

А.Ю. Аладышкин
А.А. Фраерман

**Лекции
по физике поверхности**

Нижний Новгород, 2024

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н. И. Лобачевского»

А. Ю. Аладышкин, А. А. Фраерман

Лекции по физике поверхности

Введение в физику поверхностных и интерфейсных явлений

Учебное пособие

Рекомендовано Учёным советом радиофизического факультета для
студентов ННГУ, обучающихся по направлениям подготовки
03.04.02 – «Физика» и 03.04.03 – «Радиофизика»

Нижний Новгород

2024

УДК 538.9

ББК 22.37

А-45

Рецензенты:

доктор физ.-мат. наук, доц. В. А. Бурдов (ННГУ),
доктор физ.-мат. наук, доц. В. С. Столяров (МФТИ)

А-45 Аладышкин А. Ю.; Фраерман А. А. Лекции по физике поверхности. Введение в физику поверхностных и интерфейсных явлений: Учебное пособие. – Нижний Новгород: Издательство Нижегородского госуниверситета, 2024. – 286 с. – ISBN 978-5-91326-861-7.

В книге затронут широкий круг вопросов физики ограниченных твёрдых тел. Рассмотрено взаимодействие электромагнитного излучения рентгеновского диапазона, «тепловых» нейтронов и электронов с поверхностью твёрдого тела и многослойными структурами. Излагаются основы теории электронных состояний в полуограниченных твёрдых телах и применение метода туннельной спектроскопии для экспериментального изучения этих состояний. Возникновение поверхностной (прикраевой) сверхпроводимости на границах раздела рассматривается как аналог поверхностных электронных состояний. Рассмотрена структура равновесной поверхности кристалла и её изменение в процессах релаксации к равновесию и роста. Деформации, возникающие на границе двух кристаллов с различными постоянными решётки, рассмотрены в рамках модели Френкеля – Конторовой. Даны представления о природе неоднородных состояний, возникающих в ограниченных ферромагнетиках и сверхпроводниках первого рода. В качестве метода изучения доменной структуры ферромагнетиков излагаются физические основы метода магнитно-силовой зондовой микроскопии. Описание распада твёрдых растворов дано в рамках теории фазовых переходов Ландау.

Для студентов старших курсов физических факультетов ННГУ, обучающихся по направлениям подготовки «Физика» и «Радиофизика».

Ответственный за выпуск:

заместитель председателя методической комиссии радиофизического факультета ННГУ, доктор физ.-мат. наук Е. З. Грибова

ISBN 978-5-91326-861-7

УДК 538.9

ББК 22.37

© Аладышкин А. Ю., Фраерман А. А.

© Национальный исследовательский
Нижегородский государственный
университет им. Н. И. Лобачевского

Содержание

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Введение | 7 |
| Глава 1. Отражение рентгеновского излучения, тепловых нейтронов и электронов | 11 |
| Лекция 1. Отражение рентгеновского излучения в приближении сплошной среды | 11 |
| 1.1 <i>Модель свободных электронов для расчёта диэлектрической проницаемости</i> | 13 |
| 1.2 <i>Приближение однократного рассеяния</i> | 14 |
| 1.3 <i>Поляризационные эффекты</i> | 18 |
| 1.4 <i>Приближение сплошной среды</i> | 19 |
| 1.5 <i>Полное внешнее отражение</i> | 23 |
| 1.6 <i>Отражение рентгеновского излучения от шероховатой поверхности</i> | 24 |
| Лекция 2. Отражение рентгеновского излучения от многослойных структур. | 37 |
| 2.1 <i>Многослойные рентгеновские зеркала: приближение однократного рассеяния</i> | 37 |
| 2.2 <i>Приближение медленно меняющихся амплитуд</i> | 41 |
| 2.3 <i>Эффект Бормана и метод стоячих рентгеновских волн</i> | 45 |
| 2.4 <i>Отражение рентгеновского излучения от многослойных структур с шероховатыми границами раздела</i> | 47 |
| Лекция 3. Рассеяние электронов на кристаллах | 53 |
| 3.1 <i>Рассеяние электронных волн на неоднородном электрическом потенциале</i> | 54 |
| 3.2 <i>Приближение однократного рассеяния: условие Лауэ и построение Эвальда</i> | 56 |
| 3.3 <i>Просвечивающая электронная микроскопия и дифрактометрия</i> | 58 |
| 3.4 <i>Рассеяние электронов на двумерном потенциале</i> | 59 |
| 3.5 <i>Дифракция медленных электронов</i> | 63 |
| 3.6 <i>Дифракция быстрых электронов</i> | 65 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Лекция 4. Отражение тепловых нейтронов от ферромагнетиков | 68 |
| 4.1 <i>Симметрия по отношению к обращению времени: взаимные и невзаимные эффекты в нейтронной оптике</i> | 69 |
| 4.2 <i>Полное внешнее отражение и поляризаторы нейтронов</i> | 72 |
| 4.3 <i>Отражение нейтронов от систем с неколлинеарным магнитным полем: расщепление нейтронного пучка</i> | 75 |
| Лекция 5. Спин-зависящее рассеяние электронов и туннельное магнитосопротивление | 82 |
| 5.1 <i>Электронные волны в однородном ферромагнетике</i> | 83 |
| 5.2 <i>Туннелирование электронов в системе с неколлинеарным распределением намагниченности</i> | 85 |
| 5.3 <i>Проводимость туннельного перехода: спиновый вентиль</i> | 89 |
| 5.4 <i>Магниторезистивный элемент и магнитная память с произвольным доступом</i> | 93 |
| Глава 2. Электронные свойства поверхности | 97 |
| Лекция 6. Поверхностные электронные состояния | 97 |
| 6.1 <i>Зонный спектр и поверхностные электронные состояния в приближении сильной связи</i> | 99 |
| 6.2 <i>Зонный спектр и поверхностные электронные состояния в приближении слабой связи</i> | 105 |
| 6.3 <i>Поверхностные электронные состояния в потенциале изображения</i> | 109 |
| 6.4 <i>Обобщение на трёхмерный случай</i> | 111 |
| Лекция 7. Исследование свойств поверхности методом туннельной микроскопии и спектроскопии | 117 |
| 7.1 <i>Вывод общего выражения для дифференциальной проводимости туннельного перехода</i> | 119 |
| 7.2 <i>Вклад s-орбиталей электронов иглы в туннельную проводимость</i> | 124 |
| 7.3 <i>Интерференция поверхностных электронных волн вблизи дефектов</i> | 129 |
| 7.4 <i>Восстановление энергетического спектра поверхностных состояний</i> | 133 |
| Лекция 8. Поверхностная и прикраевая сверхпроводимость | 139 |
| 8.1 <i>Функционал свободной энергии и уравнения Гинзбурга – Ландау</i> | 139 |
| 8.2 <i>Зарождение сверхпроводимости в массивных сверхпроводниках и второе критическое поле</i> | 142 |

| | | |
|---------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 8.3 | <i>Поверхностная (прикраевая) сверхпроводимость и третье критическое поле</i> | 147 |
| 8.4 | <i>Доменная сверхпроводимость в гибридных наноструктурах сверхпроводник – ферромагнетик»</i> | 152 |
| 8.5 | <i>Локализованная сверхпроводимость на плоскостях двойникования</i> | 156 |
| Глава 3. Равновесные свойства поверхности и рост кристаллов | | 160 |
| Лекция 9. Равновесная форма кристаллов и структура поверхности | | 160 |
| 9.1 | <i>Равновесная форма кристаллов: теорема Вульфа</i> | 160 |
| 9.2 | <i>Смачивание и краевой угол Юнга.</i> | 165 |
| 9.3 | <i>Режимы роста тонких плёнок.</i> | 166 |
| 9.4 | <i>Фазовый переход поверхности в шероховатое состояние при конечной температуре</i> | 168 |
| 9.5 | <i>Механизмы релаксации поверхности к равновесной форме</i> | 171 |
| Лекция 10. Дислокации несоответствия | | 177 |
| 10.1 | <i>Модель Френкеля – Конторовой</i> | 178 |
| 10.2 | <i>Соизмеримые и несоизмеримые решения</i> | 182 |
| 10.3 | <i>Критические параметры псевдоморфного роста</i> | 187 |
| Лекция 11. Механизмы и модели роста кристаллов | | 190 |
| 11.1 | <i>Стохастическая модель роста кристаллов</i> | 190 |
| 11.2 | <i>Модель Беккера – Дёринга – Зельдовича – Френкеля: начальный этап образования зародышей</i> | 192 |
| 11.3 | <i>Модель Колмогорова массовой кристаллизации: время формирования и толщина сплошной плёнки.</i> | 194 |
| 11.4 | <i>Модель Лифшица-Слёзова: стадия коалесценции</i> | 198 |
| 11.5 | <i>Динамика эшелона ступеней моноатомной высоты</i> | 205 |
| Глава 4. Формирование доменов и структура межфазных границ | | 212 |
| Лекция 12. Распад твёрдых растворов | | 212 |
| 12.1 | <i>Термодинамика распадающихся твёрдых растворов</i> | 212 |
| 12.2 | <i>Феноменологическая модель межфазной границы</i> | 216 |
| 12.3 | <i>Диффузия в распадающемся растворе: модель Кана – Хилларда</i> | 220 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Лекция 13. Неоднородные магнитные состояния и доменная структура в ферромагнитных плёнках . . . | 224 |
| 13.1 <i>Термодинамические соотношения для ферромагнетиков .</i> | 225 |
| 13.2 <i>Перемагничивание ферромагнитных плёнок внешним магнитным полем</i> | 229 |
| 13.3 <i>Блоховская доменная стенка</i> | 232 |
| 13.4 <i>Равновесная доменная структура</i> | 236 |
| 13.5 <i>Магнитно-силовая микроскопия: визуализация магнитных доменов</i> | 240 |
| 13.6 <i>Магнитное состояние ферромагнитных наночастиц . . .</i> | 243 |
| Лекция 14. Эффект Мейсснера и фазовое расслоение в сверхпроводниках | 252 |
| 14.1 <i>Сверхпроводник с нулевым размагничивающим фактором в магнитном поле.</i> | 252 |
| 14.2 <i>Эффект Мейсснера</i> | 254 |
| 14.3 <i>Критическое термодинамическое поле</i> | 256 |
| 14.4 <i>Энергия границы раздела «сверхпроводник – нормальный металл»</i> | 256 |
| 14.5 <i>Сверхпроводники первого и второго рода</i> | 259 |
| 14.6 <i>Промежуточное состояние и доменная структура в сверхпроводниках первого рода</i> | 262 |
| 14.7 <i>Равновесная форма доменов в магнитном поле</i> | 263 |
| 14.8 <i>Равновесный период доменной структуры в сверхпроводящих плёнках</i> | 265 |
| 14.9 <i>Эффект близости и наведённая сверхпроводимость . . .</i> | 268 |
| Лекция 15. Твердотельные наноструктуры и размерность пространства | 273 |
| 15.1 <i>Локализация частицы в «мелкой» потенциальной яме .</i> | 273 |
| 15.2 <i>Задача о случайных блужданиях частицы: теорема Поля</i> | 276 |
| 15.3 <i>Размерность пространства и фазовые переходы в магнитных системах</i> | 279 |
| 15.4 <i>Фазовый переход Пайерлса и отсутствие металлической проводимости в одномерных системах</i> | 282 |

Введение

Физика поверхности изучает явления, обусловленные ограниченностью реальных твёрдых тел, что является естественным обобщением классических концепций кристаллографии, квантовой механики и физики твёрдого тела на случай пространственно-ограниченных кристаллов. Дополнительным стимулом к развитию физики поверхности послужила практическая потребность в создании искусственных микро- и наноструктурированных материалов с заданными свойствами, а также методов их исследования. Накопленные знания легли в основу ряда учебников и монографий, среди которых укажем книги, вышедшие в последние годы [1–8]. Существование этих монографий и классических учебных пособий позволяет нам обойти вниманием хорошо разработанные в методическом плане вопросы и сосредоточиться на избранных аспектах физики поверхностных явлений, которые недостаточно, на наш взгляд, описаны в учебной литературе. В предлагаемом учебном пособии рассматриваются различные по физической сути проблемы, включающие рассеяние коротковолнового излучения, поверхностные электронные состояния, рост кристаллов и формирование границ раздела (интерфейсов), что делает изложение мультидисциплинарным с точки зрения общей и теоретической физики. Выбор этих задач обусловлен научными интересами авторов, с одной стороны, и наличием хорошо апробированных «классических» моделей описываемых явлений – с другой. Знание этих моделей и умение применять их на практике представляются совершенно необходимыми для успешной работы в области физики поверхности. По нашему мнению, такой подход может быть полезен как для студентов и аспирантов, начинающих свои исследования в области физики поверхности, так и для специалистов, работающих в смежных областях. Далее дадим более развернутое описание вопросов, затронутых в этих лекциях.

