

Лекции 17 - 18. Зонная теория твердых тел.

Электроны в периодическом поле кристалла. Модель Кронига - Пенни. Образование энергетических зон для электронов в кристалле. Зонная структура в металлах, полупроводниках и диэлектриках. Проводимость металлов. Сверхпроводимость.

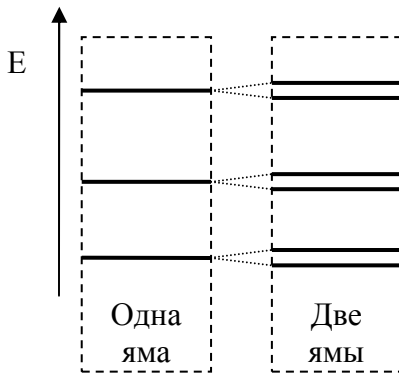
Типы связей между атомами

Ионная связь между атомами разных химических элементов существует в том случае, когда атом одного элемента забирает валентные электроны у атома другого элемента. При этом электронные конфигурации образовавшихся ионов обладают устойчивостью. Например, одновалентный натрий отдаёт электрон со своей внешней оболочки семивалентному хлору. Ион натрия с положительным зарядом устойчивостью, т.к. для последующей его ионизации требуется значительная энергия. Образовавшийся отрицательный ион хлора на внешней оболочке имеет 8 электронов и эта оболочка полностью заполнена. Обе конфигурации обладают устойчивостью. Но два иона притягиваются электростатическими силами, образуя молекулу поваренной соли $NaCl$. Эта молекула, являясь электрическим диполем, взаимодействует с другими подобными молекулами, в результате чего образуется кристалл соли.

Возможен тип связи, при которой между молекулами возникают так называемые силы Ван-дер-Ваальса. Эти силы можно охарактеризовать как усреднение взаимодействия между полярными молекулами. Такой тип связи наблюдается, например, у кристаллических H_2 , O_2 , CH_4 и т.д.

Ковалентная связь образуется в случае, когда два атома постоянно обмениваются двумя валентными электронами с противоположно направленными спинами. В результате такого обмена каждый из электронов одновременно находится в каждом из атомов. Такой тип у атомов решётки алмаза, германия.

Возможно образование такой связи между атомами, при которой все атомы объединяют свои валентные электроны. Т.е. валентные электроны одновременно принадлежат всем атомам и поэтому свободно могут перемещаться от одного атома к другому. Такие электроны называют свободными, а такой тип связи – металлическим типом связи. Оказывается, что для атомов типичных металлов металлический тип связи между одинаковыми атомами энергетически более выгоден (при обычных условиях) в случае, когда они располагаются в структуры с пространственной симметрией. Как говорят, атомы образуют кристаллическую решетку, обладающую определённой пространственной симметрией.



Рассмотрим движение частицы в бесконечно глубокой потенциальной яме, в которой имеется потенциальный барьер конечной высоты U_0 , разделяющий яму на две одинаковые части. Энергия частицы меньше высоты барьера $E < U_0$. Оказывается, что в этом случае каждый из уровней энергии частицы в одной яме расщепится на два близких подуровня.

Соответственно, если рассматривается задача о нахождении частицы в N ямах, то уровни энергии расщепляются на N подуровней.

ровней.

В кристалле такое расщепление вызвано влиянием соседних атомов. При этом количество подуровней равно количеству атомов. Действительно, в одинаковых атомах одинаковые электроны не могут находиться в одинаковых состояниях. Поэтому соответствующие одинаковые уровни энергии в системе взаимодействующих атомов «слегка» смещаются на небольшие значения, т.е. как бы расщепляются уровни энергии свободных атомов.

Потенциальная энергия взаимодействия электрона с атомом на большом расстоянии выражается как энергия в водородоподобном атоме $U = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$. Если электрон находится бли-

же остальных электронов к ядру, то энергия принимает вид $U = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$ (Z – зарядовое число). Т.е. энергию взаимодействия электрона можно рассматривать как потенциальную яму.

Рассмотрим одномерную модель кристалла, в которой кристалл состоит из одинаковых атомов, расположенных вдоль одной прямой линии. Уравнение Шрёдингера для стационарного состояния

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\psi = 0.$$

При рассмотрении, что потенциальная энергия является периодической функцией с периодом a , т.е. $U(x) = U(x+n \cdot a)$, где n – целое число. Тогда плотность вероятности тоже должна быть периодической функцией $|\psi(x)|^2 = |\psi(x+na)|^2$.

Метод Блоха состоит в том, что пси-функцию записываем в виде $\psi(x) = \varphi(x) \cdot e^{ikx}$, где $\varphi(x) = \varphi(x+n \cdot a)$ – периодическая функция. Т.е. волновая функция в соседних ячейках кристалла отличается фазовым множителем

$$\psi(x+na) = \varphi(x+na) \cdot e^{ik(x+na)} = \varphi(x) \cdot e^{ikx} \cdot e^{ikna} = \psi(x) \cdot e^{ikna}$$

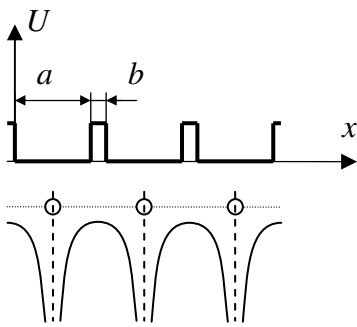
Поэтому для поиска функции $\varphi(x)$ достаточно рассмотреть одну ячейку кристалла.

