu_{z,A} \rangle = \frac{C}{\mu_0 NT} \left(\frac{1}{2} B + \frac{2Jz \langle \mu_{z,B} \rangle}{(g\mu_B)^2} \right) \quad (13/49)$$

$$\langle \mu_{z,B} \rangle = \frac{C}{\mu_0 NT} \left(\frac{1}{2} B + \frac{2Jz \langle \mu_{z,A} \rangle}{(g\mu_B)^2} \right) \quad (13/50)$$

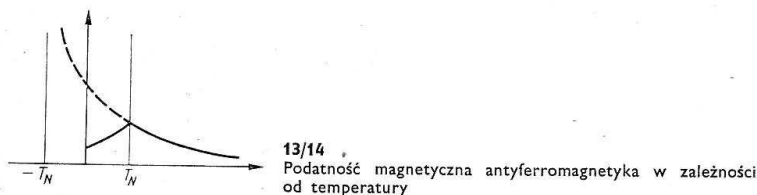
We wzorach tych uwzględniono fakt, że w każdej podsieci znajduje się dwa razy mniej węzłów niż w całym kryształ. Średni moment magnetyczny przypadający na jedną komórkę elementarną

$$\langle \mu_z \rangle = \langle \mu_{z,A} \rangle + \langle \mu_{z,B} \rangle = \frac{\frac{C}{\mu_0 N}}{T - \frac{2zJS(S+1)}{3k}} B \quad (13/51)$$

Uwzględniając, że całka J jest teraz ujemna, otrzymujemy następujące wyrażenie dla podatności magnetycznej:

$$\chi = N \frac{\langle \mu_z \rangle}{H} = \frac{C}{T + T_N} \quad T_N = \frac{2z |J| S(S+1)}{3k} \quad (13/52)$$

Otrzymaliśmy więc prawo analogiczne do prawa Curie-Weissa, przy czym w mianowniku występuje teraz suma $T + T_N$ zamiast różnicy $T - T_C$, którą otrzymaliśmy dla ferromagnetyków. Sens temperatury T_N znajdziemy za chwilę. Podkreślimy tu narazie, że otrzymana zależność podatności antyferromagnetyka od temperatury jest słuszna w temperaturach wystarczająco wysokich wtedy, kiedy obie podsielce nie są spontanicznie namagnesowane, magnetyzacja zaś jest wynikiem jedynie przyłożonego pola zewnętrznego i jest dla obu podsielce równoległa do tego pola. Obszar takich temperatur jest więc obszarem paramagnetycznym. W obszarze temperatur niższych podatność magnetyczna staje się mniejsza i jest wolnozmienną funkcją temperatury (rys. 13/14). Wła-



ściwość ta jest cechą, która umożliwia łatwe odróżnienie antyferromagnetyków od innych rodzajów magnetyków. Ze względu na ograniczoność miejsca nie będziemy uzasadniać zachowania się podatności w temperaturach niższych. Warto natomiast znaleźć, w jakiej temperaturze, idąc od strony temperatur wysokich pojawia się magnetyzacja spontaniczna obu podsielce. W tym celu we wzorach (13/49) i (13/50) przyjmijmy pole zewnętrzne B równe zeru, zamiast temperatury T podstawmy temperaturę krytyczną zwaną *temperaturą Néela* T_N . Ponieważ obie magnetyzacje podsielcowe mają być różne od zera, więc wyznacznik macierzy współczynników przy tych niewiadomych musi być równy zeru (układ jest bowiem układem równań jednorodnych). Otrzymujemy stąd, że

$$\begin{vmatrix} +1 & -\frac{2JzC}{\mu_0 N (g\mu_B)^2 T_N} \\ -\frac{2JzC}{\mu_0 N (g\mu_B)^2 T_N} & +1 \end{vmatrix} = 0 \quad (13/53)$$

skąd znajdujemy, że temperatura Néela T_N jest identyczna z temperaturą T_N

wprowadzoną we wzorze (13/52). Jest to jednocześnie temperatura, w której idąc od temperatur niskich znika magnetyzacja spontaniczna obu podsielce. Zależność temperaturowa magnetyzacji obu podsielce okazuje się przy tym identyczna z zależnością temperaturową magnetyzacji spontanicznej ferromagnetyków.

13.6 FERRIMAGNETYKI

We wszystkich dotychczasowych rozważaniach mieliśmy do czynienia z przypadkami zawierającymi jeden typ atomów magnetycznych w translacyjnie równoważnych węzłach. Jeśli odrzucimy to ograniczenie, to pojawi się możliwość typu uporządkowania różniącego się w istotny sposób od uporządkowania ferro- i antyferromagnetycznego. Będzie to uporządkowanie zwane *ferrimagnetycznym*, dla którego istnieją wprawdzie dwie (w najprostszym przypadku) podsielce namagnesowane przeciwnie, ale nie są one sobie równoważne. Materiały o takim uporządkowaniu nazywamy ferrimagnetykami. Znaczenie ferrimagnetyków wypływa w znacznym stopniu z możliwości technicznego zastosowania należących tu ferrytów i granatów. Cechą charakterystyczną ferrimagnetyków jest to, że obie podsielce magnetyczne w ogólności nie kompensują się wzajemnie, tak że mimo istnienia magnetyzacji spontanicznych obu podsielce i przeciwnastawienia ich ustawienia istnieje niezerowa wypadkowa magnetyzacja spontaniczna — oczywiście poniżej pewnej temperatury krytycznej, zwaną również tutaj *temperaturą Néela*. Istotną też cechą jest możliwość kompensacji obu podsielce w pewnej temperaturze poniżej temperatury Néela. Temperaturę tę nazywa się *temperaturą kompensacji*. Wynika ona z zależności temperaturowych obu podsielce.