Первая глава, состоящая из пяти лекций, посвящена описанию особенностей взаимодействия электромагнитного излучения рентгеновского диапазона, низкоэнергетичных («тепловых») нейтронов и электронов с твёрдым телом. Ключевой особенностью, объединяющей все перечисленные задачи, является «слабость» взаимодействия этих излучений с веществом. В случае рентгеновского излучения «слабость» взаимодействия обусловлена высокой частотой электромагнитных волн рентгеновского диапазона по сравнению с плазменной частотой, что приводит к тому, что диэлектрическая проницаемость всех веществ в этом диапазоне близка к единице. Для электронных и нейтронных волн кинетическая энергия частиц существенно превышает их потенциальную энергию, связанную в первом случае с взаимодействием электронов с электрическим зарядом электронов и ионов в твёрдом теле, а во втором случае – с сильным взаимодействием нейтро-

нов с ядрами. Всё это позволяет описывать взаимодействие этих излучений с веществом в приближении однократного рассеяния, что в свою очередь дает возможность решения некоторых классических задач без дополнительных приближений. К таким задачам относится, например, рассеяние излучения на шероховатой поверхности. Особое место занимает описание отражения рентгеновского излучения от многослойных рентгеновских зеркал, ставших основным элементом современной рентгеновской оптики. При описании отражения рентгеновского излучения и нейтронов основное внимание уделяется приближению «малоуглового» рассеяния, в котором переход к описанию кристалла в приближении сплошной среды оправдан. Для полноты картины рассеяние электронов рассматривается в широком диапазоне углов и энергий, включая дифракцию на кристаллических структурах различной симметрии. Эти явления и процессы важны для понимания физики, лежащей в основе экспериментальных методов анализа поверхности методами рентгеноструктурного анализа, дифракции медленных и быстрых электронов. Отдельная лекция посвящена описанию отражения нейтронов от намагниченных поверхностей, в которой особое внимание уделено спин-зависящему взаимодействию нейтрона с ферромагнетиком. Существующая аналогия в описании движения нейтронов и электронов проводимости в ферромагнетиках позволила включить в этот раздел задачу о туннельном магнитном контакте и эффекте спинового вентиля. Обсуждается принцип работы магниторезистивных запоминающих элементов в устройствах энергонезависимой памяти.

Вторую главу составляют три лекции, посвящённые особенностям электронного спектра в полуограниченных твёрдых телах и описанию метода туннельной спектроскопии для экспериментального изучения этих особенностей. Основное внимание уделено описанию «неблоховских» поверхностных состояний, как в приближении «сильной связи» (состояния Тамма), так и в приближении «слабой связи» (состояния Шокли). Существование этих состояний обусловлено резонансным (брэгговским) отражением электрона от кристаллической структуры, что в известном смысле объединяет эту задачу с задачей отражения рентгеновского излучения от многослойных структур. Рассмотрена модель формирования поверхностных электронных состояний в потенциале изображения. Важной составляющей этой главы является лекция, посвящённая изучению электронных состояний на поверхности твёрдых тел методом туннельной спектроскопии. Известное формальное сходство уравнения Шрёдингера для бесспиновой частицы в магнитном поле и линеаризованного уравнения Гинзбурга – Ландау для сверхпроводящего параметра порядка позволяет рассматривать возникновение поверхностной (прикраевой) сверхпроводимости на границах раздела «сверхпроводник – изолятор» или «сверхпроводник – вакуум» как аналог поверхностных электронных состояний. Обобщения задачи о поверхност-

ных сверхпроводящих состояниях приводят нас к эффектам локализованной сверхпроводимости на плоскостях двойникования или вблизи магнитных доменных стенок в ферромагнитных сверхпроводниках и гибридных структурах «сверхпроводник – ферромагнетик».

Третья часть лекций посвящена описанию равновесных свойств поверхности и моделям роста кристаллов. В первой лекции этой части рассмотрена задача о равновесной огранке кристаллов, известная как теорема Вульфа. Далее показано, что с повышением температуры в процессе фазового перехода атомарно гладкая поверхность кристалла может перейти в шероховатое состояние. Даны представления о релаксации поверхности к равновесной форме, обусловленной процессами адсорбции/десорбции и поверхностной диффузии. Отдельная лекция посвящена вопросу о внутренних деформациях, возникающих на границе раздела двух монокристаллических плёнок с несоответствием параметров решёток. Эта задача рассмотрена в рамках модели Френкеля – Конторовой, которая даёт представление о фазовом переходе в соизмеримую фазу и дислокациях несоответствия, возникающих при псевдоморфном росте плёнок. Эта модель позволяет оценить критическое рассогласование и критическую толщину псевдоморфного роста. В заключительной лекции этой главы рассмотрены задачи о росте системы островков новой фазы. В рамках модели Колмогорова дана оценка минимальной толщины сплошной плёнки. Классическим примером задачи самоорганизации является модель Лифшица – Слёзова, в рамках которой описан процесс укрупнения зародышей, который характерен для кинетики фазовых переходов первого рода.

Четвертая часть посвящена описанию межфазных границ различной природы. Во-первых, это межфазные границы, возникающие естественным образом при распаде твёрдых двухкомпонентных растворов. Описание спиnodального распада в рамках теории Ландау позволяет рассмотреть проблему «созревания» зародышей под иным углом зрения. Отдельная лекция посвящена магнитным доменам и доменным стенкам между областями с различным направлением намагниченности. Отмечается, что сам факт разбиения ферромагнетика на домены обусловлен наличием поверхности. В качестве метода изучения доменной структуры ферромагнетиков излагаются физические основы метода магнитно-силовой микроскопии. Еще одна лекция посвящена особенностям межфазных границ между сверхпроводящей и нормальной фазами в сверхпроводниках первого и второго рода. Рассмотренные межфазные границы есть солитонные решения соответствующих нелинейных уравнений. Единство методов их теоретического анализа делают эти различные задачи схожими. В заключение мы обсуждаем некоторые проявления взаимосвязи размерности пространства и происходящих в нем физических явлений. Вопрос этот не является чисто абстрактным, поскольку при подходящем выборе условий в наноструктурах могут

реализовываться ситуации с различной размерностью. В последней лекции приведены известные рассуждения, которые не дают точного решения проблемы, но указывают на её нетривиальность: локализация квантовомеханической частицы в «мелкой» яме, теорема о случайных блужданиях Поля, модель Изинга и модель фазового перехода Пайерлса.

Данное учебное пособие основано на материалах лекций, прочитанных для студентов старших курсов физических специальностей Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского, аспирантов Института физики микроструктур РАН, а также для студентов Московского физико-технического института. Мы благодарны сотрудникам Института физики микроструктур РАН и межфакультетской кафедры «Физика наноструктур и наноэлектроника» за обсуждение и прояснение многих вопросов, затронутых в этой книге. Авторы выражают благодарность Д. В. Грузневу, С. В. Миронову, М. А. Фаддееву и Я. В. Фоминову за внимательное изучение рукописи и конструктивные замечания.

1. Оура К., Лифшиц В. Г., Саранин А. А., Зотов А. В., Катаяма М. *Введение в физику поверхности*. – Москва: Наука, 2006. – 490 с.
2. Дубровский В. Г. *Теория формирования эпитаксиальных наноструктур*. – М.: Физматлит, 2009. – 346 с.
3. Мамонова М. В., Прудников В. В., Прудникова И. А. *Физика поверхности. Теоретические модели и экспериментальные методы*. – М.: Физматлит, 2011. – 400 с.
4. Шикин А. М. *Формирование, электронная структура и свойства низкоразмерных структур на основе металлов*. – СПб.: ВВМ, 2011. – 432 с.
5. Ibach H. *Physics of surfaces and interfaces*. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006. – 646 p.
6. Gross A. *Theoretical surface science: A microscopic perspective*. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009. – 342 p.
7. Lüth H. *Solid surfaces, interfaces and thin films*. – 5th ed. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. – 577 p.
8. Voigtländer B. *Scanning probe microscopy: Atomic force microscopy and scanning tunneling microscopy*. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015. – 375 p.

Глава 1

Отражение рентгеновского излучения, тепловых нейтронов и электронов

Лекция 1. Отражение рентгеновского излучения в приближении сплошной среды

Модель свободных электронов для расчёта диэлектрической проницаемости. Приближение однократного рассеяния. Поляризационные эффекты. Приближение сплошной среды. Полное внешнее отражение. Отражение рентгеновского излучения от шероховатой поверхности.

Отражение электромагнитных волн от границы раздела двух сред с различными показателями преломления n_1 и n_2 является ярким эффектом, связанным с наличием поверхностей и интерфейсов. Как известно, граничные условия, вытекающие из уравнений Максвелла, требуют непрерывности нормальных компонент электрической и магнитной индукции D_n и B_n , а также непрерывности тангенциальных компонент напряженности электрического и магнитного полей E_τ и H_τ на границе раздела двух сред ([1.1, §6 и §29] и [1.2, §8]). Коэффициент отражения электромагнитной волны по мощности от плоской границы раздела для случая нормального падения определяется классической формулой Френеля ([1.1, §86] и [1.2, §25])

$$R = \left| \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right|^2 = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_1} - \sqrt{\varepsilon_2}}{\sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2}} \right|^2, \quad (1.1)$$

где ε_1 и ε_2 – диэлектрические проницаемости двух сред. Далее мы покажем [см. соотношение (1.5)], что диэлектрическая проницаемость вещества на

высоких частотах ($\omega \gg \omega_p$) описывается соотношением

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (1.2)$$

где $\omega_p \equiv \sqrt{4\pi n_{\text{эл}} e^2 / m_0}$ – так называемая плазменная частота ($\omega_p \sim 10^{15} \div 10^{16} \text{ с}^{-1}$), $e = -|e|$ и m_0 – заряд и масса электрона, $n_{\text{эл}}$ – средняя концентрация электронов в твёрдом теле. Объединяя соотношения (1.1) и (1.2), находим, что коэффициент отражения границы раздела между веществом и вакуумом ($\varepsilon = 1$) в области высоких частот должен быть равен

$$R = \left| \frac{1 - \sqrt{1 - \omega_p^2/\omega^2}}{1 + \sqrt{1 - \omega_p^2/\omega^2}} \right|^2 \simeq \frac{1}{16} \frac{\omega_p^4}{\omega^4} \quad \text{при } \omega \gg \omega_p. \quad (1.3)$$

Таким образом, на основе общих представлений мы приходим к выводу, что коэффициент отражения должен резко уменьшаться по мере увеличения частоты.

Рентгеновский диапазон электромагнитных волн занимает особое место в исследовании твёрдых тел и, в частности, твердотельных наноструктур. Под излучением рентгеновского диапазона понимают достаточно широкую область спектра электромагнитных волн от экстремального ультрафиолетового излучения (длина волны $\lambda \sim 100 \text{ нм}$) до жёсткого рентгеновского излучения ($\lambda \sim 0.1 \text{ нм}$). Вследствие малости длины волны распространение рентгеновских лучей очень чувствительно к особенностям микроскопического строения рассеивающего объекта, поэтому изучение рассеяния рентгеновского излучения является мощным инструментом исследования свойств конденсированных тел. В последние годы тенденция к миниатюризации электронных приборов привела к необходимости рассматривать методы рентгеновской литографии как перспективный путь развития электроники (см., например, [1.3]).

Оценим частоту электромагнитных колебаний, соответствующих жёсткому рентгеновскому излучению с длиной волны 0.1 нм

$$\omega = ck = \frac{2\pi c}{\lambda} \sim \frac{2\pi \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ см/с}}{10^{-8} \text{ см}} \sim 2 \cdot 10^{19} \text{ с}^{-1}. \quad (1.4)$$

Подставляя эту величину в формулу (1.3), заключаем, что коэффициент отражения по мощности должен быть исчезающе малым ($< 10^{-10}$). Именно поэтому создание эффективных отражающих элементов для оптики рентгеновского диапазона является нетривиальной физической и технологической проблемой. В этой и следующей лекциях мы обсудим возможные способы увеличения коэффициента отражения рентгеновского излучения.

1.1 Модель свободных электронов для расчёта диэлектрической проницаемости

Сравним типичную частоту жёсткого рентгеновского излучения (1.4) с частотой вращения электрона $\omega_{\text{ат}}$ на стационарной атомной орбите. Характерную квазиклассическую скорость движения электрона по орбите можно оценить как отношение среднего импульса к массе электрона: $v \sim p/m_0$. Неопределенность импульса электрона, локализованного на расстояниях порядка радиуса первой боровской орбиты ($a_B \simeq 5 \cdot 10^{-9}$ см) от ядра, можно оценить из квантово-механического соотношения неопределенностей: $p \sim \hbar/a_B$. Следовательно, характерная угловая частота вращения электрона на орбите определяется соотношением

$$\omega_{\text{ат}} \sim \frac{v}{a_B} \sim \frac{\hbar}{m_0 a_B^2} \sim \frac{10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}}{9 \cdot 10^{-28} \text{ г} \cdot (5 \cdot 10^{-9} \text{ см})^2} \sim 4 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}.$$

Таким образом, частота вращения электрона вокруг атомного ядра на три порядка меньше типичных частот жёсткого рентгеновского излучения. Это означает, что за период изменения направления электрического поля электромагнитной волны электрон не успевает «почувствовать» воздействие потенциала ядра и окружающих электронов, поэтому на таких высоких частотах ($\sim 10^{17} \div 10^{19} \text{ с}^{-1}$) все электроны в твёрдом теле (в металлах, полупроводниках и диэлектриках) можно считать почти свободными [1.1, §78].