Т.к. $\frac{d\psi}{dx} = \frac{d(\varphi \cdot e^{ikx})}{dx} = \frac{d\varphi}{dx} \cdot e^{ikx} + ik \cdot \varphi \cdot e^{ikx}$ и $\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{d^2\varphi}{dx^2} \cdot e^{ikx} + 2ik \cdot \frac{d\varphi}{dx} \cdot e^{ikx} - k^2 \cdot \varphi \cdot e^{ikx}$, то уравнение Шрёдингера примет вид (после сокращения на множитель e^{ikx})

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + 2ik \cdot \frac{d\varphi}{dx} - k^2 \cdot \varphi + \frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\varphi = 0.$$

Вводим обозначение $E_k = \frac{\hbar^2}{2m}k^2$ и переписываем уравнение в виде

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + 2ik \cdot \frac{d\varphi}{dx} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - E_k - U)\varphi = 0.$$



Одномерная модель Кронига-Пенни

В этой модели периодическое поле кристалла представляется в виде периодических прямоугольных барьеров высотой $U_0 > E$

$$U = \begin{cases} U_0, & (n-1)(a+b) + a < x < n(a+b) \\ 0, & (n-1)(a+b) < x < (n-1)(a+b) + a \end{cases}$$

Поэтому в яме уравнение Шрёдингера

$$\frac{d^2\varphi_I}{dx^2} + 2ik \cdot \frac{d\varphi_I}{dx} - k^2\varphi_I + \frac{2m}{\hbar^2}E\varphi_I = 0$$

Вводим обозначение $\alpha^2 = \frac{2m}{\hbar^2}E$. Корни характеристического уравнения $\lambda = -ik \pm i\alpha$, поэтому

$$\varphi_I = C_1 e^{-i(\alpha+k)x} + C_2 e^{i(\alpha-k)x}.$$

Внутри барьера

$$\frac{d^2\varphi_{II}}{dx^2} + 2ik \cdot \frac{d\varphi_{II}}{dx} - k^2\varphi_{II} - \frac{2m}{\hbar^2}(U_0 - E)\varphi_{II} = 0$$

Вводим обозначение $\beta^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(U_0 - E)$. Корни характеристического уравнения $\lambda = -ik \pm \beta$, поэтому $\psi_{II} = C_3 e^{-(\beta+ik)x} + C_4 e^{(\beta-ik)x}$

Условия на границах (с учётом периодичности)

$$\psi_I(a) = \psi_{II}(a), \quad \frac{d\psi_I}{dx}(a) = \frac{d\psi_{II}}{dx}(a), \quad \psi_I(0) = \psi_{II}(a+b), \quad \frac{d\psi_I}{dx}(0) = \frac{d\psi_{II}}{dx}(a+b)$$

$$C_1 e^{-i(\alpha+k)a} + C_2 e^{i(\alpha-k)a} = C_3 e^{-(\beta+ik)a} + C_4 e^{(\beta-ik)a}$$

$$-i(\alpha+k)C_1 e^{-i(\alpha+k)a} + i(\alpha-k)C_2 e^{i(\alpha-k)a} = -(\beta+ik)C_3 e^{-(\beta+ik)a} + (\beta-ik)C_4 e^{(\beta-ik)a}$$

$$C_1 + C_2 = C_3 e^{-(\beta+ik)(a+b)} + C_4 e^{(\beta-ik)(a+b)}$$

$$-i(\alpha+k)C_1 + i(\alpha-k)C_2 = -(\beta+ik)C_3 e^{-(\beta+ik)(a+b)} + (\beta-ik)C_4 e^{(\beta-ik)(a+b)}$$

Система четырёх однородных уравнений относительно четырёх неизвестных

$$e^{-i(\alpha+k)a} C_1 + e^{i(\alpha-k)a} C_2 - e^{-(\beta+ik)a} C_3 - e^{(\beta-ik)a} C_4 = 0$$

$$-i(\alpha+k) e^{-i(\alpha+k)a} C_1 + i(\alpha-k) e^{i(\alpha-k)a} C_2 + (\beta+ik) e^{-(\beta+ik)a} C_3 - (\beta-ik) e^{(\beta-ik)a} C_4 = 0$$

$$C_1 + C_2 - e^{-(\beta+ik)(a+b)} C_3 - e^{(\beta-ik)(a+b)} C_4 = 0$$

$$-i(\alpha+k) C_1 + i(\alpha-k) C_2 + (\beta+ik) e^{-(\beta+ik)(a+b)} C_3 - (\beta-ik) e^{(\beta-ik)(a+b)} C_4 = 0$$

