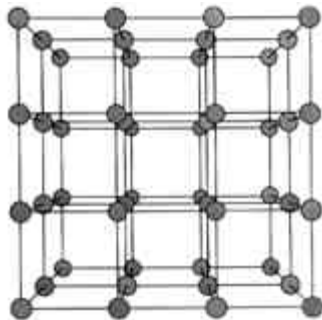


ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА И НАНОСИСТЕМ

***Физика электрических и магнитных
функциональных материалов***

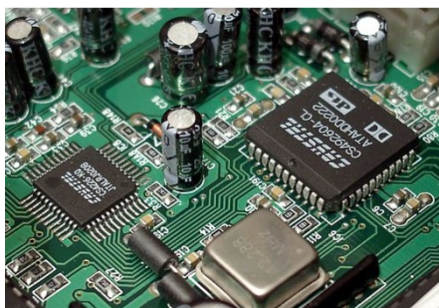
Васильев А.Н., Маркина М.М., Волкова О.С.

Классификация функциональных материалов



Кристаллическая решетка (ионы)

Твердое тело



Зарядовая подсистема

Транспорт

Электроны



Спиновая подсистема

Магнетизм

Каков масштаб энергетических взаимодействий в твердом теле?

Адиабатическое приближение в физике твёрдого тела

Итак, твёрдое тело состоит из ионов и электронов. Это электрически заряженные объекты, которые взаимодействуют между собой по закону Кулона

$$F = \frac{q^2}{r^2} \quad U = \frac{q^2}{r}$$

Энергия кулоновского взаимодействия и сила взаимодействия электрически заряженных частиц

Для взаимодействия электронов (протонов) на межатомных расстояниях $U \sim \frac{e^2}{a}$. Оценим эту величину

$$e = 4.8 \cdot 10^{-10} \text{ ед. СГС}, a = 2.3 \cdot 10^{-8} \text{ см} \Rightarrow U \sim 10^{-11} \text{ эрг} \sim 10^5 \text{ К}$$

Каковы следствия?

Адиабатическое приближение в физике твёрдого тела

Потенциальная энергия кулоновского взаимодействия $E_{\text{пот}} = U$ сопоставима с кинетической энергией частиц $E_{\text{кин}}$.

Кинетическая энергия ионов может быть записана как $\sim MS^2$, где M – масса иона, а S – скорость звука. Упругий модуль вещества $C = MS^2$.

Кинетическая энергия электронов может быть записана как $\sim mv^2$, где m – масса электрона, а v – его фермиевская скорость. Энергия Ферми в веществе $\varepsilon_F = mv_F^2$.

$$C = MS^2 = mv_F^2 = \varepsilon_F$$

В этом суть адиабатического приближения.

Адиабатическое приближение в физике твёрдого тела

$$C = MS^2 = m\nu_F^2 = \varepsilon_F$$

1) Оценим фермиевскую скорость электрона

$$\nu_F = \sqrt{\frac{\varepsilon_F}{m}} = \sqrt{\frac{10^{-11}}{10^{-27}}} = \sqrt{10^{16}} = 10^8 \text{ см/с}$$

2) Оценим скорость звука в твёрдом теле

$$S = \nu_F \sqrt{\frac{m}{M}} = 10^8 \sqrt{\frac{1}{2000 * 100}} = 2.3 \cdot 10^5 \text{ см/с}$$

Какому элементу соответствует приведенное значение массы иона?