Ferryty są związkami typu MeOFe_2O_3 , przy czym Me oznacza dwuwartościowy jon metalu, np. Mn, Co, Ni, Mg, Zn, Fe^{2+} . Charakteryzują się one tzw. strukturą spinelu, w której jony tlenu tworzą sieć sześcienną ciasno upakowaną, jony zaś metaliczne zajmują położenia międzywęzłowe. Istnieją przy tym dwojaki rodzaj miejsca międzywęzłowe: *miejsca tetraedryczne* charakteryzują się tym, że są one otoczone czterema jonami tlenu znajdującymi się w wierzchołkach czworoboku foremnego; *miejsca oktaedryczne* są otoczone sześcioma jonami tlenu znajdującymi się w wierzchołkach ośmiościanu foremnego. Oba rodzaje miejsc nie są zatem równoważne, szczególnie jeśli zdamy sobie sprawę z tego, że w ferrytach (tak jak w związkach antyferromagnetycznych) wymiana jest realizowana przez niemagnetyczne jony tlenu. Miejsca tetraedryczne i oktaedryczne obsadzone są w stosunku 1:2, tak że nierównoważne są i podsielce z nich utworzone. Zwykle w miejscach tetraedrycznych znajdują się jony Fe^{3+} a w miejscach oktaedrycznych — pozostałe jony Fe^{3+} oraz jony Me^{2+} . Zakładając, że oddziaływania między jonami należącymi do różnych podsielce są antyferromagnetyczne, jony żelaza trójwartościowego leżące w obu podsielcach kompensują swoje przyczynki do mo-

mentu magnetycznego przypadającego na „cząsteczkę” MeOF_eO_3 , tak że o wypadkowej magnetyzacji decydują nieskompensowane dwuwartościowe jony Me^{2+} znajdujące się w pozostałych miejscach oktaedrycznych. Na przykład w przypadku magnetytu, czyli związku FeOF_eO_3 , decydują o tym jony żelazawe Fe^{2+} mające spin $4/2$, wnoszące zatem moment magnetyczny $4\mu_B$. Rzeczywiście mierzony doświadczalnie moment magnetyczny na cząsteczkę magnetytu wynosi $4,1\mu_B$. Istotną zaletą ferrytów, czyniącą je przydatnymi dla technicznych zastosowań (głównie w technice mikrofal), jest ich dość duży opór elektryczny właściwy rzędu 10^4 – $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$.

Granaty magnetyczne są związkami typu $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, przy czym R jest trójwartościowym jonem metalu ziem rzadkich lub itru. Krystalizują one w strukturze izomorficznej ze strukturą minerału zwanego granatem, skąd wywodzi się ich nazwa. Część z jonów Fe^{3+} , zajmuje miejsca międzywęzłowe tetraedryczne, pozostała część jonów Fe^{3+} miejsca oktaedryczne, a jony ziem rzadkich R^{3+} — miejsca tzw. *dodekaedryczne* (mające 8 najbliższych sąsiednich jonów tlenu znajdujących się w narożach dwunastościanu foremego). Oddziaływanie jonów Fe z jonami R jest znacznie słabsze niż antyferromagnetyczne oddziaływanie nadwymienne Fe-Fe, wskutek czego obie podsięci jonów żelaza są uporządkowane antyrównolegle, podsięć zaś jonów R jest antyrównoległa względem wypadkowego momentu obu podsięci żelaza. Na „cząsteczkę” granatu przypadają 3 jony żelaza w jednej podsięci, 2 jony żelaza w drugiej podsięci oraz 3 jony R, tak że moment magnetyczny na cząsteczkę wynosi $5\mu_B$ (jako wynik antyrównoległych podsięci jonów żelaza Fe^{3+} mającego spin $5/2$) minus trzy momenty magnetyczne jonu ziem rzadkich. W niskich temperaturach magnetyzacja wypadkowa jest skierowana wzdłuż momentu magnetycznego ziem rzadkich, ale w temperaturach wysokich podsięć ziem rzadkich jest namagnesowana słabym polem wymiennym Fe-R, tak że nieskompensowana magnetyzacja leży wzdłuż wypadkowego momentu obu podsięci żelaza. Granaty ziem rzadkich zawsze mają zatem punkt kompensacji. Ważnym granatem jest granat żelazowo-itrowy, tzw. YIG. Ponieważ jony itru są diamagnetyczne, więc jedyne jony magnetyczne w nim zawarte są jonami żelaza. Nie powstaje zatem problem, jak magnetyczne jony są rozłożone po możliwych położeniach różnych podsięci. Jednocześnie jest to stosunkowo dobry materiał, nadający się do obliczeń w ramach modelu Heisenberga, gdyż elektrony magnetyczne w nim są dość dobrze zlokalizowane. W związku z tym materiał ten był szeroko stosowany do testowania rezultatów teorii opartej na tym modelu w porównaniu z doświadczeniem. Często stosuje się go również w doświadczeniach dotyczących rezonansu ferromagnetycznego, nadaje się on bowiem, podobnie jak ferryty, do zastosowań w technice mikrofalowej.