Определитель этой системы должен быть равен нулю

$$\begin{vmatrix} e^{-i(\alpha+k)a} & e^{i(\alpha-k)a} & -e^{-(\beta+ik)a} & -e^{(\beta-ik)a} \\ -i(\alpha+k) e^{-i(\alpha+k)a} & i(\alpha-k) e^{i(\alpha-k)a} & (\beta+ik) e^{-(\beta+ik)a} & -(\beta-ik) e^{(\beta-ik)a} \\ 1 & 1 & -e^{-(\beta+ik)(a+b)} & -e^{(\beta-ik)(a+b)} \\ -i(\alpha+k) & i(\alpha-k) & (\beta+ik) e^{-(\beta+ik)(a+b)} & -(\beta-ik) e^{(\beta-ik)(a+b)} \end{vmatrix} = 0$$

Из полученного трансцендентного уравнения следует неоднозначная зависимость между энергией E и волновым числом k . Если точнее, то существуют интервалы значений энергии, для которых полученное уравнение имеет решения $E(k)$. Такие интервалы получили название *разрешённые зоны энергии*. Интервалы значений энергии, для которых нет решений у данной системы, называют *запрещёнными зонами энергии*.

Для свободного электрона зависимость между нерелятивистским импульсом и энергией можно записать в виде $E = \frac{p^2}{2m}$. Если импульс свободной частицы записать через длину волны

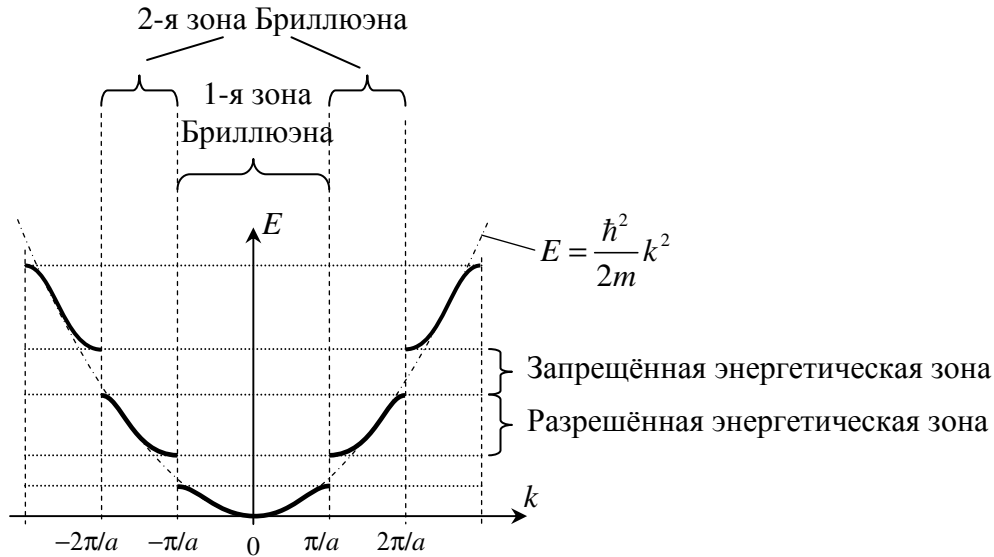
де Бройля $p = \frac{h}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda} \hbar = k\hbar$, где $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ - волновое число, то зависимость между энергией и

волновым числом будет иметь вид параболы $E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$.

В периодическом поле кристалла появляются ограничения на значения энергии в виде разрешённых и запрещённых зон. Поэтому зависимость между энергией и волновым числом будет существовать только на определённых интервалах волновых чисел. Эти интервалы называются *зонами Бриллюэна*.

1-я зона Бриллюэна соответствует интервалу $-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$, 2-я зона - объединению интервалов $k \in \left(-\frac{2\pi}{a}; -\frac{\pi}{a}\right) \cup \left(\frac{\pi}{a}; \frac{2\pi}{a}\right)$ и т.д.

Внутри конечного кристалла размера L могут двигаться свободно только частицы в состояниях, для которых длина волны де Бройля целочисленно кратна размеру ячейки $\lambda = l \cdot a$,



или, с учётом размера ячейки $a = \frac{L}{N}$, где N – число ячеек, получаем, что $\lambda = l \cdot \frac{L}{N}$. Откуда для

волнового числа следует равенство $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{L} \frac{N}{l}$. Т.к. $l = 1, \dots, N$, то в пределах одной разрешённой энергетической зоны существует N дискретных значений энергии. Поэтому расстояние между этими дискретными уровнями энергии в пределах одной зоны, обратно пропорционально числу ячеек в кристалле. Т.е. уровни энергии расположены настолько близко, что распределение энергии в пределах одной энергетической зоны можно считать квазинепрерывным.

При рассмотрении реальных трёхмерных кристаллов используют теорему Флюге-Блоха о виде пси-функции для решения уравнения Шрёдингера в трёхмерных кристаллах.

Пусть вектор $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ – такой вектор, что наборы целых чисел (n_1, n_2, n_3) определяют положения атомов в кристаллической решётке, тогда

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}) = \psi(\vec{r}) \cdot e^{i(\vec{k}, \vec{R})}$$

сдвиг аргумента волновой функции в направлении вектора \vec{R} аналогичен умножению функции на фазовый множитель $e^{i(\vec{k}, \vec{R})}$, где \vec{k} – некоторый вектор.