Каков масштаб магнитных взаимодействий

По аналогии с законами электростатики взаимодействие между двумя элементарными магнитами может быть описано формулой диполь – дипольного взаимодействия.

$$U \sim \frac{\mu_B^2}{a^3}$$

Оценим эту величину:

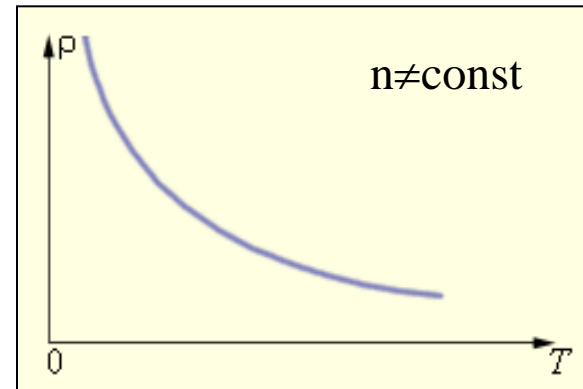
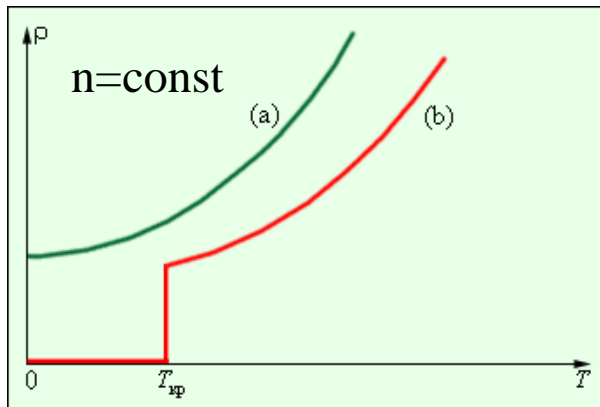
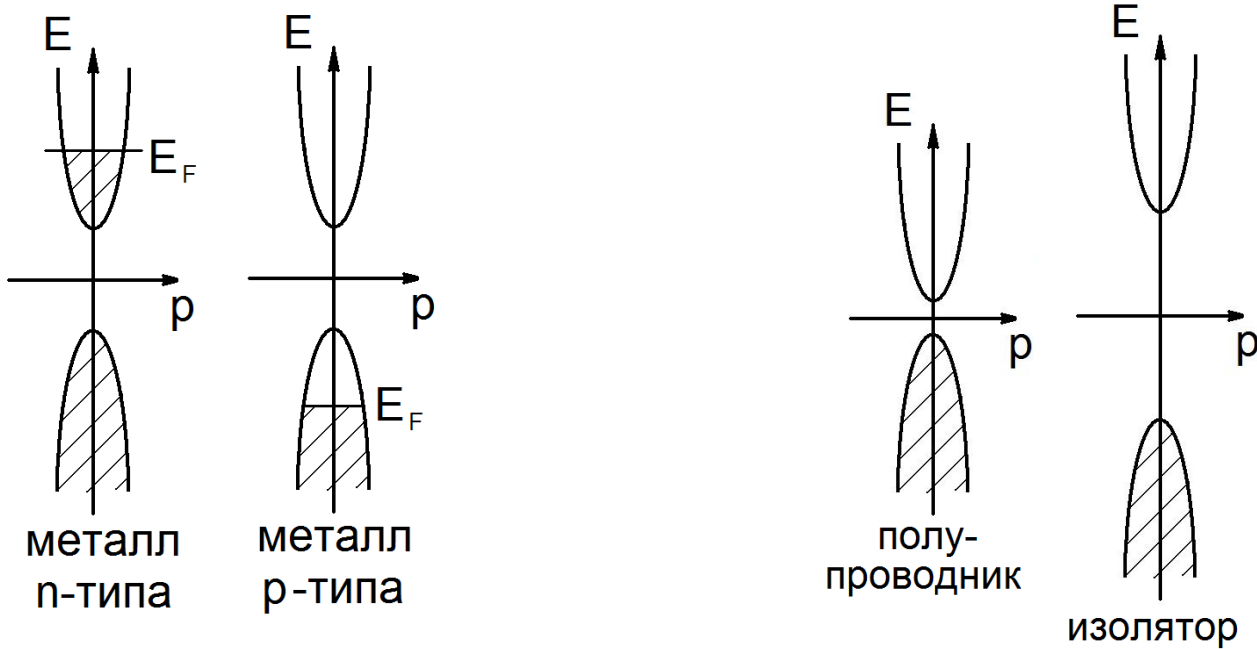
$$\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-21} \text{ ед. СГС}, a = 2.3 \cdot 10^{-8} \text{ см}, \quad U \sim 10^{-17} \text{ эрг} \sim 10^{-1} \text{ К}$$