Для газа свободных электронов, которые движутся под действием силы $\mathbf{F} = e\mathbf{E}$, легко рассчитать восприимчивость и диэлектрическую проницаемость ($e = -|e|$ – элементарный заряд). Предполагая гармонический характер изменения напряженности электрического поля в электромагнитной волне $\mathbf{E} = E_0 e^{-i\omega t} \mathbf{e}_x$ и записывая второй закон Ньютона для одиночного электрона в виде $m_0 \ddot{x} = eE_0 e^{-i\omega t}$, находим, что электрон будет совершать вынужденные гармонические колебания вдоль оси x на частоте ω с амплитудой $x_0 = -eE_0/(m_0\omega^2)$. Умножая x_0 на электрический заряд и локальную концентрацию электронов $n_{\text{эл}}(\mathbf{r})$, находим амплитуду изменения локальной поляризации единицы объёма (иначе говоря, дипольного момента) $P_0(\mathbf{r}, \omega) = -n_{\text{эл}}(\mathbf{r}) \cdot e^2 E_0/(m_0\omega^2)$. Отметим, что $n_{\text{эл}}(\mathbf{r})$ есть локальная микроскопическая концентрация электронов в твёрдом теле, усреднённая по квантовым электронным состояниям и по статистическому распределению теплового движения ионов кристаллической решётки. Это обстоятельство отличает теорию рассеяния рентгеновских лучей в кристаллах от теории рассеяния электромагнитных волн в приближении сплошной среды. В самом деле, классическая электродинамика сплошных сред оперирует параметрами, которые усреднены по физически бесконечно малому объёму, включающему в себя много элементарных ячеек кристалла, что представляется неприменимым для описания рассеяния электромагнитных волн на структурах с периодом порядка постоянной кристаллической решётки.

Введём локальную диэлектрическую восприимчивость χ и локальную диэлектрическую проницаемость ε для газа свободных электронов¹

$$\chi(\mathbf{r}, \omega) \equiv \frac{P_0(\mathbf{r}, \omega)}{E_0} = -\frac{e^2 n_{\text{эл}}(\mathbf{r})}{m_0 \omega^2} \quad \text{и}$$

$$\varepsilon(\mathbf{r}, \omega) \equiv 1 + 4\pi\chi(\mathbf{r}, \omega) = 1 - 4\pi \frac{e^2 n_{\text{эл}}(\mathbf{r})}{m_0 \omega^2}. \quad (1.5)$$

Для оценки типичной средней величины восприимчивости $\langle\chi\rangle$ в диапазоне, соответствующем жёсткому рентгеновскому излучению, воспользуемся формулой (1.5), подставляя $\omega \sim 10^{19} \text{ с}^{-1}$ и заменяя микроскопическую электронную плотность её средним по объёму кристалла значением $\langle n_{\text{эл}} \rangle \sim 10^{24} \text{ см}^{-3}$, тогда

$$\langle\chi\rangle \sim -\frac{(4.8 \cdot 10^{-20} \text{ ед. СГСЕ})^2 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3}}{9 \cdot 10^{-28} \text{ г} \cdot (10^{19} \text{ с}^{-1})^2} \sim -2 \cdot 10^{-6}. \quad (1.6)$$

Следовательно, рентгеновское излучение исключительно слабо поляризует твёрдое тело, при этом средняя диэлектрическая проницаемость вещества мало отличается от единицы. По аналогии с классической оптикой можно ввести показатель преломления среды $n = \sqrt{\varepsilon} \simeq 1 + 2\pi\langle\chi\rangle$. Легко убедиться в том, что в рентгеновском диапазоне отличие показателя преломления от единицы порядка 10^{-5} , что позволяет использовать приближение однократного рассеяния во многих практически важных случаях. Подчеркнём еще раз, что малость диэлектрической восприимчивости обусловлена инерционностью электрона, который не успевает реагировать на высокочастотное электромагнитное поле. Используя эту особенность, можно построить теорию рассеяния рентгеновского излучения как теорию возмущения по малому параметру χ .

1.2 Приближение однократного рассеяния

На высоких частотах $\omega \gg \omega_p$ магнитную восприимчивость μ можно считать равной единице [1.1, §79], что позволяет отождествлять магнитную индукцию \mathbf{B} и напряженность магнитного поля \mathbf{H} . Далее будем считать, что рассеяние электромагнитных волн происходит без изменения частоты.

Для описания параметров электромагнитного поля, изменяющегося по гармоническому закону, введём комплексные амплитуды $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ и $\mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega)$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t} \quad \text{и} \quad \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t},$$

¹Здесь и далее мы используем знак \equiv для обозначения тождественного равенства по определению.

которые удовлетворяют уравнениям Максвелла

$$\operatorname{rot} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{i\omega}{c} \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) \quad \text{и} \quad \operatorname{rot} \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) = -\frac{i\omega}{c} \varepsilon(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega). \quad (1.7)$$

Из уравнений (1.7) можно получить уравнение, связывающее комплексные амплитуды для векторов напряженности электрического поля \mathbf{E} и электрической индукции $\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = k_0^2 \mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega).$$

где $k_0 = \omega/c$ – модуль волнового вектора электромагнитной волны в вакууме. Принимая во внимание, что

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) - \frac{4\pi e^2 n_{\text{эл}}(\mathbf{r})}{m_0 \omega^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$$

и $\operatorname{div} \mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = 0$, получаем (см., например, [1.1, §124])

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) &= \operatorname{rot} \operatorname{rot} \left(\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) + \frac{4\pi e^2 n_{\text{эл}}(\mathbf{r})}{m_0 \omega^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \right) = \\ &= -\Delta \mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) + \operatorname{rot} \operatorname{rot} \left(\frac{4\pi e^2 n_{\text{эл}}(\mathbf{r})}{m_0 \omega^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \right) \end{aligned}$$

или

$$\Delta \mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) + k_0^2 \mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = \operatorname{rot} \operatorname{rot} \left(\frac{4\pi e^2 n_{\text{эл}}(\mathbf{r})}{m_0 \omega^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \right). \quad (1.8)$$

Поскольку в правой части уравнения (1.8) имеется малый безразмерный параметр $\chi = -e^2 n_{\text{эл}}(\mathbf{r}) / (m_0 \omega^2)$, правую часть уравнения (1.8) можно рассматривать как возмущение. Будем искать решение уравнения (1.8) в виде разложения по малому параметру χ

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{D}^{(0)}(\mathbf{r}, \omega) + \mathbf{D}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) + \mathbf{D}^{(2)}(\mathbf{r}, \omega) + \dots$$

Первое слагаемое в этом выражении является решением уравнения

$$\Delta \mathbf{D}^{(0)}(\mathbf{r}, \omega) + k_0^2 \mathbf{D}^{(0)}(\mathbf{r}, \omega) = 0. \quad (1.9)$$

Решение этого уравнения есть электрическое поле падающей волны

$$\mathbf{E}^{(0)}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}_0 \mathbf{r}} \quad \text{и} \quad \mathbf{D}^{(0)}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{\mathbf{E}^{(0)}(\mathbf{r}, \omega)}{\varepsilon(\mathbf{r}, \omega)}, \quad (1.10)$$

где \mathbf{E}_0 – амплитуда этой волны. Слагаемые $\mathbf{D}^{(n)}$, пропорциональные n -й степени χ , представляют собой поправки, возникающие при n -кратном рассеянии. В самом деле, при воздействии электрического поля падающей

волны $\mathbf{E}^{(0)}(\mathbf{r}, \omega)$ электроны начинают колебаться и излучать (колебанием массивных ядер при этом можно пренебречь), поэтому реальное поле, действующее на данный электрон, равно сумме поля падающей волны и полей излучения всех остальных электронов. Вследствие малости амплитуды колебаний электронов на высоких частотах полями переизлучения можно пренебречь и считать, что электроны возбуждаются только полем падающей волны. Такое приближение получило название приближения однократного (или борновского) рассеяния [1.4, §126]. Учитывая сказанное, для нахождения однократно рассеянного поля $\mathbf{D}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega)$ в правой части уравнения (1.8) под напряженностью электрического поля надо понимать электрическое поле падающей плоской волны (1.10)

$$\Delta \mathbf{D}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) + k_0^2 \mathbf{D}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = \text{rot rot} \left(\frac{4\pi e^2 n_{\text{эл}}(\mathbf{r})}{m_0 \omega^2} \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}_0 \mathbf{r}} \right). \quad (1.11)$$

Частное решение уравнения (1.11) можно записать в виде свёртки функции Грина $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ трёхмерного уравнения Гельмгольца [см. Приложение 1 и формулу (1.41)] и функции источников, стоящих в правой части уравнения (1.11)

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) &= \iiint G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \text{rot rot} \left(\frac{4\pi e^2 n_{\text{эл}}(\mathbf{r}')}{m_0 \omega^2} \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}_0 \mathbf{r}'} \right) d\mathbf{r}' = \\ &= -\frac{4\pi e^2}{m_0 \omega^2} \iiint \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik_0 |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \text{rot rot} \left(n_{\text{эл}}(\mathbf{r}') \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}_0 \mathbf{r}'} \right) d\mathbf{r}', \end{aligned} \quad (1.12)$$

где \mathbf{r} – координата точки наблюдения, \mathbf{r}' – текущая координата внутри рассеивающего объёма, по которой производится интегрирование (рис. 1.1), операция вычисления ротора применяется только к \mathbf{r}' -координатам.

Далее мы будем интересоваться структурой поля в дальней волновой зоне, расположенной от рассеивающего объекта на расстояниях много больших, чем длина волны излучения и характерные размеры рассеивателя. Для простоты выберем начало координат внутри образца, тогда выражение $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$ на больших расстояниях от образца ($r \gg r'$) можно представить в виде

$$|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| = \sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \gamma} \simeq r - r' \cos \gamma = r - \mathbf{r}' \cdot \mathbf{n},$$

где γ – угол между векторами \mathbf{r} и \mathbf{r}' , $\mathbf{n} = \mathbf{r}/|\mathbf{r}|$ – единичный вектор в направлении рассеянной волны (рис. 1.1). Поскольку мы рассматриваем упругое рассеяние без изменения частоты, то $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0| = \omega/c$. Кроме этого, в дальней зоне амплитуды вторичных волн, испущенных всеми неоднородностями потенциала, можно считать равными и обратно пропорциональными расстоянию r от образца до точки наблюдения, что позволяет заменить

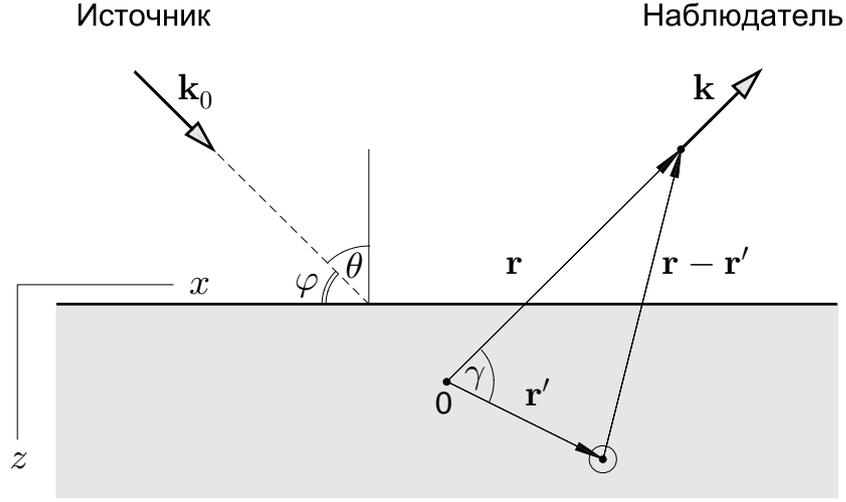


Рис. 1.1. К постановке задачи о рассеянии электромагнитной волны на однородном образце с плоской поверхностью: \mathbf{k}_0 – волновой вектор падающей волны, \mathbf{k} – волновой вектор рассеянной волны в точке наблюдения с координатой \mathbf{r} , \mathbf{r}' – радиус-вектор, соответствующий положению текущего элементарного рассеивающего объёма, θ – угол падения, $\varphi = \pi/2 - \theta$ – угол скольжения

$|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \simeq r$ в знаменателе (1.12). Учитывая, что в точке наблюдения векторы электрической индукции и напряженности электрического поля совпадают, получим

$$\mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = -\frac{e^2}{m_0 \omega^2} \frac{e^{ik_0 r}}{r} \times \iiint e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}'} \text{rot rot} \left(n_{\text{эл}}(\mathbf{r}') \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}_0 \mathbf{r}'} \right) d\mathbf{r}'. \quad (1.13)$$

Соотношение (1.13) после интегрирования по частям можно привести к виду (см. Приложение 2)

$$\mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{e^2}{m_0 \omega^2} \frac{e^{ik_0 r}}{r} [\mathbf{k} [\mathbf{k} \times \mathbf{E}_0]] \iiint n_{\text{эл}}(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}'} d\mathbf{r}', \quad (1.14)$$

где

$$\mathbf{q} \equiv \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 \quad (1.15)$$

есть вектор рассеяния, который равен разности волновых векторов \mathbf{k} рассеянной волны, которую в дальней зоне можно считать локально плоской, и падающей волны \mathbf{k}_0 .

Таким образом, в приближении однократного рассеяния амплитуда поля рассеянной волны пропорциональна амплитуде фурье-образа микроскопической электронной плотности $n_{\text{эл}}(\mathbf{r})$. Зная форму рассеивающего тела и распределение электронной плотности, для определения полей рассеяния

достаточно вычислить интеграл (1.14). Не менее важна обратная задача определения диэлектрической восприимчивости и формы тела по данным о структуре полей в дальней зоне. Казалось бы, что эта проблема может быть решена с помощью обратного преобразования Фурье. Однако в экспериментах измеряется не распределение напряженности электрического поля рассеянной волны, а интенсивность этого поля, которая пропорциональна $|\mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega)|^2$. Поскольку информация о фазе рассеянной волны теряется, задача восстановления распределения электронной плотности в рассеивающем объекте становится достаточно сложной. Эта проблема получила название «фазовой проблемы» и её решение является одной из основных задач рентгеноструктурного анализа.