Interesującymi ferrimagnetykami są również tzw. *heksaferryty*, tzn. związki typu $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ o strukturze heksagonalnej. Przy tym jony Pb^{2+} mogą być zamienione na jony Ba^{2+} , Sr^{2+} , zamiast zaś jonów Fe^{3+} podstawia się często jony Al^{3+} lub Ga^{3+} . W szczególności ferryt barowy jest znanym materia-

łem magnetycznie twardym, używanym do wyrobu magnesów trwałych. Praktycznie ważny jest również tzw. *magnetoplumbit*, czyli $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Ferrimagnetyki, o których mowa w niniejszym punkcie, mają wyraźne właściwości magnetoptyczne, charakteryzują się bowiem dość dużym zjawiskiem Faradaya (skręcenie płaszczyzny polaryzacji światła przy przechodzeniu przez materiał) oraz zjawiskiem Kerra (analogiczne skręcenie przy odbiciu od powierzchni materiału). W związku z tym materiały te są szeroko stosowane w urządzeniach magnetoptycznych w optyce zintegrowanej. Dotyczy to głównie granatów. W cienkich warstwach granatów wyrosłych epitaksjalnie na podłożach monokrystalicznych obserwuje się również wspomniane uprzednio domeny cylindryczne. W związku z tym warstwy takie są szeroko stosowane do realizacji pamięci maszyn cyfrowych opartych na domenach cylindrycznych. Dość łatwo bowiem, przy wzroście takich warstw z fazy ciekłej, można otrzymać silną anizotropię jednoosiową prostopadłą do warstwy. Zaskakująco obiecującymi materiałami, jeśli chodzi o domeny cylindryczne, są również amorficzne ferrimagnetyki, będące stopami metali przejściowych i ziem rzadkich.

13.7

UPORZĄDKOWANIE NIEKOLINEARNE

Rozważane dotychczas rodzaje uporządkowań charakteryzowały się kolinearnością uporządkowania. Jeśli jednak oddziaływania między sąsiadami dalszymi niż najbliższymi nie są zbyt małe, a ponadto mają różne znaki, to mogą się również pojawić inne, niekolinearne typy uporządkowania magnetycznego. Taka sytuacja występuje właśnie w metalach ziem rzadkich. W związku z tym, że w metalach tych elektrony magnetyczne „tkwią” dosyć głęboko w powłoce elektronowej jonów, wymiana bezpośrednia nie odgrywa w tym przypadku istotnej roli. Pojawia się natomiast możliwość oddziaływania między jonami za pośrednictwem elektronów przewodnictwa. Elektrony te „czują” moment magnetyczny jonu, koło którego przebiegają, polaryzując się pod ich wpływem. Przebiegając następnie koło dalszego jonu spolaryzowane tak elektrony przewodnictwa wpływają na ten następny jon. W ten sposób ten ostatni „czuje”, jaki był moment magnetyczny jonu poprzedniego. Oddziaływanie takie jest oczywiście dalekiego zasięgu, elektrony przewodnictwa są bowiem „skolekttywizowane” dla całego kryształu. Co więcej, okazuje się (nie będziemy tego wykazywać), że oddziaływanie efektywne między jonami ma znowu postać hamiltonianu Heisenberga, przy czym teraz cała wymiana ma sens całki wymiany pośredniej za pośrednictwem elektronów przewodnictwa. Moment orbitalny nie jest przy tym zwykle zamrożony, tak że zamiast spinów muszą w takim hamiltonianie występować wypadkowe momenty pędu. Ze wszystkimi tymi modyfikacjami możemy stosować rozważania identyczne do stosowanych w modelu Heisenberga. Najważniejszą cechą jednak obecnych rozważań jest to, że cała wymiana pośredniej, oprócz dalekozasięgowego charakteru,

okazuje się niemonotoniczną funkcją odległości. Jest to funkcja oscylująca nałożona na funkcję $1/R^3$. Oscylacje te powodują, że w funkcji odległości całka wymiany pośredniej może zmieniać znak. Zobaczymy obecnie, że ten właśnie fakt może być przyczyną niekolinearnego uporządkowania magnetycznego. Dla ilustracji tego faktu rozważmy jednowymiarowy „łańcuch” spinów, w którym oddziaływanie między najbliższymi sąsiadami wynosi J_1 , a między drugimi J_2 . Dla prostoty rozważań pomińmy oddziaływania między dalszymi sąsiadami. W rzeczywistości dalekozasięgowy charakter oddziaływania powoduje, że należy uwzględnić oddziaływania między wszystkimi spinami, ale byłoby to dla nas zbyt pracochłonne. Traktując operatory wypadkowych momentów pędu jako klasyczne spiny, możemy z grubsza ocenić typ uporządkowania. W tym przybliżeniu, energia oddziaływania jednego spinu z jego najbliższymi i drugimi sąsiadami

$$E = -4J_1 S^2 \cos \varphi - 4J_2 S^2 \cos 2\varphi \quad (13/54)$$

przy czym φ — kąt między najbliższymi sąsiadami; kąt między drugimi sąsiadami jest dwa razy większy, gdyż przy okresowych warunkach brzegowych żaden spin nie jest wyróżniony. Kąt φ możemy oszacować z warunku minimum energii

$$0 = \frac{dE}{d\varphi} = 4J_1 S^2 \sin \varphi + 8J_2 S^2 \sin 2\varphi \quad (13/55)$$