Из эксперимента известно, однако, что характерные температуры Кюри наиболее известных магнетиков $\sim 10^3 \text{ К}$ (Fe, Co, Ni).

Тем самым, формулы классической физики неприменимы (расхождение на 4 порядка!) к сугубо квантовым объектам.

При любых оценках, однако, $U_{\text{магн}} \ll U_{\text{элект}}$

Металлы, полупроводники, изоляторы



Разница между этими твердыми телами заключается в плотности состояний электронов на уровне Ферми.

Как различить эти классы материалов ?

Они различаются, прежде всего, блеском и цветом.



Gold Crystal
Largest Known from Brazil
Alta Floresta, Mato Grosso



Металлический блеск
обязан наличию свободных
электронов в кристалле.

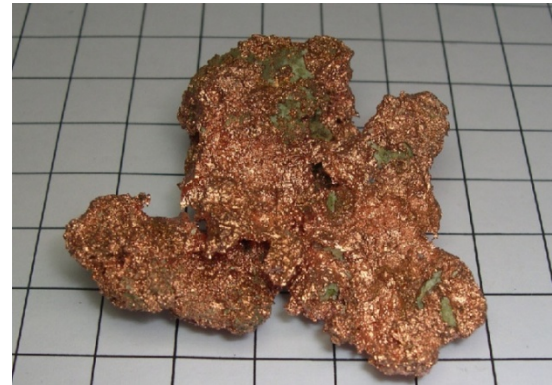
Оптические свойства твердых тел. Цвет.

В изоляторах глубина проникновения света определяется макрон неоднородностями (трещины, границы зерен ит.д.).

Отраженный свет несет информацию об энергетических спектрах атомов и молекул, образующих твердое тело.

По цвету можно судить о наличии резонансных уровней в той или иной части видимого спектра.

Почему медь и золото красного и желтого цвета?



Как проводники, так и изоляторы могут быть рассмотрены в рамках единого подхода, опираясь на уравнения Максвелла.

Оптические свойства твердых тел. Цвет

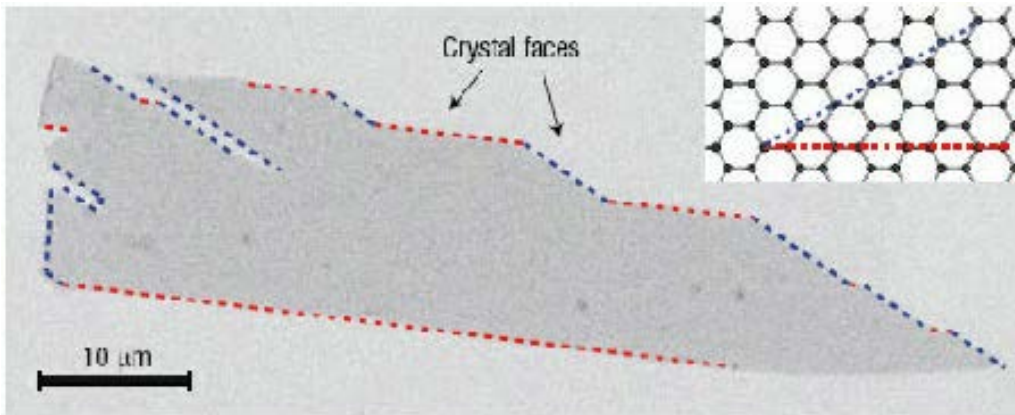
Глубина, на которую электромагнитная волна проникает в среду – толщина скин – слоя

$$\delta = \frac{c}{\sqrt{2\pi\sigma\omega}},$$

с – скорость света, σ - удельная проводимость, ω - частота

В видимом диапазоне в металлах $\delta \sim 10^{-5} \div 10^{-7}$ см

То есть свет может проникнуть в металл лишь на 5 межатомных расстояний ($a = 2 \cdot 10^{-8}$ см = 2Å).