1.3 Поляризационные эффекты

В приближении однократного рассеяния поляризационные эффекты описываются множителем $[\mathbf{k} \times [\mathbf{k} \times \mathbf{E}_0]]$ в формуле (1.14). Если электрическое поле в падающей волне ориентировано перпендикулярно плоскости падения (так называемая *s*-поляризация), то при зеркальном отражении справедливо соотношение $[\mathbf{k} \times [\mathbf{k} \times \mathbf{E}_0]] = \pm k_0^2 \mathbf{E}_0$ для любых углов падения θ .

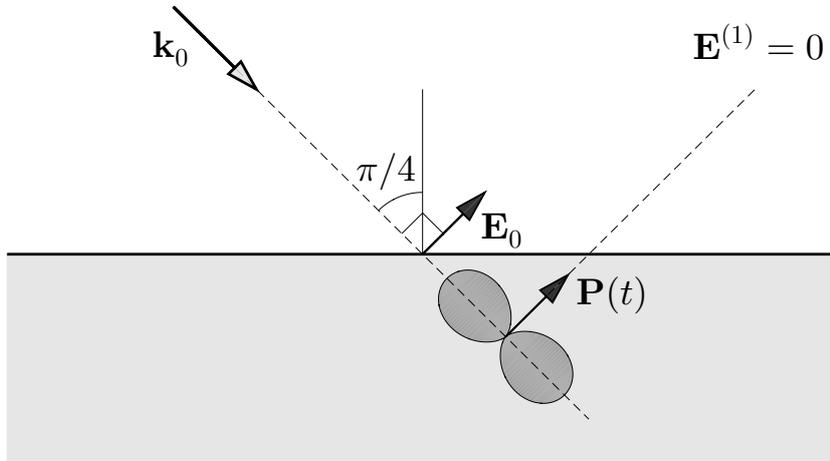


Рис. 1.2. Схематическое представление отсутствия отражения электромагнитной волны с *p*-поляризацией при угле падения $\pi/4$. Заштрихованная гантелеобразная область представляет диаграмму направленности излучения точечного диполя с дипольным моментом $\mathbf{P}(t)$, ориентированным вдоль вектора электрического поля \mathbf{E}_0 падающей волны

Если электрическая компонента падающей волны ориентирована в плоскости падения (*p*-поляризация), то при зеркальном отражении $[\mathbf{k} \times [\mathbf{k} \times \mathbf{E}_0]] = \pm k_0^2 \mathbf{E}_0 \cdot \cos 2\theta$. Следовательно, при $\theta = \pi/4$ (так называемый угол Брюстера) амплитуда отражённой волны $\mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega)$ становится равной нулю [1.1, §86]. Физическая причина существования угла Брюстера

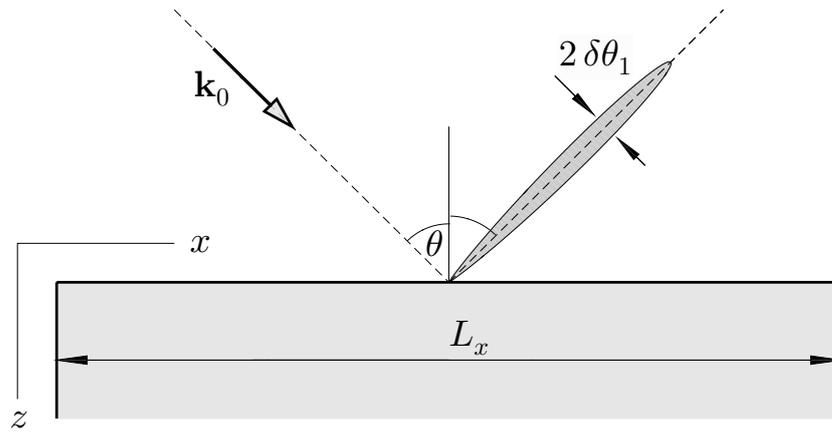


Рис. 1.3. Схематическое представление процесса зеркального отражения от электромагнитного излучения от идеальной плоской поверхности, а также индикатрисы рассеянного излучения от образца конечного размера с идеальной поверхностью, $\delta\theta_1$ – полуширина диаграммы направленности, определяемая соотношением (1.23)

связана с анизотропным излучением электрического диполя, который не излучает в направлении вдоль собственного дипольного момента [1.5, §67]. В самом деле, для p -поляризации и $\theta = \pi/4$ реализуется ситуация, когда электрическое поле падающей волны (а вместе с ним и вектор электрической поляризации) сонаправлены с волновым вектором рассеянной волны, и потому отражение отсутствует (рис. 1.2). При углах падения больших $\pi/4$ разница между коэффициентами отражения волн с различной поляризацией уменьшается и поляризационные эффекты можно не учитывать.

1.4 Приближение сплошной среды

Малость длины волны рентгеновского излучения позволяет получать картину дифракции от кристаллической решётки² (так называемые брэгговские резонансы) при условии, что абсолютная величина вектора рассеяния $|\mathbf{q}|$ окажется равной (или кратной) периоду обратной решётки. Для жёсткого рентгеновского излучения это условие выполняется при достаточно малых углах падения. С увеличением угла падения θ величина вектора q_z уменьшается. Поскольку при зеркальном отражении абсолютная величина вектора рассеяния, перпендикулярная отражающей поверхности, равна

$$|q_z| \equiv |k_z - k_{0,z}| = 2k_0 \cos \theta = \frac{4\pi}{\lambda} \cos \theta, \quad (1.16)$$

роль «эффективной» длины волны играет величина $\lambda/\cos \theta$ или $\lambda/\sin \varphi$, где $\varphi \equiv \pi/2 - \theta$ – угол скольжения. При малых углах скольжения ($\varphi \ll 1$)

² Особенности когерентного рассеяния волн на кристаллической структуре будут рассмотрены в Лекции 3, посвящённой рассеянию электронных волн на трёхмерных и двумерных периодических структурах.

«эффективная» длина волны $\lambda/\sin\varphi \simeq \lambda/\varphi$ может стать существенно больше постоянной решётки, и тогда основной вклад в рассеяние будут вносить крупномасштабные изменения восприимчивости, а не изменения электронной плотности на атомарных масштабах. В приближении «малоуглового» рассеяния ($\varphi \ll 1$) можно описывать рассеяние рентгеновского излучения в приближении сплошной среды и использовать формулу (1.14), понимая под восприимчивостью усреднённую макроскопическую величину.

В этом приближении рассмотрим отражение плоской монохроматической рентгеновской волны от однородного полупространства с идеальной плоской поверхностью

$$n_{\text{эл}}(z) = \begin{cases} 0 & \text{при } z < 0, \\ n_0 & \text{при } z \geq 0, \end{cases} \quad (1.17)$$

где плоскость $z = 0$ соответствует поверхности образца (рис. 1.3). Подставляя (1.17) в (1.14), находим

$$\mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = A_0(r)n_0 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iq_x x'} dx' \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iq_y y'} dy' \int_0^{\infty} e^{-iq_z z'} dz', \quad (1.18)$$

где

$$A_0(r) = \frac{e^2 k_0^2 E_0}{m_0 \omega^2} \cdot \frac{e^{ik_0 r}}{r} \quad (1.19)$$

есть амплитуда рассеянной волны в точке наблюдения. При записи соотношений (1.18)–(1.19) мы учли, что при больших углах падения (или малых углах скольжения) поляризационный множитель $[\mathbf{k} \times [\mathbf{k} \times \mathbf{E}_0]]$ можно заменить на $k_0^2 E_0$. При взятии интеграла по переменным x' и y' можно воспользоваться интегральным представлением дельта-функции (см. Приложение 3). При взятии интеграла по z' удобно формально ввести слабое затухание γ , а после взятия интеграла устремить это затухание к нулю, что позволяет получить оценку главного значения расходящегося интеграла

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} \int_0^{\infty} e^{-iq_z z' - \gamma z'} dz' = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{e^{-iq_z z' - \delta z'}}{(-ik_z - \gamma)} \Big|_0^{\infty} = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{1}{(iq_z + \gamma)} = \frac{1}{iq_z}. \quad (1.20)$$

Следовательно, амплитуда электрического поля для отражённой от полупространства волны равна

$$\mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = A_0(r)n_0 \frac{(2\pi)^2}{iq_z} \delta(q_x) \delta(q_y). \quad (1.21)$$

Таким образом, максимум амплитуды рассеянной волны соответствует нулевым значениям продольных (вдоль отражающей поверхности) компонент

вектора рассеяния: $q_x = 0$ и $q_y = 0$. Принимая во внимание сохранение модуля волнового вектора при рассеянии, заключаем, что рассеяние от полупространства существует только в зеркальном направлении: $k_x = k_{0,x}$ и $k_y = k_{0,y}$ (рис. 1.3).

Формула (1.21) справедлива, строго говоря, для зеркальной поверхности, которая не имеет границ в латеральном направлении. Если отражающая поверхность имеет конечную площадь $S = L_x \cdot L_y$ (здесь L_x и L_y есть латеральные размеры зеркала), то амплитуда отражённой волны будет определяться выражением (см. Приложение 3)

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) &= A_0(r)n_0 \int_{-L_x/2}^{L_x/2} e^{-iq_x x'} dx' \int_{-L_y/2}^{L_y/2} e^{-iq_y y'} dy' \int_0^{\infty} e^{-iq_z z'} dz' = \\ &= A_0(r) \cdot \frac{2 \sin(q_x L_x/2)}{q_x} \cdot \frac{2 \sin(q_y L_y/2)}{q_y} \frac{1}{iq_z}. \end{aligned}$$

Как известно, функции вида

$$\frac{\sin(q_x L_x/2)}{q_x} \quad \text{и} \quad \frac{\sin(q_y L_y/2)}{q_y}$$

при $L_x \rightarrow \infty$ и $L_y \rightarrow \infty$ представляют собой знакопеременные быстроосциллирующие функции (рис. 1.6а в Приложении 3). Полуширина главного «лепестка», расположенного при $q_x = 0$ и $q_y = 0$, определяется положением первого нуля функций $\sin(q_x L_x/2)$ и $\sin(q_y L_y/2)$

$$\delta q_x \simeq \frac{2\pi}{L_x} \quad \text{и} \quad \delta q_y \simeq \frac{2\pi}{L_y}. \quad (1.22)$$

Оценим угловую полуширину главного «лепестка» $\delta\theta_1$, характеризующего диаграмму направленности (индикатрису рассеяния) для зеркального отражения от образца конечных размеров (рис. 1.3). Очевидно, что если плоскость падения совпадает с плоскостью (y, z) , то для зеркального отражения под углом θ компоненты волнового вектора равны $k_x = k_0 \sin \theta$ и $k_z = k_0 \cos \theta$. Если продольная составляющая волнового вектора отражённой волны становится равной $k_x^* = k_0 \sin \theta \pm \delta q_x$, то перпендикулярная составляющая компонента волнового вектора вследствие закона сохранения энергии будет равна

$$\begin{aligned} k_z^* &= \sqrt{k_0^2 - k_x^2} = \sqrt{k_0^2 - (k_0 \sin \theta \pm \delta q_x)^2} \simeq \\ &\simeq k_0 \cos \theta \mp \text{tg } \theta \cdot \delta q_x \quad \text{при условии} \quad \sin \theta \cdot \delta q_x \ll k_0 \cos^2 \theta. \end{aligned}$$

Следовательно, отражённое излучение будет равно нулю при условии $\delta q_x = 2\pi/L_x$, тогда направления нулевой интенсивности определяются соотношениями

$$k_x^* = k_0 \sin \theta \pm \frac{2\pi}{L_x} \quad \text{и} \quad k_z^* \simeq k_0 \cos \theta \mp \text{tg } \theta \cdot \frac{2\pi}{L_x}.$$

Введем полуширину главного лепестка отражённого излучения $\delta\theta_1$, тогда линии нулевой интенсивности на плоскости (x, z) соответствуют углам отражения $\theta^* = \theta \pm \delta\theta_1$, где

$$\begin{aligned} \text{tg } \theta^* &= \frac{k_x^*}{k_z^*} = \frac{k_0 \sin \theta \pm 2\pi/L_x}{k_0 \cos \theta \mp \text{tg } \theta \cdot 2\pi/L_x} \simeq \\ &\simeq \frac{(k_0 \sin \theta \pm 2\pi/L_x)(k_0 \cos \theta \pm \text{tg } \theta \cdot 2\pi/L_x)}{k_0^2 \cos^2 \theta} \simeq \text{tg } \theta \pm \frac{2\pi/L_x}{k_0 \cos^3 \theta}. \end{aligned}$$

Принимая во внимание формулу разложения тангенса в ряд Тейлора

$$\text{tg } (\theta \pm \delta\theta_1) \simeq \text{tg } \theta \pm \frac{\delta\theta_1}{\cos^2 \theta},$$

получаем приближенное соотношение

$$\delta\theta_1 \simeq \frac{\lambda}{L_x} \frac{1}{\cos \theta} \quad \text{при условии} \quad \lambda \ll L_x \cos \theta. \quad (1.23)$$

Отметим, что $L_x \cos \theta$ есть эффективный размер образца (зеркала), видимый под углом θ к нормали.