Poza rozwiązaniem dla stanów ferromagnetycznego i antyferromagnetycznego, otrzymujemy stąd również, że

$$\varphi = \arccos\left(-\frac{J_1}{4J_2}\right) \quad (13/56)$$

Porównując energię odpowiadającą stanom ferromagnetycznemu i antyferromagnetycznemu oraz rozwiązaniu (13/56), otrzymamy, że to ostatnie rozwiązanie jest stanem o najmniejszej energii wówczas gdy $J_1 > 0$ i $J_2 < 0$ oraz $|J_2| > \frac{1}{4} |J_1|$.

Taka właśnie sytuacja występuje często dla metali ziem rzadkich, o czym można się przekonać doświadczalnie na podstawie magnetycznego sprzężonego rozpraszania neutronów.

Niekolinearne uporządkowanie momentów magnetycznych o zupełnie innym pochodzeniu pojawia się w tzw. *słabych ferromagnetykach* lub — jak nazywają je inni — *ferromagnetykach ukośnych*. Przyczyną ukośnego uporządkowania momentów magnetycznych w tym przypadku jest tzw. *oddziaływanie Działoszyńskiego-Moriya*. Oddziaływanie to może pojawić się w strukturach o odpowiedniej symetrii, kształt zaś jego jest inny niż w przypadku oddziaływań Heisenberga. Jeśli potraktujemy spiny jako klasyczne wektory, to oddziaływanie to jest proporcjonalne do iloczynu wektorowego $\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2$, uprzywilejowuje zatem prostopadłe uporządkowanie obu spinów względem siebie. Nie wnikając w przyczyny pojawienia się takiego oddziaływania, łatwo

możemy zrozumieć, że wzajemna konkurencja oddziaływania heisenbergo-wskiego dążącego do równoległego lub antyrównoległego uporządkowania spinów oraz oddziaływania Działoszyńskiego-Moriya prowadzi do ukośnego uporządkowania. Sytuacja taka występuje w *ortoferrytach*, tzn. związkach typu RFeO_3 mających strukturę ortorombową. Struktura ta jest odkształconą strukturą minerału zwanego *perowskitem*. Struktura perowskitu jest strukturą sześcienną z jonami Fe^{3+} znajdującymi się w rogach sześcianu, z jonami tlenu — na ścianach sześcianu oraz z jonem ziem rzadkich R — w środku sześcianu. Odkształcenie w ortoferrytach jest — jak sama nazwa wskazuje — ortorombowe. Badanie uporządkowania magnetycznego metodą magnetycznego sprzężonego rozpraszania neutronów wskazuje, że momenty magnetyczne w obu podsięciach są uporządkowane zasadniczo antyferromagnetycznie, przy czym w podsięci jonów żelaza mamy uporządkowanie niezupełnie antyrównoległe lecz z odchyleniem ok. 1° wskutek oddziaływania Działoszyńskiego-Moriya. W związku z tym powstaje mały nieskompensowany moment magnetyczny, ok. $0,05\mu_B$ na komórkę elementarną. Odpowiednio wycięte monokrystaliczne warstwy ortoferrytowe mogą być również nośnikami domen cylindrycznych.

Na zakończenie p. 13.7, jednocześnie zaś na zakończenie wszystkich rozważań dotyczących uporządkowań magnetycznych, warto stwierdzić, że w przyrodzie obserwuje się wiele różnych typów uporządkowania magnetycznego. Zwykle jednak są one „włączane” do klasyfikacji dzielącej magnetyki na ferro-, antyferro- oraz ferrimagnetyki. Jeśli chodzi np. o *struktury spiralne* to pojawiają się spirale ferromagnetyczne i antyferromagnetyczne. Spirala ferromagnetyczna charakteryzuje się tym, że mamy do czynienia z płaszczyznami uporządkowanymi ferromagnetycznie, ale kierunki momentów magnetycznych przy przejściu od jednej płaszczyzny do drugiej zmieniają się o stały kąt, zawsze jednak w ten sposób, że istnieje stała i skierowana w tę samą stronę składowa momentów magnetycznych, prostopadła do rozważanych płaszczyzn. W ten sposób istnieje niezerowa składowa magnetyzacji spontanicznej wypadkowej, prostopadła do płaszczyzn. Układ zachowuje się zatem podobnie do ferromagnetyka. W przypadku natomiast spirali antyferromagnetycznej mamy do czynienia z płaszczyznami uporządkowanymi ferromagnetycznie, ale przechodząc od płaszczyzny do płaszczyzny momenty magnetyczne zmieniają swój kierunek o stały kąt w ten sposób, że nie istnieje składowa magnetyzacji prostopadła do płaszczyzn. Układ taki zachowuje się zatem podobnie do antyferromagnetyka, gdyż wypadkowa magnetyzacja spontaniczna znika.