Монослой графита – графен обеспечивает поглощение 2.3 % световой энергии в видимом диапазоне. Различим невооруженным глазом.

Уравнения Максвелла для проводящей среды

$$\operatorname{div} E = 0$$

Электрические заряды разных знаков скомпенсированы.

$$\operatorname{div} H = 0$$

Не существует магнитных зарядов.

$$\operatorname{rot} E = -\frac{1}{c} \frac{\partial H}{\partial t}$$

Изменение магнитного поля порождает электрическое поле.

$$\operatorname{rot} H = \frac{1}{c} \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} j$$

Изменение электрического поля и электрический ток порождают магнитное поле.

Ток и электрическое поле связаны законом Ома: $j = \sigma E$

Тогда:
$$\operatorname{rot} E = -\frac{1}{c} \frac{\partial H}{\partial t}$$

$$\operatorname{rot} H = \frac{1}{c} \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma E}{c}$$



$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} E = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \operatorname{rot} H = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{c} \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma E}{c} \right) = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} - \frac{4\pi\sigma}{c^2} \frac{\partial E}{\partial t}$$

Уравнения Максвелла для изолирующей среды

$$\operatorname{rot} E = -\frac{1}{c} \frac{\partial H}{\partial t} \quad \longrightarrow \quad \operatorname{rot} \operatorname{rot} E = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \operatorname{rot} H = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{c} \frac{\partial D}{\partial t} \right) = -\frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2}$$
$$\operatorname{rot} H = \frac{1}{c} \frac{\partial D}{\partial t}, \quad D = \varepsilon E$$