Полученные выражения (1.22) и (1.23) описывают так называемую дифракционную расходимость волны при отражении от зеркала конечных размеров (рис. 1.3). Очевидно, что дифракционные искажения будут тем сильнее, чем меньше эффективный размер зеркала по отношению к длине волны рассеивающегося излучения и чем ближе угол падения к $\pi/2$ (или $\varphi \rightarrow 0$).

Можно показать (см. Приложение 4), что коэффициент отражения электромагнитной волны рентгеновского диапазона от идеальной плоской поверхности в малоугловом приближении ($\varphi \ll 1$) без учёта дифракционных искажений определяется соотношением

$$R = \left(\frac{\pi e^2 n_0}{m_0 \omega^2} \right)^2 \cdot \frac{1}{\cos^4 \theta} = \left(\frac{\pi e^2 n_0}{m_0 \omega^2} \right)^2 \cdot \frac{1}{\sin^4 \varphi}. \quad (1.24)$$

Зависимость коэффициента отражения от угла скольжения в приближении однократного малоуглового рассеяния соответствует кривой 1 на рис. 1.4.

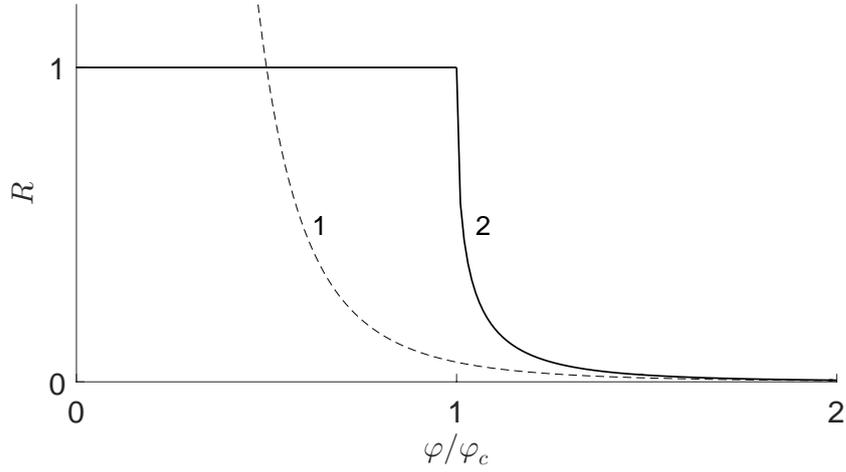


Рис. 1.4. Зависимость коэффициента отражения R от нормированного угла скольжения φ/φ_c , где $\varphi_c = \sqrt{4\pi|\chi_0|}$ – критический угол полного внешнего отражения. Кривая 1 описывается приближенной формулой (1.24), которая при малых углах скольжения принимает вид $R \simeq (2\varphi/\varphi_c)^{-4}$. Кривая 2 при $\varphi \geq \varphi_c$ описывается точной формулой (1.27), которая после нормировки принимает вид $R \simeq (\varphi/\varphi_c - \sqrt{(\varphi/\varphi_c)^2 - 1})^4$

1.5 Полное внешнее отражение

Полученное соотношение (1.24) для коэффициента отражения предсказывает расходимость при малых углах скольжения: $R \sim 1/\varphi^4$. Такая сингулярность свидетельствует о нарушении приближения однократного рассеяния, которое было использовано для описания процессов рассеяния от среды с диэлектрической проницаемостью меньшей единицы.

Для того чтобы пояснить физическую природу расходимости, рассмотрим отражение электромагнитной волны с s -поляризацией от плоской поверхности, расположенной при $z = 0$. Предположим, что плоскость падения совпадает с плоскостью $x - z$ (рис. 1.8). Запишем волновое уравнение для y -компоненты электрического поля в немагнитной среде с диэлектрической проницаемостью, зависящей от z -координаты

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) E_y + k_0^2 \varepsilon(z) E_y = 0. \quad (1.25)$$

Поскольку в силу симметрии задача (1.25) допускает разделение переменных и зависимость от продольной x -координаты должна иметь вид бегущей волны с волновым вектором $k_0 \sin \theta$, для амплитуды электрического поля получаем одномерное дифференциальное уравнение второго порядка с переменными коэффициентами

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} + k_0^2 (\varepsilon(z) - \sin^2 \theta) E_y = 0. \quad (1.26)$$

Поскольку диэлектрическая проницаемость веществ в рентгеновском диапазоне всегда меньше единицы, то должен существовать такой угол па-

дения, при котором выражение $\varepsilon(z) - \sin^2 \theta$ станет отрицательным. Как известно, уравнение вида $E_y'' - \kappa^2 E_y = 0$ описывает появление экспоненциально затухающих вглубь образца волн с нулевым потоком мощности внутри образца. Это означает, что в системе реализуется эффект полного внешнего отражения, следовательно, коэффициент отражения от полупространства для малых углов скольжения должен быть равен единице!

Задача об отражении электромагнитной волны от среды с произвольной проницаемостью ε может быть решена точно для любых углов [1.1, задача 2 к §86]. Коэффициент отражения по мощности от среды с плоской поверхностью и диэлектрической проницаемостью ε , близкой к единице ($1 - \varepsilon \ll 1$), для случая наклонного падения равен

$$R = \frac{\left(\varphi - \sqrt{\varphi^2 - (1 - \varepsilon)}\right)^4}{(1 - \varepsilon)^2}, \quad (1.27)$$

где φ – угол скольжения, который предполагается малым. Определим критический угол скольжения

$$\varphi_c \equiv \sqrt{1 - \varepsilon} = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n_0}{m_0 \omega^2}} \quad (1.28)$$

из условия обращения подкоренного выражения в формуле (1.27) в нуль. Легко видеть, что при $\varphi = \varphi_c$ реализуется режим полного внешнего отражения ($R = \varphi_c^4 / (1 - \varepsilon)^2 = 1$). В пределе $\varphi \gg \varphi_c$ можно получить выражение (кривая 2 на рис. 1.4)

$$R \simeq \frac{(1 - \varepsilon)^2}{16\varphi^4} \simeq \frac{1}{16} \left(\frac{4\pi e^2 n_0}{m_0 \omega^2}\right)^2 \frac{1}{\varphi^4},$$

которое совпадает с формулой (1.24), полученной в приближении однократного рассеяния, в пределе $\varphi \ll 1$.

1.6 Отражение рентгеновского излучения от шероховатой поверхности

Усложним задачу и рассмотрим отражение рентгеновского излучения от объёмного однородного образца с шероховатой поверхностью (рис. 1.5). Предположим, пространственное распределение электронной концентрации имеет следующий вид

$$n_{эл}(z) = \begin{cases} 0 & \text{при } z < \xi(x, y), \\ n_0 & \text{при } z \geq \xi(x, y), \end{cases} \quad (1.29)$$

где случайная функция $z = \xi(x, y)$ описывает шероховатую границу раздела между веществом и вакуумом. Будем считать границу раздела в среднем³ плоской: $\langle \xi(x, y) \rangle = 0$. Считая случайную поверхность статистически однородной, для корреляционной функции рассмотрим следующее выражение

$$\langle \xi(x, y) \xi(x', y') \rangle = \sigma^2 \exp \left(-\frac{(x - x')^2}{\ell^2} - \frac{(y - y')^2}{\ell^2} \right), \quad (1.30)$$

где параметр σ характеризует стандартное отклонение поверхности от среднего значения и типичную высоту неровности; ℓ есть средний латеральный размер шероховатостей (корреляционный радиус). Иными словами, неоднородности на расстояниях, превышающих ℓ , можно считать статистически независимыми. Отметим, что корреляционная функция (1.30) для совпадающих аргументов ($x = x'$ и $y = y'$) эквивалентна дисперсии случайной величины с нулевым средним значением: $\langle \xi^2(x, y) \rangle = \sigma^2$.

Подставляя (1.29) в соотношение (1.14), находим, что

$$\mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = A_0(r) \int_{-L_x/2}^{L_x/2} \int_{-L_y/2}^{L_y/2} e^{-iq_x x' - iq_y y'} dx' dy' \int_{\xi(x, y)}^{\infty} n_{\text{эл}}(z') e^{-iq_z z'} dz'.$$

Во внутреннем интеграле сделаем замену переменной интегрирования $z' \rightarrow z' - \xi(x, y)$ и получим

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = A_0(r) \int_{-L_x/2}^{L_x/2} \int_{-L_y/2}^{L_y/2} e^{-iq_x x' - iq_y y'} dx' dy' \times \\ \times \int_0^{\infty} n_{\text{эл}}(z' - \xi(x, y)) e^{-iq_z z'} e^{-iq_z \xi(x, y)} dz'. \end{aligned} \quad (1.31)$$

После подстановки модельного выражения (1.29) и интегрирования по переменной z' приводим соотношение (1.31) к виду

$$\mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{A_0(r) n_0}{iq_z} \int_{-L_x/2}^{L_x/2} \int_{-L_y/2}^{L_y/2} e^{-iq_x x' - iq_y y'} e^{-iq_z \xi(x, y)} dx' dy'. \quad (1.32)$$

Предположим, что амплитуда шероховатостей мала, а их характерный латеральный масштаб достаточно велик. Это позволяет считать, что

³ Угловые скобки означают либо усреднение по ансамблю реализаций случайных поверхностей, либо усреднение по площади зеркала.

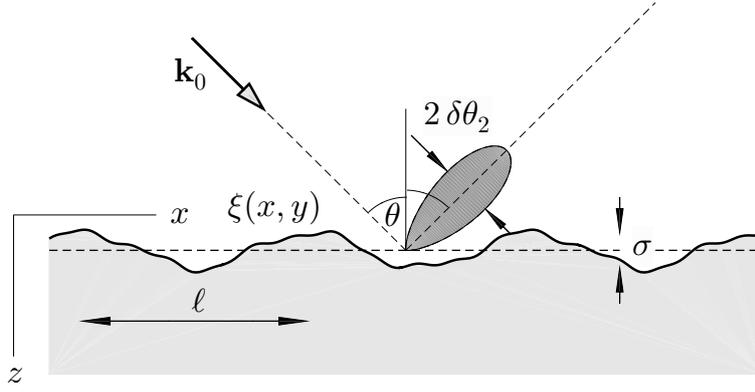


Рис. 1.5. Схематическое представление индикатрисы рассеянного излучения от шероховатой поверхности, $\delta\theta_2$ – полуширина диаграммы направленности при диффузном рассеянии, определяемая соотношением (1.39)

$|q_z \xi(x, y)| \ll 1$, и разложить экспоненту в подынтегральном выражении (1.32) в ряд Тейлора с точностью до квадратичных по ξ слагаемых

$$e^{-iq_z \xi(x, y)} \simeq 1 - iq_z \xi(x, y) - \frac{1}{2} q_z^2 \xi^2(x, y). \quad (1.33)$$

В этом случае электрическое поле отражённой волны можно записать в виде

$$\mathbf{E}^{(1)} = \frac{A_0(r)n_0}{iq_z} \int_{-L_x/2}^{L_x/2} \int_{-L_y/2}^{L_y/2} e^{-iq_x x' - iq_y y'} dx' dy' \times \\ \times \left(1 - iq_z \xi(x', y') - \frac{q_z^2 \xi^2(x', y')}{2} \right);$$

следовательно, *средняя интенсивность* рассеянного шероховатой поверхностью излучения будет определяться соотношением

$$\langle |\mathbf{E}^{(1)}|^2 \rangle = \frac{|A_0(r)|^2 n_0^2}{q_z^2} \int_{-L_x/2}^{L_x/2} \int_{-L_y/2}^{L_y/2} \int_{-L_x/2}^{L_x/2} \int_{-L_y/2}^{L_y/2} e^{-iq_x x' - iq_y y' + iq_x x'' + iq_y y''} \times \\ \left\{ 1 + q_z^2 \langle \xi(x', y') \xi(x'', y'') \rangle - \frac{q_z^2}{2} \langle \xi^2(x', y') \rangle - \frac{q_z^2}{2} \langle \xi^2(x'', y'') \rangle \right\} dx' dy' dx'' dy''.$$

Легко видеть, что средняя интенсивность рассеянного излучения имеет два основных вклада.

Компоненту, которая описывает почти зеркальное отражение электромагнитной волны от шероховатой поверхности, при $L_x \rightarrow \infty$ и $L_y \rightarrow \infty$ можно записать в следующем виде (см. Приложение 3)

$$\begin{aligned}
\langle |\mathbf{E}^{(1)}|^2 \rangle_{\text{зерк}} &= \frac{|A_0(r)|^2 n_0^2}{q_z^2} (1 - q_z^2 \sigma^2) \times \\
&\times \int_{-L_x/2}^{L_x/2} \int_{-L_y/2}^{L_y/2} e^{-iq_x(x'-x'')} dx' dx'' \cdot \int_{-L_x/2}^{L_x/2} \int_{-L_y/2}^{L_y/2} e^{-iq_y(y'-y'')} dy' dy'' = \\
&= \frac{|A_0(r)|^2 n_0^2}{q_z^2} (1 - q_z^2 \sigma^2) \cdot (2\pi)^2 L_x L_y \delta(q_x) \delta(q_y). \quad (1.34)
\end{aligned}$$

В рассматриваемом приближении слабой шероховатости коэффициент отражения от шероховатой поверхности в $(1 - q_z^2 \sigma^2)$ раз меньше коэффициента отражения от идеальной границы раздела. Можно показать, что при произвольной величине σ коэффициент отражения от шероховатой поверхности имеет вид $R = R_0 e^{-q_z^2 \sigma^2}$, где R_0 – коэффициент отражения от идеально гладкой поверхности. Доказательство этого утверждения основано на равенстве $\langle e^{\pm iq_z \xi(x,y)} \rangle = e^{-q_z^2 \sigma^2}$ для гауссовых шероховатостей (см., например, [1.6]), которое справедливо для произвольного соотношения между длиной волны и корреляционным радиусом шероховатостей.