Поэтому решение уравнения Шрёдингера

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi = 0$$

в трёхмерных кристаллах следует искать в виде $\psi(\vec{r}) = \varphi(\vec{r}) \cdot e^{i(\vec{k}, \vec{r})}$, где функция

$\varphi(\vec{r} + \vec{R}) = \varphi(\vec{r})$, периодическая по кристаллу, называется функцией (или волной) Блоха.

При поиске решения возникают соотношения между разрешенными зонами энергии E и координатами вектора $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$. Такие зависимости $E(\vec{k})$ в трёхмерном пространстве также называют зонами Бриллюэна.

Зоны Бриллюэна – это области значений волнового вектора \vec{k} , в которых энергия электронов изменяется непрерывно, а на границах претерпевает разрыв.

Понятие зоны Бриллюэна играет важнейшую роль в физике твёрдого тела. Например, установлено, что на кристаллической решётке дифрагируют только те лучи, волновой вектор которых оканчивается на границе зоны Бриллюэна.

Из-за периодичности кристаллической решётки и наличия зон Бриллюэна в кристалле возникают запрещённые и разрешённые энергетические состояния. Возникновение запрещённых зон связано с тем, что для волн определённых длин де Бройля электрона на границе зон Бриллюэна возникает условие брэгговского отражения, и волна отражается от границы зоны. Физически это равносильно тому, что возникает стоячая волна, и, следовательно, групповая скорость данной электронной волны равна нулю. Таким образом, возникает интервал запрещённых частот (т.е. энергий).

Проводимость металлов

Рассмотрим движение электрона, участвующего в электропроводимости, с точки зрения классической физики. На электрон со стороны внешнего электрического поля действует сила $\vec{F}_K = q\vec{E}$, а со стороны усреднённого поля решётки металла и других электронов действует сила сопротивления \vec{F}_C , поэтому уравнение движения имеет вид $m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F}_K + \vec{F}_p = \vec{F}_{ОБЩ}$. Электрический ток создаётся упорядоченным движением заряженных частиц, движущихся с установившейся скоростью (скоростью дрейфа).

Если рассматривать волновое описание движения электронов, то как описать электропроводность в этом случае? Оказывается, что классическое рассмотрение и в этом случае остаётся справедливым, только необходимо модифицировать некоторые классические понятия.

Введём понятие *эффективной массы* электрона, движущегося в периодическом поле кристалла. Уравнение движения оставим в прежнем виде $m_{эфф} \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F}_{ОБЩ}$. Предположим, что электрон движется вдоль силовой линии поля, поэтому вдоль линии тока можно перейти от векторов к скалярам $m_{эфф} \frac{dv}{dt} = F_{ОБЩ}$.

В качестве скорости электрона примем групповую скорость волнового пакета $v = \frac{d\omega}{dk}$.

Т.к. $E = \hbar\omega$, то $v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$. Найдем ускорение $\frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk^2} \frac{dk}{dt}$. (Здесь использовано соотношение $\frac{dE}{dt} = \frac{dE}{dk} \frac{dk}{dt}$.)

Мощность силы равна скорости изменения кинетической энергии $F_{ОБЩ} v = \frac{dE}{dt}$. Тогда

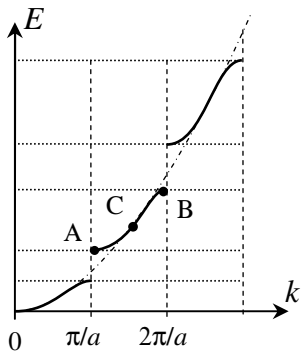
$F_{ОБЩ} \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} = \frac{dE}{dt}$ или $\frac{dk}{dt} = \frac{F_{ОБЩ}}{\hbar}$. Подставим это выражение в формулу для ускорения

$\frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} F_{ОБЩ}$ или $\frac{\hbar^2}{\left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)} \frac{dv}{dt} = F_{ОБЩ}$. Поэтому эффективная масса электрона принимает вид

$$m_{эфф} = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)}.$$

Для свободно движущегося электрона $E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$, поэтому $\frac{d^2 E}{dk^2} = \frac{\hbar^2}{m}$ и $m_{эфф} = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)} = m$, т.е.

совпадает с обычной массой.



Если электрон движется в периодическом поле кристалла, то зависимость $E(k)$ непрерывна в пределах зон Бриллюэна.