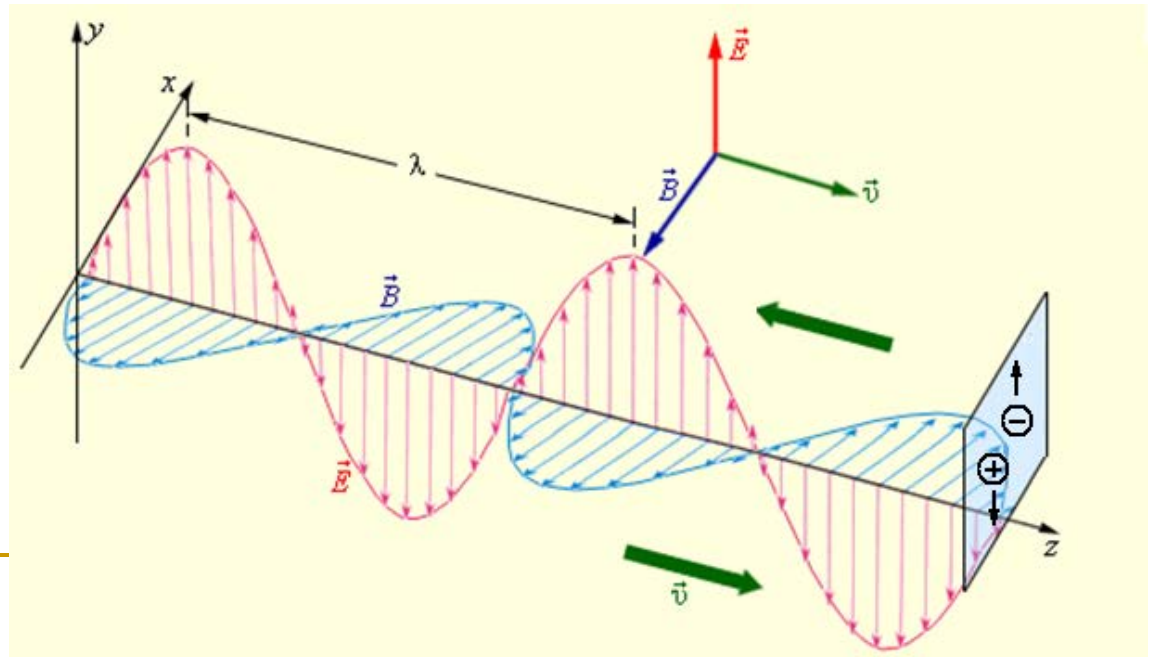
2

Будем искать решение в виде плоской волны: $E = E_0 \exp(i(kr - \omega t))$

Из **1** $-k^2 = \frac{4\pi\sigma}{c^2} i\omega + \frac{\omega^2}{c^2}$ или $k^2 = -\frac{4\pi\sigma}{c^2} i\omega - \frac{\omega^2}{c^2}$

Из **2** $-k^2 = -\frac{\varepsilon}{c^2} i^2 \omega^2$

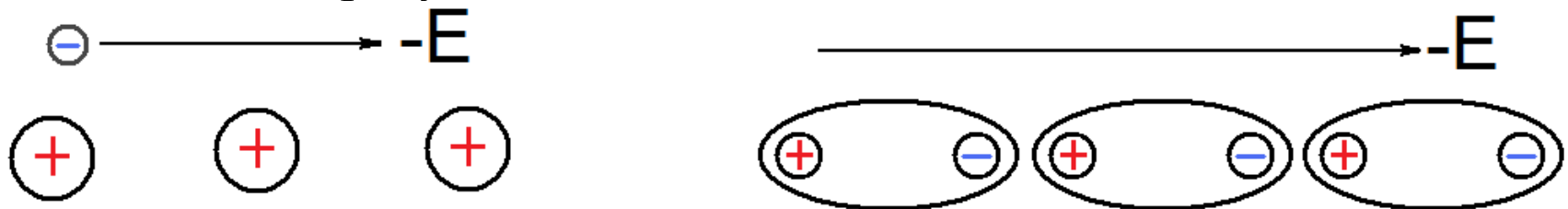
Тогда: $\varepsilon = 1 + \frac{4\pi i \sigma}{\omega}$



Соотношение диэлектрической проницаемости ϵ и проводимости σ

Итак, комплексная диэлектрическая проницаемость: $\hat{\epsilon} = \frac{\sigma}{i\omega} + \epsilon$

учитывает реакцию на внешнее поле E как свободных (σ), так и связанных (ϵ) электронов. На первый взгляд, эти реакции принципиально различны: свободные электроны не ограничены в своем движении, а связанные электроны – смещаются на конечное расстояние – поляризуются.



При знакопеременном поле E , однако, как свободные, так и связанные заряды колеблются в ограниченной области пространства. На высоких частотах различие между свободными и связанными зарядами исчезает.

Комплексная диэлектрическая проницаемость и тангенс угла потерь.

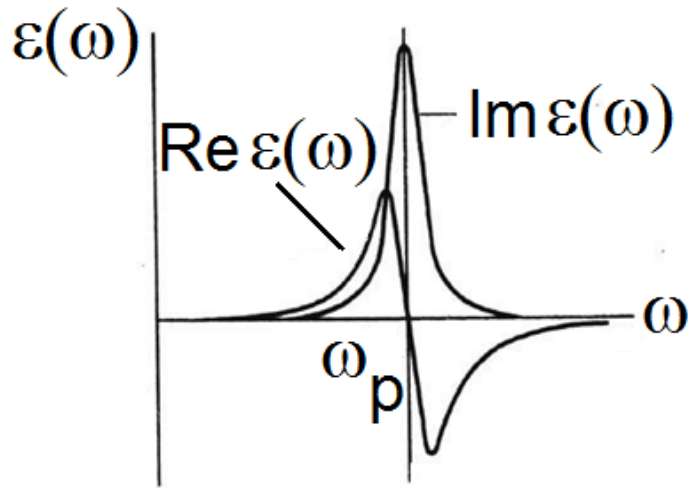
Наибольший интерес представляют вещества с большой диэлектрической проницаемостью ϵ и с малыми потерями. Диссипация электромагнитной энергии в веществе определяется соотношением мнимой σ/ω и действительной ϵ частей комплексной диэлектрической проницаемости.