Компоненту, которая описывает незеркальное (диффузное) рассеяние электромагнитной волны от шероховатой поверхностью, с учётом соотношения (1.30) можно представить в виде

$$\begin{aligned}
\langle |\mathbf{E}^{(1)}|^2 \rangle_{\text{дифф}} &= |A_0(r)|^2 n_0^2 \sigma^2 \int_{-L_x/2}^{L_x/2} \int_{-L_y/2}^{L_y/2} \int_{-L_x/2}^{L_x/2} \int_{-L_y/2}^{L_y/2} dx' dy' dx'' dy'' \times \\
&\times \exp \left(-iq_x(x' - x'') - iq_y(y' - y'') - \frac{(x' - x'')^2}{\ell^2} - \frac{(y' - y'')^2}{\ell^2} \right), \quad (1.35)
\end{aligned}$$

которое распадается на произведение двух однотипных интегралов вида

$$J = \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} dt' dt'' \exp \left(-iq(t' - t'') - \frac{(t' - t'')^2}{\ell^2} \right). \quad (1.36)$$

После введения разностной и суммарной переменных интегрирования $u = t' - t''$ и $v = (t' + t'')/2$ (см. Приложение 3) для интеграла (1.36) получаем

$$J = 2 \int_0^{L/2} dv \int_{-(L-2v)}^{(L-2v)} \exp \left(-iqu - \frac{u^2}{\ell^2} \right) du. \quad (1.37)$$

При $L \rightarrow \infty$ внутренний интеграл в выражении (1.37) сводится к преобразованию Фурье от гауссовой функции, поэтому

$$J \simeq 2 \int_0^{L/2} dv \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-iqu - \frac{u^2}{\ell^2}\right) du = \sqrt{\pi} \ell L e^{-q^2 \ell^2 / 4}.$$

Следовательно, диффузная компонента рассеянного излучения будет равна⁴

$$\langle |\mathbf{E}^{(1)}|^2 \rangle_{\text{дифф}} = |A_0(r)|^2 n_0^2 \sigma^2 \pi \ell^2 L_x L_y \exp\left(-\frac{(q_x^2 + q_y^2) \ell^2}{4}\right). \quad (1.38)$$

В силу быстрого убывания экспоненциального множителя в выражении (1.38), основной вклад в интеграл дает область $\sqrt{(x' - x'')^2 + (y' - y'')^2} \lesssim \ell$. В некотором смысле ситуация аналогична дифракции на зеркале с конечными латеральными размерами, которую мы уже обсуждали. В случае рассеяния на шероховатой поверхности в качестве размера зеркала L_x и L_y выступает корреляционный радиус неровностей ℓ . Принимая во внимание соотношение (1.23), заключаем, что полуширина индикатрисы рассеяния шероховатой поверхностью $\delta\theta_2$ должна определяться соотношением длины волны излучения и корреляционным радиусом:

$$\delta\theta_2 \sim \frac{\lambda}{\ell} \frac{1}{\cos\theta} \quad \text{при условии} \quad \lambda \ll \ell \cos\theta. \quad (1.39)$$

⁴ Отметим, что при $\ell \rightarrow \infty$ выражение (1.38) представляет собой произведение дельта-функций (см. Приложение 3)

$$\begin{aligned} \langle |\mathbf{E}^{(1)}|^2 \rangle_{\text{дифф}} &= |A_0(r)|^2 n_0^2 \sigma^2 \lim_{\ell \rightarrow \infty} \left\{ \pi \ell^2 L_x L_y \exp\left(-\frac{(q_x^2 + q_y^2) \ell^2}{4}\right) \right\} = \\ &= 4\pi^2 |A_0(r)|^2 n_0^2 \sigma^2 L_x L_y \lim_{\ell \rightarrow \infty} \left\{ \frac{\ell}{2\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{q_x^2 \ell^2}{4}\right) \right\} \cdot \lim_{\ell \rightarrow \infty} \left\{ \frac{\ell}{2\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{q_y^2 \ell^2}{4}\right) \right\} = \\ &= (2\pi)^2 |A_0(r)|^2 n_0^2 \sigma^2 L_x L_y \delta(q_x) \delta(q_y). \end{aligned}$$

Следовательно, полное отражение от почти плоской поверхности будет описываться соотношением

$$\begin{aligned} \langle |\mathbf{E}^{(1)}|^2 \rangle_{\text{зерк}} + \langle |\mathbf{E}^{(1)}|^2 \rangle_{\text{дифф}} &= |A_0(r)|^2 n_0^2 \frac{(1 - q_z^2 \sigma^2)}{q_z^2} \cdot (2\pi)^2 L_x L_y \delta(q_x) \delta(q_y) + \\ &+ (2\pi)^2 |A_0(r)|^2 n_0^2 \sigma^2 L_x L_y \delta(q_x) \delta(q_y) = \frac{|A_0(r)|^2 n_0^2}{q_z^2} \cdot (2\pi)^2 L_x L_y \delta(q_x) \delta(q_y) \end{aligned}$$

и соответствовать зеркальному отражению той же интенсивности, что и от идеальной отражающей поверхности.

Итак, мы показали, что диэлектрическая проницаемость всех веществ в рентгеновском диапазоне частот близка к единице, поэтому коэффициент отражения очень мал (за исключение предельно малых углов скольжения). Это обстоятельство является принципиальным и препятствует созданию компактных отражающих элементов в рентгеновском диапазоне. Возможный способ решения этой задачи будет рассмотрен в следующей лекции.

Список литературы

- 1.1 Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Теоретическая физика: Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. VIII. Электродинамика сплошных сред.* – 4-е изд., стереот. – М.: Физматлит. 2005. – 656 с.
- 1.2 Рязанов М. И. *Электродинамика конденсированного вещества.* – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 2004. – 303 с.
- 1.3 Барышева М. М., Пестов А. Е., Салащенко Н. Н., Торопов М. Н., Чхало Н. И. *Прецизионная изображающая многослойная оптика для мягкого рентгеновского и экстремального ультрафиолетового диапазонов // Успехи физических наук, т. 182, с. 727-747 (2012).*
- 1.4 Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Курс теоретической физики: Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. III. Квантовая механика (нерелятивистская теория).* – 6-е изд., испр. – М.: Физматлит, 2004. – 800 с.
- 1.5 Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Теоретическая физика: Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. II. Теория поля.* – 8-е изд. – М.: Физматлит, 2003. – 536 с.
- 1.6 Рытов С. М., Кравцов Ю. А., Татарский В. И. *Введение в статистическую радиофизику. Часть 2. Случайные поля.* – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1978. – 463 с.

Приложение 1

Функцией Грина уравнения Гельмгольца $\Delta U(\mathbf{r}) + k_0^2 U(\mathbf{r}) = 0$ называется сингулярное решение вспомогательного уравнения

$$\Delta G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + k_0^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (1.40)$$

где $\delta(\mathbf{r})$ – дельта-функция Дирака (см. Приложение 3). Аналитический вид решения уравнения (1.40) зависит от размерности задачи и знака параметра k_0^2 .

В трёхмерном случае и при условии $k_0^2 > 0$ решение уравнения (1.40) имеет вид распространяющихся сферических волн

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{e^{\pm ik_0 |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \quad (1.41)$$

Для математических преобразований в Лекциях 1 и 3 мы используем решение со знаком «+» в показателе экспоненты, поскольку именно такое решение соответствует сферическим волнам, убегаящим от источника.

В трёхмерном случае и при условии $k_0^2 < 0$ решение уравнения (1.40) имеет вид экспоненциально затухающих и нарастающих решений вида

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{e^{\pm \varkappa_0 |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \quad \text{где } \varkappa = \text{Im } k_0. \quad (1.42)$$

Такое решение со знаком «-» в показателе экспоненты будет использовано нами в Лекции 7 при анализе особенностей туннельной проводимости контакта, образованного поверхностью образца и иглой сканирующего туннельного микроскопа.

Приложение 2

Заметим, что вне образца, рассеивающего электромагнитное излучение, $n_{\text{эл}}(\mathbf{r}) = 0$ и потому подынтегральное выражение в формуле (1.13) равно нулю. Это позволяет нам формально перейти к интегрированию по бесконечно большому объёму, включающему в себя образец.

Введём вспомогательный вектор $\mathbf{F}(\mathbf{r}') = \text{rot} (n_{\text{эл}}(\mathbf{r}') \mathbf{E}_0 e^{ik_0 \mathbf{r}'})$, который в общем случае имеет три компоненты и обращается в нуль на поверхности бесконечно большого радиуса. Перепишем соотношение (1.13) в следующем виде

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) &= -\frac{e^2}{m_0 \omega^2} \frac{e^{ik_0 r}}{r} \iiint e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}'} \text{rot } \mathbf{F}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \\ &= -\frac{e^2}{m_0 \omega^2} \frac{e^{ik_0 r}}{r} \iiint e^{-ik_x x' - ik_y y' - ik_z z'} \left(\frac{\partial F_z}{\partial y'} - \frac{\partial F_y}{\partial z'} \right) \mathbf{e}_x d\mathbf{r}' - \\ &- \frac{e^2}{m_0 \omega^2} \frac{e^{ik_0 r}}{r} \iiint e^{-ik_x x' - ik_y y' - ik_z z'} \left(\frac{\partial F_x}{\partial z'} - \frac{\partial F_z}{\partial x'} \right) \mathbf{e}_y d\mathbf{r}' - \\ &- \frac{e^2}{m_0 \omega^2} \frac{e^{ik_0 r}}{r} \iiint e^{-ik_x x' - ik_y y' - ik_z z'} \left(\frac{\partial F_y}{\partial x'} - \frac{\partial F_x}{\partial y'} \right) \mathbf{e}_z d\mathbf{r}'. \end{aligned}$$

После интегрирования каждого слагаемого по частям с учётом того обсто-

тельности, что все поверхностные вклады обращаются в нуль, получим

$$\begin{aligned}\mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) &= \frac{e^2}{m_0\omega^2} \frac{e^{ik_0 r}}{r} \iiint e^{-ik_x x' - ik_y y' - ik_z z'} (-ik_y F_z + ik_z F_y) \mathbf{e}_x d\mathbf{r}' + \\ &+ \frac{e^2}{m_0\omega^2} \frac{e^{ik_0 r}}{r} \iiint e^{-ik_x x' - ik_y y' - ik_z z'} (-ik_z F_x + ik_x F_z) \mathbf{e}_y d\mathbf{r}' + \\ &+ \frac{e^2}{m_0\omega^2} \frac{e^{ik_0 r}}{r} \iiint e^{-ik_x x' - ik_y y' - ik_z z'} (-ik_x F_y + ik_y F_x) \mathbf{e}_z d\mathbf{r}'\end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned}\mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) &= -i \frac{e^2}{m_0\omega^2} \frac{e^{ik_0 r}}{r} \iiint e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \times \\ &\times \left\{ (k_y F_z - k_z F_y) \mathbf{e}_x + (k_z F_x - k_x F_z) \mathbf{e}_y + (k_x F_y - k_y F_x) \mathbf{e}_z \right\} = \\ &= -i \frac{e^2}{m_0\omega^2} \frac{e^{ik_0 r}}{r} \iiint e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}'} [\mathbf{k} \times \mathbf{F}] d\mathbf{r}'.\end{aligned}$$

Таким образом, интеграл от произведения плоской волны $e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ и ротора произвольной функции \mathbf{F} можно свести к интегралу от векторного произведения $[\mathbf{k} \times \mathbf{F}]$. Повторяя эту процедуру второй раз, можно получить, что

$$\begin{aligned}\mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) &= \frac{e^2}{m_0\omega^2} \frac{e^{ik_0 r}}{r} \iiint e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}'} \text{rot rot} \left(n_{\text{эл}}(\mathbf{r}') \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}_0 \mathbf{r}'} \right) d\mathbf{r}' = \\ &= \frac{e^2}{m_0\omega^2} \frac{e^{ik_0 r}}{r} [\mathbf{k} \times [\mathbf{k} \times \mathbf{E}_0]] \iiint n_{\text{эл}}(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}' + i\mathbf{k}_0 \mathbf{r}'} d\mathbf{r}'. \quad (1.43)\end{aligned}$$

Приложение 3

1. Дельта-функция (функция Дирака) $\delta(x)$ представляет собой обобщённую функцию, которая равна бесконечности для $x = 0$ и равна нулю для всех прочих значений x . Дельта-функция удовлетворяет условию нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1. \quad (1.44)$$

Из данного определения следует фильтрующее свойство дельта-функций в одномерных и многомерных задачах математической физики

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x - x_0) dx = f(x_0) \quad \text{и} \quad \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) d\mathbf{r} = 1. \quad (1.45)$$