Рассмотрим, например, вторую зону. Точка А находится на нижней границе зоны, поэтому под действием внешней силы скорость электронов должна только увеличиваться (на границе зоне функция $E(k)$ терпит разрыв). Т.е. $\frac{dv}{dt} = \frac{F_{\text{ОБЩ}}}{m_{\text{эфф}}} > 0$, откуда

$$m_{\text{эфф}} = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{d^2 E}{dk^2}\right)} > 0, \text{ поэтому в этой точке } \left(\frac{d^2 E}{dk^2}\right)_A > 0. \text{ Соответственно,}$$

точка В находится на верхней границе зоны, поэтому под действием внешней силы скорость электронов должна только уменьшаться. Т.е. $\frac{dv}{dt} = \frac{F_{\text{ОБЩ}}}{m_{\text{эфф}}} < 0$, откуда $m_{\text{эфф}} = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{d^2 E}{dk^2}\right)} < 0$, поэтому

в этой точке $\left(\frac{d^2 E}{dk^2}\right)_B < 0$. Тогда существует точка перегиба графика - точка С, в которой

$$\left(\frac{d^2 E}{dk^2}\right)_C = 0. \text{ В этой точке } m_{\text{эфф}} = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{d^2 E}{dk^2}\right)} = \infty, \text{ т.е. электрон не «реагирует» на внешнюю силу-}$$

ускорение равно нулю $\frac{dv}{dt} = \frac{F_{\text{ОБЩ}}}{m_{\text{эфф}}} = 0$. Соответствующую скорость можно принять за скорость дрейфа.

Замечание. В реальных кристаллах эффективная масса зависит от направления движения, т.е. является тензорной величиной.

Зонная структура в металлах, полупроводниках и диэлектриках

В кристаллических телах существуют разрешённые и запрещённые энергетические зоны, в каждой из которых имеется большое число дискретных подуровней энергии, количество которых равно числу атомов в кристалле.

Для того чтобы электрон принял участие в электропроводности, у него должна появиться соответствующая скорость упорядоченного движения. Т.о. под воздействием внешней силы электрон должен приобрести дополнительную энергию, т.е. перейти на следующий энергетический уровень. Это возможно только в том случае, если уровень энергии свободен (в соответствии с запретом Паули).

Если в пределах одной разрешённой энергетической зоны существуют свободные уровни энергии, то электроны могут перейти на эти уровни даже под воздействием небольшого внешнего воздействия.

Если в пределах данной зоны свободных уровней нет, но есть в следующей (по возрастанию), то электрону необходимо сообщить дополнительную энергию такой величины, чтобы он смог «перепрыгнуть» запрещённую энергетическую зону.

Распределение электронов по разрешённым энергетическим зонам и расположение этих зон на энергетической диаграмме определяет электропроводность тел.

Т.к. электроны стремятся занять состояние с наименьшей энергией, то существует зона полностью заполненная, но обладающая наибольшей энергией. Её принято называть *валентной* зоной. Следующая за ней зона, называемая *зоной проводимости*, может быть не заполненной или частично заполненной.

В различных веществах, а также в различных формах одного и того же вещества, энергетические зоны располагаются по-разному. По взаимному расположению этих зон вещества делят на три большие группы

Проводники - вещества, у которых либо электроны имеются в зоне проводимости, либо валентная зона и зона проводимости перекрываются. Таким образом, электрон может свободно перемещаться между уровнями энергии, получив любую допустимо малую энергию. К проводникам относят все металлы. Щелочные и благородные металлы имеют один валентный электрон, поэтому зона с наибольшей энергией у них будет заполнена наполовину. Такие металлы хорошо проводят электрический ток. Щелочноземельные элементы имеют два валентных электрона, и, казалось бы, их зоны должны быть полностью заполнены, однако зоны в этих металлах перекрываются с образованием «общей» зоны «большой вместимости». Из-за этого зона с наибольшей энергией не полностью заполнена, а сами щелочноземельные элементы оказываются проводниками.

Диэлектрики – вещества, энергетические зоны у которых не перекрываются и расстояние между ними составляет более 3,5 эВ. Таким образом, для того, чтобы перевести электрон из валентной зоны в зону проводимости требуется значительная энергия, поэтому диэлектрики ток практически не проводят. Четырехвалентный углерод (алмаз) имеет полностью заполненную валентную зону, отделенную от зоны проводимости запрещенной зоной порядка 5 эВ; алмаз оказывается хорошим изолятором. Ионные кристаллы, являющиеся диэлектриками, также состоят из атомов с полностью заполненными валентными зонами.

Полупроводники – это вещества, у которых зоны не перекрываются, но расстояние между ними составляет менее 10 кТ при комнатной температуре. Для того чтобы перевести электрон из валентной зоны в зону проводимости требуется энергия меньшая, чем для диэлектрика, поэтому чистые (собственные, нелегированные) полупроводники слабо пропускают ток. Часть электронов в результате теплового движения сможет «перебраться» из полностью заполненной зоны в зону проводимости. В таком случае в валентной зоне появятся свободные состояния (дырки), а в зоне проводимости - состояния, занятые электронами.

Четырехвалентные кремний и германий имеют полностью заполненную валентную зону, отделенную от зоны проводимости запрещенной зоной порядка 1,2 и 0,7 эВ соответственно, что составляет примерно 10кТ при комнатной температуре, электроны могут в таком случае переходить из валентной зоны в зону проводимости; кремний и германий являются самыми распространенными полупроводниками. Электропроводность германия при нагреве быстрее увеличивается, чем кремния, поскольку ширина запрещенной зоны германия меньше, чем кремния.