$$\operatorname{tg} \delta = -\frac{\operatorname{Im} \hat{\epsilon}}{\operatorname{Re} \hat{\epsilon}} = \frac{\sigma}{\omega \epsilon}$$

Особый класс веществ с большой диэлектрической проницаемостью и малыми потерями образуют сегнетоэлектрики.

В общем случае, действительная и мнимая часть диэлектрической проницаемости связаны сложными интегро – дифференциальными соотношениями (уравнения Крамерса – Кронига).

Высокочастотные свойства конденсированных сред



Теорема Коши: чтобы получить отклик системы на какой-либо частоте Ω , следует учитывать отклик системы на всех частотах ω .

$$\varepsilon(\omega) = \frac{1}{i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\varepsilon(\omega')}{\omega - \omega'}$$

Разделив это соотношение на действительную и мнимую части, получим соотношения Крамерса-Кронига, описывающие высокочастотные свойства среды.

$$\text{Re } \varepsilon(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\text{Im } \varepsilon(\omega')}{\omega - \omega'} \quad \text{Im } \varepsilon(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\text{Re } \varepsilon(\omega')}{\omega - \omega'}$$

Высокочастотная проводимость

Уравнение движения электрона:

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{p}{\tau} - eE \quad \longrightarrow \quad p(i\omega - \nu) = eE$$

Электрический ток: $j = -\frac{nep}{m}$

Отсюда: $j = i \frac{ne^2}{m(\omega + i\nu)} E$

Тогда : $\sigma = \frac{ine^2}{m(\omega + i\nu)}$, в статике $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$

Из уравнений Максвелла: $\varepsilon = 1 - \frac{4\pi ne^2}{m\omega(\omega + i\nu)}$

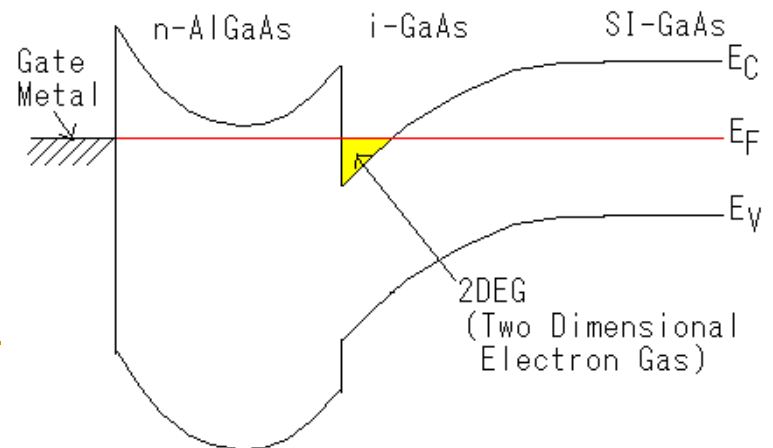
Величина $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi ne^2}{m}}$ - плазменная частота

Наноструктурирование I

При наноструктурировании материалов начинают проявляться размерные эффекты. Так, кардинальное изменение может претерпеть энергетический спектр электронов, что может привести даже к переходу из проводящего состояния в диэлектрическое.