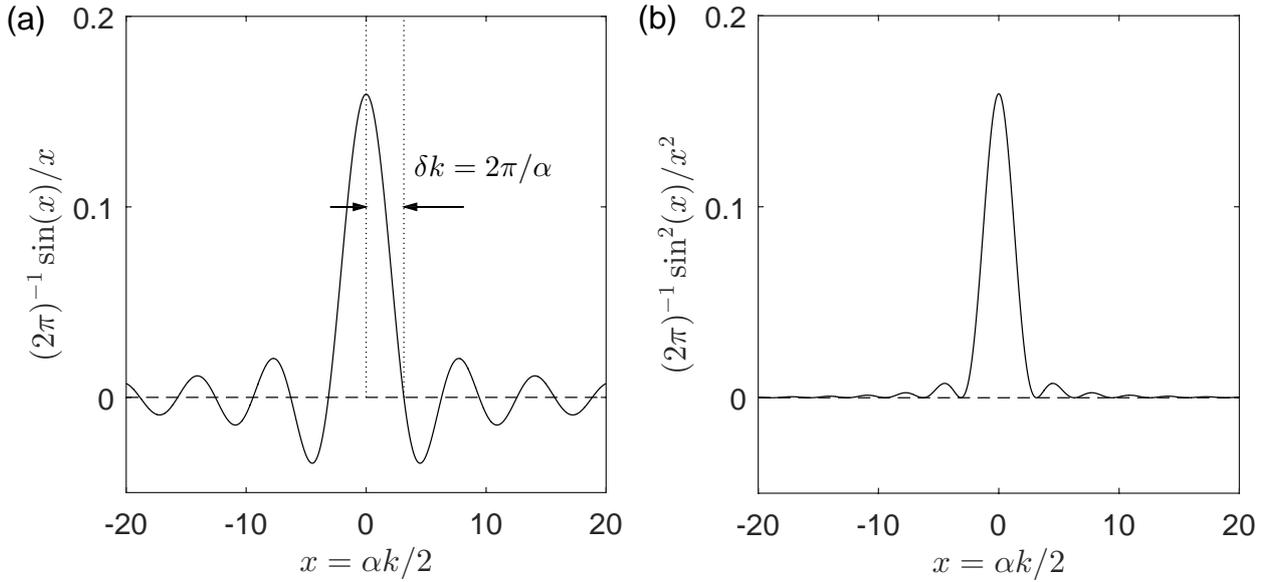


Рис. 1.6. Графики функций (1.48) и (1.49), сходящихся к дельта-функции при $\alpha \rightarrow \infty$

Основные свойства дельта-функций, вытекающих из определения (1.44)

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x) \quad \text{и} \quad \delta[f(x)] = \sum_n \frac{1}{|f'(x_n)|} \delta(x - x_n), \quad (1.46)$$

где x_n – корни уравнения $f(x) = 0$. Такое представление дельта-функции от сложного аргумента будет использовано в Лекции 7 при анализе особенностей квазичастичной интерференции.

2. Напомним интегральное представление дельта-функции

$$\delta(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\pm ikx} dx. \quad (1.47)$$

Следовательно, дельта-функцию можно рассматривать как слабый предел выражения

$$\delta(k) = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi} \int_{-\alpha/2}^{\alpha/2} e^{\pm i\alpha k} d\alpha = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{\alpha}{2\pi} \frac{\sin(k\alpha/2)}{(k\alpha/2)}, \quad (1.48)$$

а также как слабый предел следующих выражений:

$$\delta(k) = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{\alpha}{2\pi} \frac{\sin^2(\alpha k/2)}{(\alpha k/2)^2}, \quad (1.49)$$

$$\delta(k) = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} e^{-(\alpha k)^2}, \quad (1.50)$$

$$\delta(k) = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{\alpha}{2} \frac{1}{\text{ch}^2(\alpha k)}. \quad (1.51)$$

Легко показать, что предельные асимптотические выражения для дельта-функции (1.48)–(1.51) удовлетворяют условию нормировки (1.44) для произвольных значений параметра α . Выражения (1.49) и (1.50) используются в Лекции 1 при анализе отражения электромагнитных волн от плоских и шероховатых поверхностей для образцов с конечными латеральными размерами. Выражение (1.51) будет использоваться нами в Лекции 7 при анализе транспортных свойств туннельного перехода «игла – образец» при низких температурах.

3. Используя введённые выше соотношения для дельта-функций, упростим выражение

$$J \equiv \lim_{L \rightarrow \infty} \left| \int_{-L/2}^{L/2} e^{-ikx} dx \right|^2,$$

которое возникает при анализе интенсивности рассеянного излучения. С одной стороны, мы можем получить следующую цепочку равенств

$$\begin{aligned} J &= \lim_{L \rightarrow \infty} \int_{-L/2}^{L/2} e^{-ikx'} dx' \cdot \int_{-L/2}^{L/2} e^{ikx''} dx'' = \\ &= \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{2 \sin(kL/2)}{k} \cdot \frac{2 \sin(kL/2)}{k} = \lim_{L \rightarrow \infty} L^2 \frac{\sin^2(kL/2)}{(kL/2)^2}. \end{aligned} \quad (1.52)$$

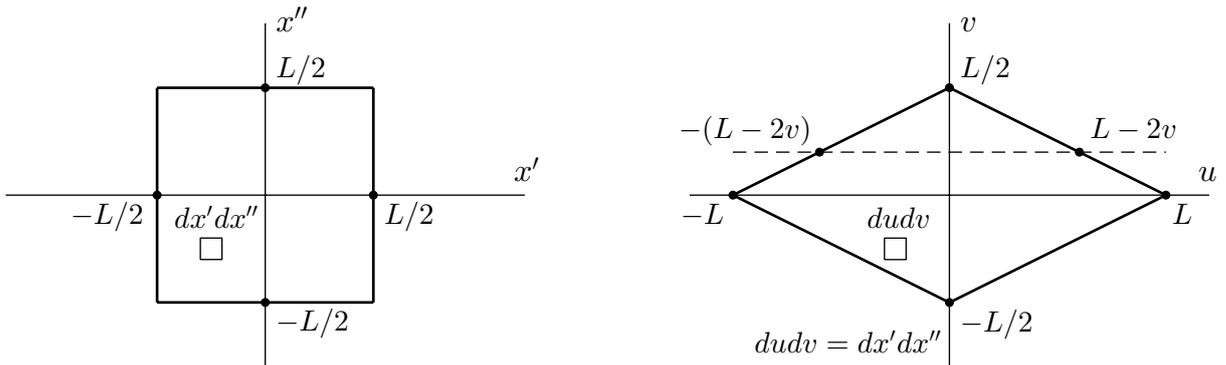


Рис. 1.7. Области интегрирования для выражения (1.53) в координатах $x' - x''$ и $u - v$

С другой стороны, мы можем свести задачу о вычислении J к задаче вычисления двойного интеграла

$$J = \lim_{L \rightarrow \infty} \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} e^{-ik(x' - x'')} dx' dx''. \quad (1.53)$$

Введём новые переменные $u = x' - x''$ и $v = (x' + x'')/2$ таким образом, чтобы якобиан преобразования был равен единице: $dx'dx'' = dudv$ (рис. 1.7). Перейдём от интегрирования по переменным x' и x'' к интегрированию по суммарной и разностной координатам u и v и получим повторный интеграл вида

$$J = \lim_{L \rightarrow \infty} \int_{-L/2}^{L/2} dv \int_{-(L-2|v|)}^{(L-2|v|)} e^{-iku} du.$$

Поскольку подынтегральная функция не зависит от v , мы можем ограничиться вычислением интеграла только для $v > 0$

$$\begin{aligned} J &= \lim_{L \rightarrow \infty} 2 \int_0^{L/2} dv \int_{-(L-2v)}^{(L-2v)} e^{-iku} du = \\ &= \lim_{L \rightarrow \infty} \left\{ \frac{2}{(-ik)} \int_0^{L/2} e^{-ik(L-2v)} dv - \frac{2}{(-ik)} \int_0^{L/2} e^{ik(L-2v)} dv \right\} = \\ &= \lim_{L \rightarrow \infty} \left\{ -\frac{1}{k^2} (e^{ikL} - 2 + e^{-ikL}) \right\} = \lim_{L \rightarrow \infty} L^2 \frac{\sin^2(kL/2)}{(kL/2)^2}. \end{aligned} \quad (1.54)$$

Таким образом, независимо от способа вычисления, мы получаем один и тот же ответ [сравните выражения (1.52) и (1.54)].

Сравнивая формулы (1.52) и (1.54) с выражением (1.49), заключаем, что

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \left| \int_{-L/2}^{L/2} e^{-ikx} dx \right|^2 \simeq 2\pi L \delta(k). \quad (1.55)$$

Приложение 4

Вычислим коэффициент отражения электромагнитной волны от идеальной плоской поверхности в малоугловом приближении. Как известно, поток энергии пропорционален квадрату модуля напряженности электрического поля бегущей волны. Для квадрата модуля амплитуды рассеянной волны в борновском приближении можно получить соотношение [см. формулу (1.55)]

$$|\mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega)|^2 = \left(\frac{e^2 n_0}{m_0 \omega^2} \right)^2 (k_0^2 E_0)^2 \frac{1}{r^2} \frac{(2\pi)^2}{q_z^2} L_x L_y \delta(q_x) \delta(q_y). \quad (1.56)$$

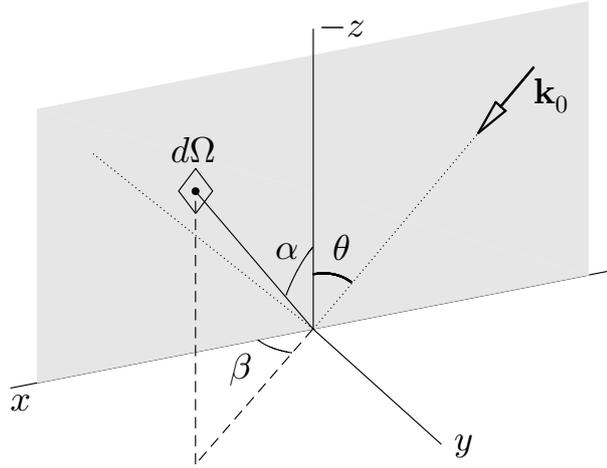


Рис. 1.8. Рассеяние волны в сферической системе координат: α – полярный угол, β – азимутальный угол, θ – угол падения. Плоскость падения совпадает с плоскостью $x - z$

Для определения потока мощности отражённого излучения нужно выражение (1.56) умножить на волновой вектор и проинтегрировать по элементам телесного угла $d\Omega = r^2 \sin \alpha d\alpha d\beta$. Здесь мы ввели нестандартные обозначения α и β для полярного и азимутального углов в сферической системе координат (рис. 1.8), для того чтобы отличать их от углов падения θ и скольжения φ . Поскольку поток падающей мощности также будет пропорционален волновому вектору в той же области пространства, площади зеркала $L_x L_y$ и косинусу угла падения, для коэффициента отражения по мощности получаем

$$R = 4\pi^2 \left(\frac{e^2 n_0}{m_0 \omega^2} \right)^2 k_0^4 \frac{1}{\cos \theta} \iint \frac{1}{r^2} \frac{1}{q_z^2} \delta(q_x) \delta(q_y) r^2 \sin \alpha d\alpha d\beta.$$

Выразим компоненты векторов рассеяния через углы в сферической системе координат (рис. 1.8):

$$q_x = k_0 \sin \alpha \cos \beta - k_0 \sin \theta, \quad q_y = k_0 \sin \alpha \sin \beta \quad \text{и} \quad q_z = -k_0 \cos \alpha - k_0 \cos \theta.$$

Воспользуемся свойствами дельта-функций $\delta(-x) = \delta(x)$ и $\delta(kx) = \delta(x)/|k|$ и для зеркального отражения получим:

$$\begin{aligned} \delta(q_y) &= \delta(k_0 \sin \alpha \sin \beta) = \frac{1}{k_0 \sin \alpha} \delta(\sin \beta) = \frac{1}{k_0 \sin \alpha} \delta(\beta), \\ \delta(q_x) &= \delta(k_0 \sin \alpha \cos \beta - k_0 \sin \theta) = \frac{1}{k_0} \delta(\sin \alpha \cos \beta - \sin \theta) = \\ &= \frac{1}{k_0} \delta\left(2 \sin\left(\frac{\alpha - \theta}{2}\right) \cos\left(\frac{\alpha + \theta}{2}\right)\right) = \frac{1}{k_0 \cos \theta} \delta(\alpha - \theta). \end{aligned}$$

Следовательно, выражение (1.57) может быть записано в виде

$$R = 4\pi^2 \left(\frac{e^2 n_0}{m_0 \omega^2} \right)^2 k_0^4 \frac{1}{\cos \theta} \iint \frac{\sin \alpha d\alpha d\beta}{(\cos \theta + \cos \alpha)^2} \frac{\delta(\alpha - \theta)}{k_0 \cos \theta} \frac{\delta(\beta)}{k_0 \sin \alpha} =$$

$$4\pi^2 \left(\frac{e^2 n_0}{m_0 \omega^2} \right)^2 \frac{1}{\cos^2 \theta} \iint \frac{d\alpha d\beta}{(\cos \theta + \cos \alpha)^2} \delta(\alpha - \theta) \delta(\beta).$$

После интегрирования по α и β получаем коэффициент отражения в маломугловом приближении ($\theta \rightarrow \pi/2$ или $\varphi \rightarrow 0$)

$$R = \left(\frac{e^2 n_0}{m_0 \omega^2} \right)^2 \frac{\pi^2}{\cos^4 \theta} = \left(\frac{e^2 n_0}{m_0 \omega^2} \right)^2 \frac{\pi^2}{\sin^4 \varphi}. \quad (1.58)$$

Лекция 2. Отражение рентгеновского излучения от многослойных структур

Многослойные рентгеновские зеркала: приближение однократного рассеяния. Приближение медленно меняющихся амплитуд. Эффект Бормана и метод стоячих рентгеновских волн. Отражение рентгеновского излучения от многослойных структур с шероховатыми границами раздела.