Поскольку одним из основных механизмов передачи электрону энергии является тепловой, то проводимость полупроводников очень сильно зависит от температуры. Также, проводимость можно увеличить, создав разрешенный энергетический уровень в запрещенной зоне, путем легирования. Подобным образом создаются все полупроводниковые приборы: солнечные элементы (преобразователи света в электричество), диоды, транзисторы, твердотельные лазеры и другие.

Зонная теория является основой современной теории твёрдых тел. Она позволила понять природу и объяснить важнейшие свойства металлов, полупроводников и диэлектриков. Величина запрещённой зоны между зонами валентности и проводимости является ключевой величиной в зонной теории, она определяет оптические и электрические свойства материала.

Переход электрона из валентной зоны в зону проводимости называют *процессом генерации носителей заряда* (отрицательного - электрона, и положительного - дырки), обратный переход - *процессом рекомбинации*.

Сверхпроводимость.

Сверхпроводимость - свойство некоторых материалов обладать строго нулевым электрическим сопротивлением при достижении ими температуры ниже определённого значения. Известны несколько десятков чистых элементов, сплавов и керамик, переходящих в сверхпроводящее состояние.

Явление сверхпроводимости открыл голландский физик Хейке Камерлинг-Оннес в 1911 году. Применяя полученный им ранее впервые в мире жидкий гелий, он изучал зависимость электрического сопротивления металлов от температуры. Он обнаружил, что при 4,15 К электрическое сопротивление ртути практически равно нулю.

Далее были обнаружены ещё вещества, переходящие в сверхпроводящее состояние при низких температурах: свинец, олово, таллий, уран. При этом было показано, что сверхпроводимость разрушается сильным магнитным полем.

Температурный интервал перехода в сверхпроводящее состояние для чистых образцов не превышает тысячных долей Кельвина и поэтому можно определить температуру перехода в сверхпроводящее состояние T_C . Эта величина называется критической температурой перехода. Ширина интервала перехода зависит от неоднородности металла, в первую очередь - от наличия примесей и внутренних напряжений. Известные ныне температуры T_C изменяются в пределах от 0,0005 К у магния (Mg) и низкотемпературных сверхпроводников (T_C ниже 77 К - температуры кипения жидкого азота), до примерно 135 К у ртутьсодержащих высокотемпературных сверхпроводников. В настоящее время наибольшее известное значение критической температуры - 135 К у ртутьсодержащих сверхпроводников, причем при внешнем давлении 350 тысяч атмосфер температура перехода возрастает до 164 К, что лишь на 19 К уступает минимальной температуре, зарегистрированной в природных условиях на поверхности Земли.

Достаточно сильное магнитное поле при данной температуре разрушает сверхпроводящее состояние вещества. Магнитное поле с напряжённостью H_C , которое при данной температуре вызывает переход вещества из сверхпроводящего состояния в нормальное, называется *критическим полем*. При уменьшении температуры сверхпроводника величина H_C возрастает. Зависимость величины критического поля от температуры с хорошей точностью описывается выражением

$$H_C = H_{C0} \left(1 - \frac{T^2}{T_C^2} \right),$$

где H_{C0} - критическое поле при нулевой температуре.

Сверхпроводимость также исчезает и при пропускании через сверхпроводник электрического тока с плотностью, большей, чем критическая j_C , поскольку он создаёт магнитное поле, большее критического.

Нулевое сопротивление - не единственная особенность сверхпроводимости. Одним из главных отличий сверхпроводников от идеальных проводников является эффект Мейснера, открытый Вальтером Мейснером и Робертом Оксенфельдом в 1933 году.

Эффект Мейснера заключается в выталкивании сверхпроводником магнитного потока. Это вызвано существованием незатухающих токов внутри сверхпроводника, которые создают внутреннее магнитное поле, противоположно направленное внешнему, приложенному магнитному полю и компенсирующее его.

При охлаждении сверхпроводника, находящегося во внешнем постоянном магнитном поле, в момент перехода в сверхпроводящее состояние магнитное поле полностью вытесняется из его объёма. Этим сверхпроводник отличается от идеального проводника, у которого при падении сопротивления до нуля индукция магнитного поля в объёме должна сохраняться без изменения.

Отсутствие магнитного поля в объёме проводника позволяет заключить из общих законов магнитного поля, что в нём существует только поверхностный ток. Он физически реален и поэтому занимает некоторый тонкий слой вблизи поверхности. Магнитное поле тока уничтожает внутри сверхпроводника внешнее магнитное поле. В этом отношении сверхпроводник ведёт

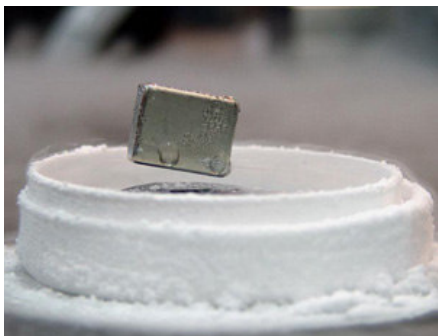
себя формально как идеальный диамагнетик. Однако он не является диамагнетиком, т.к. внутри него намагниченность равна нулю.