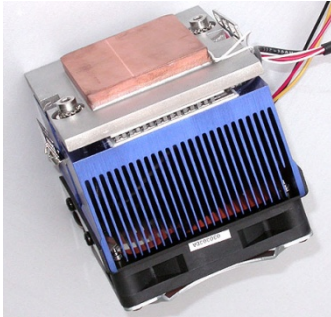
Примером квантово-размерного эффекта может служить гетероструктура AlGaAs/GaAs/AlGaAs, где электроны, находящиеся в слое GaAs, ограничены потенциальными барьерами AlGaAs. Для электронов формируется потенциальная яма с размерами ~ 10 нм и возникают дискретные уровни, отвечающие движению электронов поперёк слоя GaAs. Эти уровни эффективно увеличивают ширину запрещённой зоны GaAs.

Зонная структура в транзисторе с высокой подвижностью электронов.



Наноструктурирование II

Наноструктурирование кардинально изменяет функциональные свойства такого важного класса материалов, как термоэлектрики.



Термоэлектричество - совокупность явлений, в которых разница температур создает электрический потенциал (эффект Зеебека), или электрический потенциал создает разницу температур (эффект Пельтье).

Качество термоэлектриков характеризуется безразмерным параметром (Figure of merit) :

$$ZT = \frac{\alpha^2 T}{\rho \kappa}$$

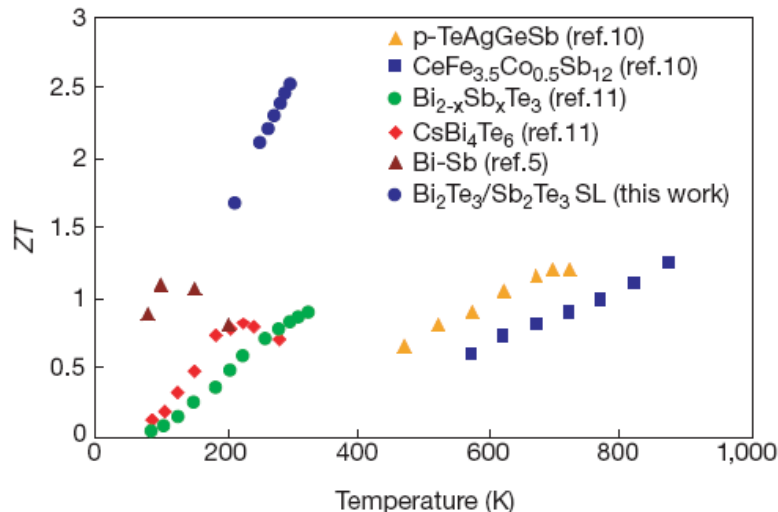
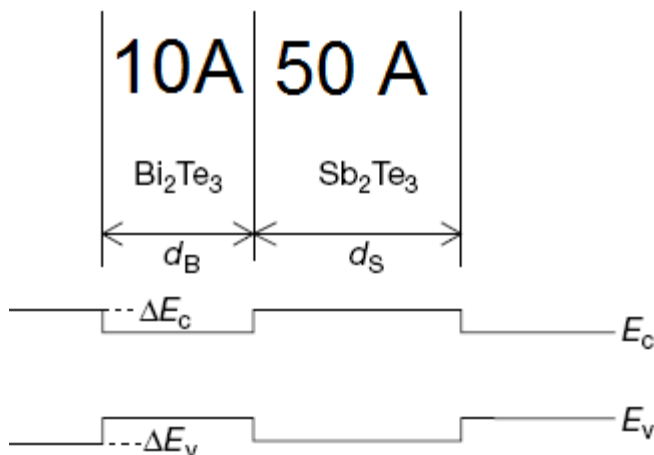
где α - коэффициент Зеебека, ρ - удельное сопротивление, κ – теплопроводность.