Wspólną cechą charakterystyczną niektórych struktur spiralnych jest to, że często okres takich struktur nie jest wspólniarny ze stałą sieci. Łatwo jest to zrozumieć analizując wzór (13/56), z którego wynika, że kąt między momentami magnetycznymi sąsiednich płaszczyzn (w obliczanym przykładzie każdy spin „łańcucha” reprezentował całą ferromagnetycznie uporządkowaną płaszczyznę) zależy jedynie od stosunku odpowiednich całek wymiany.

Tak obliczony kąt nie ma więc w ogólności tej właściwości, że po całkowitej liczbie kroków, powtarzających obrót o ten sam kąt, otrzyma się obrót pełny: okres spirali nie będzie więc całkowitą wielokrotnością stałej sieci. Struktury okresowe niewspółmierne z siecią są ostatnio obiektem dużego zainteresowania, często w działach fizyki nie mających niczego wspólnego z fizyką ciała stałego. Interesujące jest więc to, że również w zakresie magnetyzmu ciał stałych takie struktury się pojawiają.

13.8 MAGNETYKI AMORFICZNE

Od pewnego czasu wiadomo, że magnetyzm nie jest cechą charakteryzującą tylko ciała krystaliczne. Okazuje się bowiem, że zarówno ferromagnetyzm, jak antyferro- i ferrimagnetyzm mogą występować w ciałach bezpostaciowych (będziemy je nazywać również ciałami amorficznymi). O ciałach amorficznych mówiliśmy już w p. 6.6, o półprzewodnikach amorficznych — w p. 12.8, teraz warto powiedzieć parę słów o magnetykach amorficznych. W ciągu ostatnich 10 lat przeszły one drogę od wstępnych badań eksperymentalnych do produkcji materiałów znajdujących się w ciągłej sprzedaży. Największym jednak zaskoczeniem był dla fizyków fakt, że uporządkowanie magnetyczne nie jest nieodłącznie związane ze strukturą krystaliczną. Pokazano bowiem, że nawet przy braku dalekiego zasięgowego uporządkowania atomów w sieci krystalicznej, uporządkowanie bliskiego zasięgu, scharakteryzowane omówioną w p. 6.6 funkcją rozkładu radialnego, jest w pełni wystarczające do pojawienia się uporządkowania magnetycznego (jeżeli oczywiście są spełnione ku temu odpowiednie warunki). Teoretyczne przewidywania w tym zakresie, dokonane przez Gubanowa, daleko wybiegły w przód przed eksperymentalnym wykazaniem słuszności takiego poglądu. Stwierdzono przy tym, że większość magnetyków amorficznych ma temperaturę krytyczną niższą niż temperatura krytyczna ich krystalicznych odpowiedników, choć niekiedy zdarza się sytuacja odwrotna. Zdarza się również sytuacja, że amorficzny materiał jest paramagnetyczny, choć jego krystaliczny odpowiednik jest ferromagnetykiem. Zdarza się również sytuacja odwrotna: magnetykowi amorficznemu odpowiada materiał paramagnetyczny w fazie krystalicznej. Najczęściej jednak stan amorficzny nie jako „osłabia” właściwości magnetyczne.

Istnieje spore zainteresowanie magnetykami amorficznymi związane z nadziejami na zastosowanie techniczne tych materiałów. Dzięki bowiem łatwości uzyskiwania w fazie amorficznej stopów o praktycznie biorąc dowolnych składach chemicznych, można otrzymywać szereg pożądaných właściwości, których w składach odpowiadających fazie krystalicznej nie można uzyskać. Można np. dość łatwo otrzymywać amorficzne warstwy ferrimagnetyczne stopów metali ziem rzadkich i metali przejściowych. Ku wielkiemu zdziwieniu, w warstwach takich można wytworzyć silną anizotropię jednoosiową prostopadłą do warstwy, tak że mogą one być stosowane jako nośniki domen

cyldrycznych. Zaskoczenie było tu wynikiem przekonania, że materiały amorficzne powinny być całkowicie izotropowe, skąd więc u nich anizotropia prostopadła? Okazuje się, że warstwach amorficznych magnetyków będących stopami metali przejściowych i ziem rzadkich jest możliwe powstanie pewnej struktury kolumnowej, mającej wydłużone osie prostopadłe do warstwy. Z takimi kolumnami wiąże się pewna anizotropia kształtu, sprzyjająca magnetyzacji równoległej do kolumn. Wytwarza się także pewna nadstruktura orientacji par atomów mniejszościowego składnika w danej próbce. Nadwyżka jednej orientacji nad innymi może również sprzyjać magnetyzacji prostopadłej do warstwy. Istnieją jeszcze i inne mechanizmy anizotropii prostopadłej magnetycznych warstw amorficznych, wszystkie zaś one razem powodują, że warstwy takie, być może, znajdą zastosowanie w elementach pamięci elektronicznych maszyn cyfrowych, opartych na domenach cylindrycznych.