Впервые эффект Мейснера объяснили братья Фриц и Хайнц Лондон. Они показали, что в сверхпроводник магнитное поле проникает на фиксированную глубину от поверхности - лондоновскую глубину проникновения магнитного поля λ . Для металлов $\lambda \sim 10^{-2}$ мкм.

Чистые вещества, у которых наблюдается явление сверхпроводимости, немногочисленны. Чаще сверхпроводимость бывает у сплавов. У чистых веществ имеет место полный эффект Мейснера, а у сплавов не происходит полного выталкивания магнитного поля из объёма (частичный эффект Мейснера). Вещества, проявляющие полный эффект Мейснера, называются сверхпроводниками *первого рода*, а частичный - сверхпроводниками *второго рода*.

У сверхпроводников второго рода в объёме имеются круговые токи, создающие магнитное поле, которое, однако, заполняет не весь объём, а распределено в нём в виде отдельных нитей. Что же касается сопротивления, оно равно нулю, как и в сверхпроводниках первого рода.

Переход вещества в сверхпроводящее состояние сопровождается изменением его тепловых свойств. Однако, это изменение зависит от рода рассматриваемых сверхпроводников. Так, для сверхпроводников I рода в отсутствие магнитного поля при температуре перехода T_C теплота перехода (поглощения или выделения) обращается в нуль, а следовательно терпит скачок теплоёмкость, что характерно для фазового перехода II рода. Когда же переход из сверхпроводящего состояния в нормальное осуществляется изменением приложенного магнитного поля, то тепло должно поглощаться (например, если образец теплоизолирован, то его температура понижается). А это соответствует фазовому переходу I рода. Для сверхпроводников II рода переход из сверхпроводящего в нормальное состояние при любых условиях будет фазовым переходом II рода.



Явление выталкивания магнитное поля можно наблюдать в эксперименте, который получил название «гроб Магомета». Если магнит положить на поверхность плоского сверхпроводника, то можно наблюдать левитацию – магнит будет висеть на некотором расстоянии от поверхности, не касаясь её. Даже в полях с индукцией порядка 0,001 Тл заметно смещение магнита вверх на расстояние порядка сантиметра. Это объясняется тем, что магнитное поле выталкивается из сверхпроводника, поэтому магнит, приближающийся к сверхпроводнику,

«увидит» магнит одинаковой полярности и точно такого же размера, - что и вызовет левитацию.

Название этого эксперимента - «гроб Магомета» - связано с тем, что по преданию, гроб с телом пророка Магомета висел в пространстве без всякой поддержки.

Первое теоретическое объяснение сверхпроводимости было дано в 1935 году Фрицем и Хайнцем Лондоном. Более общая теория была построена в 1950 году Л.Д. Ландау и В.Л. Гинзбургом. Она получила широкое распространение и известна как теория Гинзбурга - Ландау. Однако эти теории имели феноменологический характер и не раскрывали детальные механизмы сверхпроводимости. Впервые сверхпроводимость на микроскопическом уровне получила объяснение в 1957 году в работе американских физиков Джона Бардина, Леона Купера и Джона Шриффера. Центральным элементом их теории, получившей название теории БКШ, являются так называемые куперовские пары электронов.

Квантово-механическая теория

Квантово-механическая теория сверхпроводимости (теория БКШ) рассматривает это явление как сверхтекучесть бозе-эйнштейновского конденсата куперовских пар электронов в металле с присущим сверхтекучести отсутствием трения. Электроны проводимости движутся в сверхпроводнике беспрепятственно - без «трения» о неоднородности кристаллической решетки.

Основная особенность сверхпроводников заключается в том, что в них возникает взаимное притяжение электронов с образованием электронных пар (так называемые куперовские пары). Причиной этого притяжения является дополнительное к кулоновскому отталкиванию взаимодействие между электронами, осуществляемое под воздействием кристаллической решётки и приводящее к притяжению электронов.

В квантовой теории металлов притяжение между электронами (обмен фононами) связывается с возникновением элементарных возбуждений кристаллической решётки. Электрон, движущийся в кристалле и взаимодействующий с другим электроном посредством решётки, переводит её в возбуждённое состояние. При переходе решётки в основное состояние излучается квант энергии звуковой частоты - фонон, который поглощается другим электроном. Притяжение между электронами можно представить как обмен электронами фононами, причём притяжение наиболее эффективно, если импульсы взаимодействующих электронов противоположно направлены.

Возникновение сверхпроводящего состояния вещества связано с возможностью образования в металле связанных пар электронов (куперовских пар). Оценка показывает, что электроны, образующие пару, находятся друг от друга на расстояниях порядка ста периодов кристаллической решётки. Вся электронная система сверхпроводника представляет собой сплочённое образование, простирающееся на громадные по атомным масштабам расстояния.

Если при сколь угодно низких температурах кулоновское отталкивание между электронами преобладает над притяжением, образующим пары, то вещество (металл или сплав) сохраняет обычные свойства. Если же при температуре T_C силы притяжения преобладают над силами отталкивания, то вещество переходит в сверхпроводящее состояние.