В наиболее эффективных термоэлектриках $Z \sim 1$ при комнатной температуре (Bi_2Te_3). Тем самым, интерес представляют материалы с большой электропроводностью ($\sigma \sim 1/\rho$) и малой теплопроводностью.

Наноструктурирование II

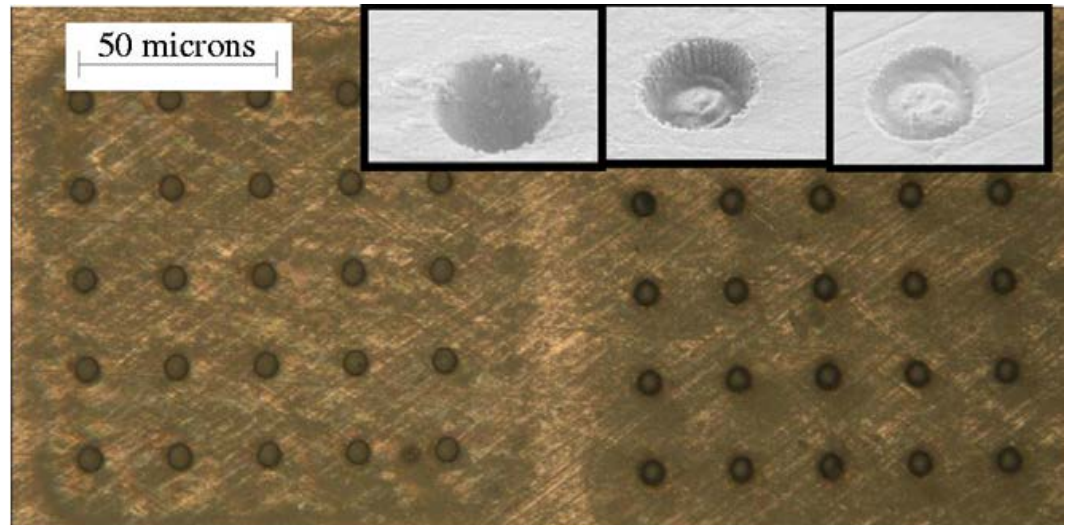
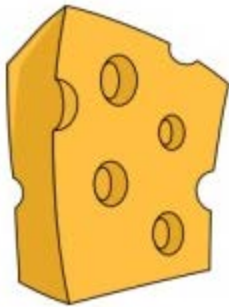
Однако, теплопроводность и электропроводность связаны по закону Видемана – Франца: $\frac{\kappa}{\sigma} = LT, L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 = 2.72 \cdot 10^{-13} \text{ ед.СГС}$

Для повышения добротности следует искать материалы с пониженной теплопроводностью и высокой электропроводностью. Наноструктурирование позволяет предложить альтернативный путь решения этой задачи. Можно создать гетероструктуру, в которой фононы будут эффективно локализоваться в пределах отдельных слоев (за счет многократных отражений от границ), а электроны сохраняют высокую подвижность.



Наноструктурирование II

Идеологию этого подхода можно пояснить следующим образом: Пусть имеется двумерный слой термоэлектрического материала, в котором создана упорядоченная или неупорядоченная система нанодырок. Через такую систему будут свободно проходить электроны, но при этом будут существенно тормозиться фононы. Тем самым, из интегральной теплопроводности $\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph}$ будет вычитаться фононная составляющая.



Наноструктурирование III

Наноструктурирование – уменьшение поперечного размера проводника – позволяет создавать эффективные датчики наркотических и взрывчатых веществ.

Основой датчика являются кремниевые нанопровода, на которые нанесены кремнийорганические соединения, содержащие в своем составе аминогруппы. Молекулы тринитротолуола связываются с аминогруппами, образуя комплекс с переносом заряда. Перенос зарядов происходит от электроноизбыточной аминогруппы к электрононедостаточному тринитротолуолу. Изменение в распределении зарядов на поверхности изменяет электропроводность нанопроводов.