13.9 SZKŁA SPINOWE

W magnetykach, o których była mowa w p. 13.4–13.8, momenty magnetyczne są uporządkowane na różne sposoby, istnieje więc magnetyczne uporządkowanie dalekiego zasięgu. To uporządkowanie znika oczywiście, jeżeli temperatura przewyższa odpowiednią dla danego magnetyka temperaturę krytyczną. Mamy przy tym wyraźne przejście fazowe od fazy magnetycznej do fazy paramagnetycznej. W ostatnich latach stało się jasne, że istnieje duża klasa stopów magnetycznych, w których następuje „zamrożenie” momentów magnetycznych przy ochłodzeniu do odpowiednio niskiej temperatury, lecz w odróżnieniu od magnetyków dotychczas omówionych, zamrożenie to następuje do stanu nie mającego uporządkowania magnetycznego dalekiego zasięgu. Magnetyki takie będziemy nazywać *szkłami spinowymi*. Wprowadza się też niekiedy nazwę *mikromagnetyki*. Niektórzy jednakże oba te terminy stosują dla nieco różnych sytuacji. Nie będziemy jednak w te subtelności wnikać. W przyjętym tu sensie szkłami spinowymi są metale takie jak: złoto, srebro lub miedź, a więc diamagnetyki, w których są zawarte domieszki magnetyczne, np. żelazo, nikiel lub gadolin, przy czym koncentracja domieszek jest umiarkowana. Nie jest to stop rozcieńczony na tyle, by domieszki te były nieoddziałujące, nie jest też to stop o równych koncentracjach obu składników. Ważne jest natomiast to, że domieszki te rozmieszczone są w matrycach metalu diamagnetycznego w sposób przypadkowy. Zwykle oba składniki tworzą sieć, przy czym krystalograficznie nie jest to materiał amorficzny lub szkło, nawet jeśli pod względem magnetycznym domieszki są rozłożone przypadkowo. Zdarza się jednak, że matryca jest amorficzna, a nawet niemetaliczna. Są to jednak sytuacje rzadsze. Ważne jest jednak to, że poniżej temperatury zamrożenia momentów magnetycznych mają one kierunki całkowicie przypadkowe, tak że żadne uporządkowanie dalekiego zasięgu nie istnieje. Najprostszym oddziaływaniem powodującym taki stan jest oddziaływanie pośred-

nie za pośrednictwem elektronów przewodnictwa, omówione krótko w p. 13.7. Jak mówiliśmy tam, jest to oddziaływanie dalekiego zasięgu i wolno malejące w sposób oscylujący. Każdy spin domieszkowy „czuje” efektywne pole molekularne ze strony wszystkich pozostałych domieszek w metalu, gdyż jest to oddziaływanie dalekiego zasięgu, przy czym pole pochodzące od spinu innej domieszki ma w ogólności przypadkową wartość i przypadkowy kierunek. Oddziaływanie zmienia bowiem znak w funkcji odległości, odległości zaś są przypadkowe. Sumaryczne pole molekularne ma więc również przypadkową wartość i kierunek. Stąd i przypadkowy kierunek każdego zamrożonego momentu magnetycznego. Warto jednak podkreślić, że w wyniku nałożenia się oddziaływań od poszczególnych spinów pojawia się „zamrożone” uporządkowanie magnetyczne krótkiego zasięgu. Powyżej temperatury zamrożenia układ staje się paramagnetykiem. Fluktuacje cieplne niszczą stan zamrożony układu momentów magnetycznych, tak że mogą istnieć tylko chwilowe fluktuacje uporządkowania magnetycznego krótkiego zasięgu.

Najbardziej uderzającą właściwością szkieł spinowych jest to, że jeśli materiał taki w temperaturze niższej niż temperatura zamrożenia jest umieszczony w stałym magnetycznym polu zewnętrznym, to po czasie odpowiednio długim, np. kilku godzin, powstanie magnetyzacja w kierunku tego pola, przy czym magnetyzacja ta nie znika bezpośrednio po odjęciu pola, lecz maleje wykładniczo, znów z czasem rzędu kilku godzin. Tak wytworzona magnetyzacja powoduje, że pętla histerezy dla szkła spinowego po takiej obróbce jest przesunięta asymetrycznie względem zera pola, oraz że istnieje remanencja magnetyczna o jednym kierunku i zwrocie.

Interesującą cechą szkieł spinowych jest również to, że przypadkowy rozkład kierunków momentów magnetycznych poniżej temperatury zamrożenia może dotyczyć nie tylko pojedynczych momentów magnetycznych, lecz także całych ich grup, tzw. *klasterów spinowych* (ang. *cluster*). Można się o tym przekonać np. z wysokotemperaturowego zachowania się podatności w obszarze paramagnetycznym, z którego można wyznaczyć moment magnetyczny przypadający na jeden klaster. Okazuje się on równy niekiedy nawet kilkaset magnetonów Bohra. W tym obszarze zatem każdy klaster zachowuje się podobnie do pojedynczego spinu w przypadku zwykłego paramagnetyka. Klaster jest więc bezpośrednio przejawem istnienia w szklach spinowych uporządkowania bliskiego zasięgu, chociaż uporządkowanie dalekiego zasięgu znika.

Mimo dużej ilości prac poświęconych tematyce szkieł spinowych, wiele problemów w tej tematyce jest jeszcze niewyjaśnionych.

13.10 REZONANS MAGNETYCZNY

Układy złożone z cząstek obdarzonych momentami magnetycznymi (elektrony, jądra atomowe) mogą oddziaływać z promieniowaniem elektromagnetycznym, pochłaniając część jego energii. Absorpcja promieniowania zależy

przy tym silnie od częstotliwości fali. Przy pewnych częstotliwościach jest ona największa — obserwuje się wtedy pochłanianie rezonansowe. Najczęściej występuje ono dla częstotliwości mikrofalowych.