Важнейшей особенностью связанного в пары коллектива электронов в сверхпроводнике является невозможность обмена энергией между электронами и решёткой малыми порциями, меньшими, чем определенная величина энергии. Это означает, что при движении электронов в кристаллической решётке не изменяется энергия электронов и вещество ведёт себя как сверхпроводник с нулевым удельным сопротивлением. Квантово-механическое рассмотрение показывает, что при этом не происходит рассеяния электронных волн на тепловых колебаниях решётки или примесях. А это и означает отсутствие электрического сопротивления.

Для того чтобы разрушить состояние сверхпроводимости, необходима затрата определенной энергии. При температуре $T = T_C$ происходит нарушение связанных состояний электронных пар, прекращается притяжение между электронами и состояние сверхпроводимости исчезает.

Следствием существования куперовских пар является квантование магнитного потока: минимальная величина магнитного потока, проходящего через поверхность, ограниченную замкнутым сверхпроводящим контуром, может принимать только дискретные значения (квантуется). Квант магнитного потока — минимальное значение магнитного потока Φ через кольцо сверхпроводника с током, обусловленным движением куперовских пар электронов

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} \approx 2,0678 \cdot 10^{-15} \text{ Вб.}$$

Эффект Джозефсона

Эффект Джозефсона - явление протекания сверхпроводящего тока через тонкий слой диэлектрика, разделяющий два сверхпроводника. Такой ток называют джозефсоновским током, а такое соединение сверхпроводников - джозефсоновским контактом.

Различают стационарный и нестационарный эффекты Джозефсона.

Стационарный эффект - при пропускании через контакт тока, величина которого не превышает критическую, падение напряжения на контакте отсутствует (несмотря на наличие слоя диэлектрика). Эффект этот вызван тем, что электроны проводимости проходят через диэлектрик без сопротивления за счёт туннельного эффекта.

Нестационарный эффект - при пропускании через контакт тока, величина которого превышает критическую, на контакте возникает падение напряжения U , и контакт при этом начи-

нает излучать электромагнитные волны. При этом частота такого излучения определяется как $\omega = \frac{2eU}{\hbar}$, где e - заряд электрона.

Возникновение излучения связано с тем, что объединённые в куперовские пары электроны, создающие сверхпроводящий ток, при переходе через контакт приобретают избыточную по отношению к основному состоянию сверхпроводника энергию $2eU$. Единственная возможность для пары электронов вернуться в основное состояние — это излучить квант электромагнитной энергии $\hbar\omega = 2eU$.

Используя нестационарный эффект Джозефсона, можно измерять напряжение с очень высокой точностью.

Эффект Джозефсона используется в сверхпроводящих интерферометрах, содержащих два параллельных контакта Джозефсона. При этом сверхпроводящие токи, проходящие через контакт, могут интерферировать. Оказывается, что критический ток для такого соединения чрезвычайно сильно зависит от внешнего магнитного поля, что позволяет использовать устройство для очень точного измерения магнитных полей (МЭМС Гироскопы).

Если в переходе Джозефсона поддерживать постоянное напряжение, то в нём возникнут высокочастотные колебания. Этот эффект называется джозефсоновской генерацией. Возможен, конечно, и обратный процесс - джозефсоновское поглощение. Таким образом, джозефсоновский контакт можно использовать как генератор электромагнитных волн или как приёмник (эти генераторы и приёмники могут работать в диапазонах частот, не достижимых другими методами).

Высокотемпературные сверхпроводники

В 1986 году Карл Мюллер и Георг Беднорц открыли новый тип сверхпроводников, получивших название *высокотемпературных*. В 1987 году было показано, что соединения лантана, стронция, меди и кислорода (La-Sr-Cu-O) испытывают скачок проводимости практически до нуля при температуре 36 К.

В 1987 году был впервые получен сверхпроводник при температуре, превышающей температуру кипения жидкого азота (77,4 К): было обнаружено, что таким свойством обладает соединение иттрия, бария, меди и кислорода (Y-Ba-Cu-O). Сейчас «рекорд» принадлежит керамическому соединению Hg-Ba-Ca-Cu-O(F), критическая температура для которого равна 138 К. Более того, при давлении 400 кбар то же соединение является сверхпроводником при температурах до 166 К.

Высокотемпературные сверхпроводники - семейство материалов (сверхпроводящих керамик) с общей структурной особенностью, относительно хорошо разделёнными медно-кислородными плоскостями. Их также называют *сверхпроводниками на основе купратов*. Температура сверхпроводящего перехода, которая может быть достигнута в некоторых составах в этом семействе, является самой высокой среди всех известных сверхпроводников. Нормальное (и сверхпроводящие) состояния показывают много общих особенностей между различными составами купратов; многие из этих свойств не могут быть объяснены в рамках теории БКШ. Последовательной теории сверхпроводимости в купратах в настоящее время не существует; однако, проблема привела ко многим экспериментальным и теоретическим результатам, и интерес в этой области - не только в достижении сверхпроводимости при комнатной температуре. За экспериментальное открытие первого высокотемпературного сверхпроводника в 1987 была присуждена Нобелевская премия.