Pochłanianie rezonansowe energii pola elektromagnetycznego przez momenty magnetyczne może występować w różnych układach. Jeśli jest ono związane ze spinowymi momentami magnetycznymi jąder, to mówimy o *jądrowym rezonansie magnetycznym* (w skrócie NMR, ang. *Nuclear Magnetic Resonance*). W przypadku momentów magnetycznych związanych z elektronami w paramagnetykach, mówimy o *elektronowym rezonansie paramagnetycznym* (EPR, ang. *Electronic Paramagnetic Resonance*). W ferromagnetykach mamy do czynienia z *rezonansem ferromagnetycznym*, tzn. rezonansem na układzie spinów sprzężonym oddziaływaniami wymiennymi.

Aby otrzymać rezonans do próbki przykładają się zwykle dwa pola magnetyczne: jedno stałe o natężeniu H_0 oraz drugie — zmienne o natężeniu H' , prostopadłe do pola H_0 . Zakłada się przy tym, że H' jest dużo mniejsze niż H_0 .

W przypadku elektronowego rezonansu paramagnetycznego mamy do czynienia z przejściami między różnymi poziomami multipletu Zeemana pojawiającego się w polu zewnętrznym H_0 . Charakterystyczną cechą rezonansu EPR w ciałach stałych jest to, że stany takiego multipletu poszczególnego atomu mogą być przesunięte pod wpływem oddziaływania z jego najbliższymi sąsiadami. Fakt ten jest podstawą wykorzystywania EPR do określania sił oddziaływania między atomami paramagnetyka.

W przypadku rezonansu ferromagnetycznego mamy do czynienia nie z nieoddziałującymi atomami, lecz z „kolektywnym” układem uporządkowanych momentów magnetycznych, którego wyrazem jest magnetyzacja spontaniczna. W związku z tym mamy tu do czynienia z przejściami między stanami magnetyzacji spontanicznej w zewnętrznym polu H_0 . Do opisu rezonansowego pochłaniania energii mikrofal można też zastosować klasyczny język precesji magnetyzacji wokół kierunku pola zewnętrznego. Nie wnikając więc w precyzyjne rachunki kwantowe, rozważymy klasyczne równanie ruchu dla wektora magnetyzacji M . Rozważmy dla prostoty nieograniczony izotropowy ferromagnetyk. Równanie ruchu dla M możemy wtedy otrzymać z równania ruchu dla momentu pędu J (jednostki objętości) związanego z magnetyzacją M zależnością $M = g\mu_B J$. Z mechaniki klasycznej wiadomo, że szybkość zmian momentu pędu jest równa momentowi działających na niego sił. Moment sił jest równy $M \times B$, więc równanie ruchu dla magnetyzacji ma postać:

$$\frac{dM}{dt} = g\mu_B M \times B = \gamma M \times B, \quad \gamma = g\mu_B \quad (13/57)$$

Przy założeniu, że $H' = H_0 e^{i\omega t}$ oraz $M = M_0 e^{i\omega t}$, otrzymujemy

$$i\omega M = M \times B \quad (13/58)$$

W celu uzyskania przybliżonego rozwiązania tego równania wybieramy oś z w kierunku stałego pola i zakładamy, że składowe poprzeczne pola zmiennego

oraz magnetyzacji są dużo mniejsze niż odpowiednie składowe podłużne, tzn. $B_{x,y} \ll B_z = \mu \mu_0 H_0$, $M_{x,y} \ll M_z = M_0$ (magnetyzacja nasycenia). Wtedy równania dla składowych M_x, M_y mają postać:

$$i\omega M_x = \gamma (M_y B_0 - M_0 B_y) \quad (13/59)$$

$$i\omega M_y = \gamma (M_0 B_x - M_x B_0) \quad (13/60)$$

Po wykonaniu elementarnych obliczeń otrzymujemy:

$$M_x = M_0 \frac{(\gamma B_0 B_x - i\omega B_y) \gamma}{(\gamma B_0)^2 - \omega^2}, \quad M_y = M_0 \frac{\gamma (\gamma B_0 B_y + i\omega B_x)}{(\gamma B_0)^2 - \omega^2} \quad (13/61)$$

Widzimy więc, że magnetyzacja poprzeczna osiąga największą wartość dla częstotliwości $\omega = \gamma B_0$. Odpowiada temu również maksimum absorpcji energii. Nieskończone amplitudy dla częstotliwości rezonansowej otrzymaliśmy przy tym wskutek pominięcia tłumienia. W rzeczywistości tłumienie oczywiście występuje, jest ono związane z rozpraszaniem energii przy ruchu wektora $\mathbf{M}$. Po uwzględnieniu tłumienia otrzymuje się dla częstotliwości rezonansowej skończone wartości M_x i M_y . Jak widzimy, badanie częstotliwości rezonansowych jest przydatne do pomiaru czynnika giromagnetycznego γ , a więc i do pomiaru czynnika Landego. Dla rzeczywistych próbek ferromagnetycznych częstotliwość rezonansowa okazuje się być wyrażeniem nieco zmodyfikowanym, zależnym od anizotropii próbki oraz od czynników odmagnesowujących związanych z kształtem próbki. W ten sposób badanie częstotliwości rezonansowych FMR staje się dogodną metodą pomiarową do badania różnych mikroskopowych właściwości ferromagnetyków. W szczególności, pamiętając o konieczności uwzględnienia tłumienia, staje się jasne, iż również tłumienie może być tą metodą mierzone z szerokości krzywych rezonansowych.

13.11 ZASTOSOWANIE MAGNETYKÓW

Zastosowania materiałów magnetycznych są od dawna na tyle powszechne, że wiele dziedzin techniki nie mogłoby bez nich się obejść. Wystarczy wspomnieć o takich urządzeniach, jak: transformatory, elektromagnesy, magnesy trwałe oraz inne urządzenia elektroniczne powszechnego użytku. Omawianie tych zastosowań tutaj wydaje się niecelowe.

Celowe wydaje się natomiast podkreślenie najnowszych osiągnięć w tej dziedzinie. Największy postęp notuje się w zakresie zastosowań magnetyków jako elementów pamięciowych w elektronicznych maszynach cyfrowych. Szczególny postęp dotyczy elementów pamięciowych opartych na użyciu warstw granatów, będących nośnikami domen cylindrycznych. Każdy obszar takich warstw może być w dwóch stanach magnetycznych: namagnesowany w kierunku zgodnym z kierunkiem magnetyzacji całej warstwy (oznacza to brak domeny w rozważanym obszarze) lub namagnesowany przeciwnie do niego (co oznacza, że domena istnieje). W związku z tym każda domena reprezen-

tuje jeden bit informacji, brak domeny odpowiada wartości logicznej 0, istnienie zaś — wartości logicznej 1. Odpowiednio do tego można tworzyć całe zdania logiczne, zbudowane z określonego ciągu domen cylindrycznych. Generacja, anihilacja, przesuwanie i odczyt domen wymagają specjalnych technik, które intensywnie są doskonalone w wielu ośrodkach naukowych*.

Szybki rozwój w dziedzinie zastosowań materiałów magnetycznych w technice dotyczy również magnetycznych materiałów amorficznych. Szczególny postęp w tym zakresie przypada na lata siedemdziesiąte, kiedy to zaproponowano kilka nowych metod otrzymywania stopów amorficznych w postaci taśm magnetycznych. Cechują się one dużą odpornością na korozję, dużą wytrzymałością na złamanie, bardzo wysoką granicą sprężystości. W większości taśm amorficznych straty wskutek prądów wirowych i innych są małe. W związku z tym przewiduje się szerokie zastosowanie w elektronicznych urządzeniach pracujących przy częstotliwościach powyżej 50 Hz. Obiecująco również wyglądają możliwości zastosowań w urządzeniach dużej mocy.

Istotny postęp można zaobserwować w zakresie magnetycznego zapisu o dużej gęstości. Wspomniane materiały amorficzne powodują, że w produkcji głowic magnetofonowych notuje się nowe rozwiązania oparte na zastosowaniu taśm amorficznych.

Do niekonwencjonalnych zastosowań magnetyzmu należy zaliczyć zastosowania w archeologii, gdzie możliwe jest np. na podstawie prostych pomiarów magnetycznych ocenianie wieku wykopalisk, z zadziwiającą wręcz dokładnością. Jeszcze bardziej interesująco wyglądają perspektywy aplikacyjne biomagnetyzmu. Możliwe są np. diagnostyczne pomiary niezwykle subtelnych pól magnetycznych w mózgu ludzkim obserwowane jako odpowiedź na różnego rodzaju bodźce wizualne, słuchowe lub inne. Możliwe również wydają się próby różnego rodzaju terapii pod wpływem pól magnetycznych.

Zadania

- 13.1. Opierając się na klasycznym modelu elektronu krążącego wokół jądra, oblicz podatność diamagnetyczną elektronów związanych z atomami.
- 13.2. Oblicz podatność paramagnetyczną elektronów związanych z atomami, stosując podejście klasyczne, tzn. pomijając kwantowanie przestrzenne (teoria Langevina).
- 13.3. Pokaż, że spontaniczna magnetyzacja ferromagnetyka w pobliżu temperatury Curie, obliczona w przybliżeniu pola molekularnego jest proporcjonalna do $(T_C - T)^{1/2}$.
- 13.4. W przybliżeniu pola molekularnego oblicz skok ciepła właściwego ferromagnetyka w temperaturze T_C .
- 13.5. Pokaż, że hamiltonian Heisenberga (13/27) można zapisać w postaci $\hat{H}_{wym} = -2J_{12} \left\{ \frac{1}{2} (\hat{S}_1^+ \hat{S}_2^- + \hat{S}_1^- \hat{S}_2^+) + \hat{S}_1^z \hat{S}_2^z \right\}$, przy czym $\hat{S}_i^\pm = \hat{S}_i^x \pm i\hat{S}_i^y$. Posługując się macierzami Pauliego (2/73) zapisanymi w jednostkach $\hbar$, znajdź macierzowe przedstawienie operatorów $\hat{S}_i^\pm$ oraz ich własności przy ich działaniu na stany własne operatora $\hat{S}_i^z$ (2/76).

* Czytelnikom zainteresowanym tymi zagadnieniami polecamy monografię: „Cylindryczne domeny magnetyczne w technice cyfrowej” pod red. M. Nałęcza, PWN, Warszawa 1973.