Как отмечалось в Лекции 1, единственная возможность получения больших коэффициентов отражения электромагнитных волн рентгеновского диапазона от поверхности твёрдого тела основана на применении эффекта полного внешнего отражения. Однако, при этом угол скольжения падающей волны очень мал, что создает трудности при разработке сложных и компактных многозеркальных систем, используемых в рентгеновских литографах, микроскопах и телескопах (см., например, [2.1–2.2]). Многослойные интерференционные зеркала (сверхрешётки), принцип работы которых мы рассмотрим в этой лекции, позволяют обойти эти ограничения. Особенности рассеяния волн на кристаллической структуре будут рассмотрены в Лекции 3.

2.1 Многослойные рентгеновские зеркала: приближение однократного рассеяния

Рассмотрим отражение рентгеновского излучения от периодической структуры в рамках приближения однократного рассеяния. Профиль электронной плотности запишем в простейшем виде

$$n_{\text{эл}}(z) = \begin{cases} 0 & \text{при } |z| > L_z/2; \\ n_0 + \Delta n_1 \cos Kz & \text{при } |z| < L_z/2. \end{cases} \quad (2.1)$$

Соотношение (2.1) приближенно описывает распределение электронной плотности в многослойной структуре общей толщиной L_z , которая состоит из чередующихся слоёв лёгких и тяжёлых элементов с локальными электронными концентрациями $n_0 - \Delta n_1$ и $n_0 + \Delta n_1$, соответственно, и периодом $d = 2\pi/K$, где K – волновое число пространственной модуляции многослойной структуры (рис. 2.1). Подставляя (2.1) в (1.14) и считая, что отражающая поверхность неограничена в латеральной плоскости, находим амплитуду электрического поля рассеянной волны в борновском приближении

$$\mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = A_0(r) \int_{-L_x/2}^{L_x/2} e^{-iq_x x'} dx' \int_{-L_y/2}^{L_y/2} e^{-iq_y y'} dy' \int_{-L_z/2}^{L_z/2} n_{\text{эл}}(z') e^{-iq_z z'} dz',$$

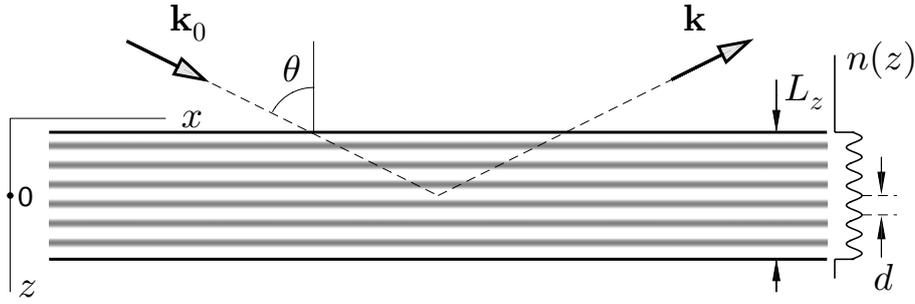


Рис. 2.1. К постановке задачи рассеяния электромагнитных волн на многослойной структуре с гармонической модуляцией электронной плотности по толщине, L_z – толщина многослойной структуры, d – период

где параметр $A_0(r)$ определён соотношением (1.19). В пределе $L_x \rightarrow \infty$ и $L_y \rightarrow \infty$ имеем

$$\mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = A_0(r)(2\pi)^2 \delta(q_x) \delta(q_y) \int_{-L_z/2}^{L_z/2} n_{эл}(z') e^{-iq_z z'} dz'. \quad (2.2)$$

Вычислим интеграл в выражении (2.2), который представляет собой фурье-образ от электронной плотности, и получим

$$E^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = A_0(r)(2\pi)^2 \delta(q_x) \delta(q_y) \left\{ \frac{2n_0}{q_z} \sin \frac{q_z L_z}{2} + \frac{\Delta n_1}{(q_z - K)} \sin \frac{(q_z - K)L_z}{2} + \frac{\Delta n_1}{(q_z + K)} \sin \frac{(q_z + K)L_z}{2} \right\}. \quad (2.3)$$

Первое слагаемое в формуле (2.3) соответствует зеркальному отражению от однородной среды со средней электронной плотностью n_0 . Второе и третье слагаемые, пропорциональные амплитуде модуляции электронной плотности n_1 , имеют резонансный характер. Легко видеть, что второе слагаемое, которое достигает максимума при условии $q_z \simeq K$, описывает отражение волны, падающей из $z = +\infty$, от многослойной структуры. Третье слагаемое максимально при условии $q_z \simeq -K$ и описывает отражение волны, падающей из $z = -\infty$ (рис. 2.1).

Принимая во внимание, что вектор рассеяния равен $|q_z| = 2k_0 \cos \theta$ [см. формулу (1.16)], запишем условие резонансного рассеяния в виде $2k_0 \cos \theta = K$ или

$$2d \cos \theta = \lambda, \quad (2.4)$$

которое представляет собой условие дифракции Брэгга-Вульфа на одномерной решётке.

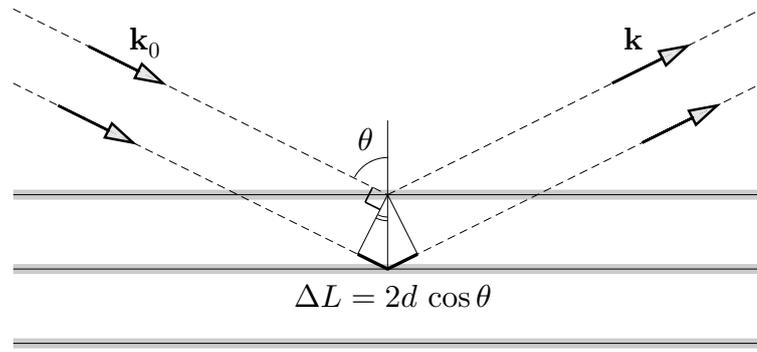


Рис. 2.2. К выводу условия дифракции Брэгга $2d \cos \theta = m\lambda$ для системы предельно тонких зеркально отражающих плоскостей, где d – период сверхрешётки, λ – длина волны, θ – угол падения, $\Delta L = 2d \cos \theta$ – оптическая разность хода лучей, отражённых от двух соседних плоскостей (показана толстой линией чёрного цвета), m – целочисленный индекс

Заметим, что более реалистичной моделью является периодическая функция с комбинацией различных пространственных гармоник⁵

$$n_{\text{эл}}(z) = n_0 + \sum_m \Delta n_m \cos Kmz \quad \text{при} \quad |z| < L_z/2, \quad (2.5)$$

где Δn_m – амплитуда m -й гармоники пространственной модуляции электронной плотности, m – целочисленный индекс.

В силу линейности задачи рассеяния можно рассмотреть отражение волны от каждой гармоники электронной плотности в отдельности, а потом сложить результаты. Очевидно, что амплитуду поля рассеянной волны, связанной с отражением от m -й гармоники электронной плотности, можно получить из соотношения (2.3) после замены $\Delta n_1 \rightarrow \Delta n_m$ и $K \rightarrow Km$. Это приводит нас к условию дифракции Брэгга-Вульфа m -го порядка

$$2d \cos \theta_m = m\lambda, \quad \text{где} \quad m = 1, 2, \dots \quad (2.6)$$

Пример графического решения уравнения представлен на рис. 2.3а.

Условие дифракции Брэгга-Вульфа легко получить из простых геометрических соображений (рис. 2.2), рассматривая оптическую разность хода двух лучей $\Delta L = 2d \cos \theta$, отражённых параллельными плоскостями, и приравнивая её целому числу длин волн $m\lambda$ для получения конструктивной интерференции. Используя угол скольжения $\varphi = \pi/2 - \theta$, запишем соотношение (2.6) в виде

$$2d \sin \varphi_m = m\lambda, \quad \text{где} \quad m = 1, 2, \dots \quad (2.7)$$

⁵ Распределение (2.5) за счёт выбора коэффициентов разложения Δn_m позволяет описать распределение электронной плотности внутри многослойной структуры с переходными областями меньшей ширины, чем распределение (2.1).

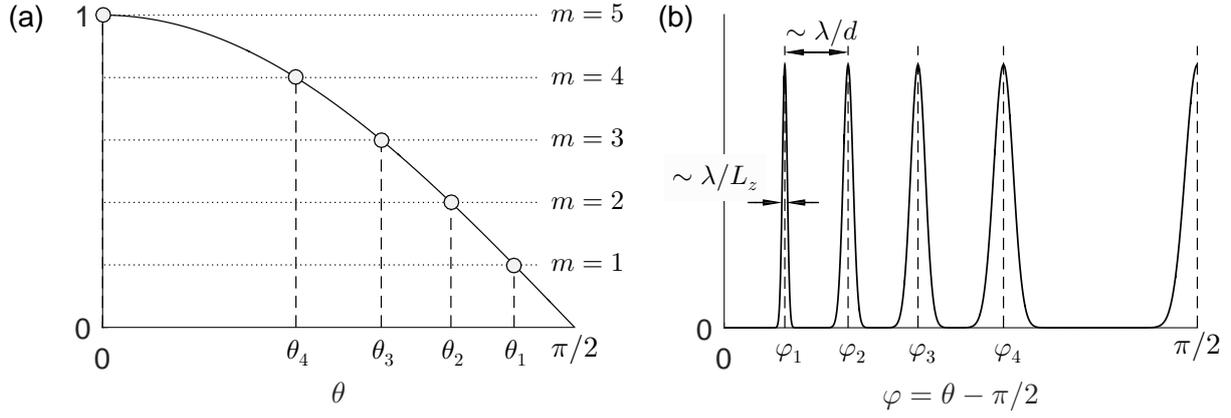


Рис. 2.3. (а) Пример графического решения уравнения (2.6), горизонтальные пунктирные линии соответствуют величинам $m\lambda/2d$ (построение выполнено для параметра $\lambda/d = 0.4$). (б) Схематическое представление зависимости интенсивности рассеянного излучения от угла скольжения φ , которая может быть получена при измерениях под углом зеркального отражения

При условии $\lambda/d \ll 1$ можно считать $\sin \varphi_m \simeq \varphi_m$. В этом приближении легко оценить угловое расстояние между соседними брэгговскими пиками

$$\varphi_{m+1} - \varphi_m = \frac{\lambda}{2d}.$$

Поскольку период многослойной структуры, как правило, существенно больше межатомного расстояния, то условие «сверхрешётчатого» резонанса реализуется при углах скольжения много меньших резонансных углов, соответствующих дифракции от кристаллических плоскостей (рис. 2.3б). Это позволяет использовать приближение сплошной среды для анализа рассеяния многослойными структурами.

Обсудим зависимости параметров рассеянной волны от толщины идеальной многослойной структуры. Согласно соотношению (2.3) для рассматриваемой задачи рассеяния (рис. 2.1) амплитуда резонансного слагаемого определяется множителем

$$a(q_z) = \frac{\Delta n_m}{(q_z + Km)} \sin \frac{(q_z + Km)L_z}{2}. \quad (2.8)$$

Отметим, что $a(q_z) = n_m L_z/2$ при выполнении условия точного резонанса $q_z = -Km$, следовательно, при увеличении толщины многослойной структуры амплитуда электрического поля будет возрастать пропорционально числу слоёв $N = L_z/d$. Коэффициент отражения от многослойной структуры, который определяется квадратом модуля поля, увеличивается в N^2 раз по сравнению с коэффициентом отражения от одиночной плёнки, что непосредственно связано с конструктивной интерференцией волн, отражённых разными слоями.

Не представляет труда оценить характерную полуширину $\Delta\theta$ брэгговских дифракционных пиков. Пусть $\theta = \theta_m + \Delta\theta$ – угол отражения, а θ_m – величина m -го брэгговского угла, определяемая соотношением (2.6). Поскольку вблизи резонанса $q_z = -2k_0 \cos \theta = -(4\pi/\lambda) \cos(\theta_m + \Delta\theta)$ и $K = 2\pi/d$, то

$$\begin{aligned} a(q_z) &= \frac{\Delta n_m}{(q_z + Km)} \sin \left(\frac{q_z L_z}{2} + \frac{Km L_z}{2} \right) \simeq \\ &\simeq \frac{\Delta n_m}{(q_z + Km)} \sin \left(-\frac{2\pi L_z}{\lambda} \cos \theta_m + \frac{2\pi L_z}{\lambda} \sin \theta_m \cdot \Delta\theta + \frac{\pi m L_z}{d} \right) \simeq \\ &\simeq \frac{\Delta n_m}{(q_z + Km)} \sin \left(\frac{2\pi L_z}{\lambda} \sin \theta_m \cdot \Delta\theta \right). \end{aligned}$$

Первое существенное уменьшение амплитуды $A(q_z)$ до нуля произойдет при такой величине $\Delta\theta$, при которой аргумент синуса будет равен π , поэтому

$$\Delta\theta \simeq \frac{\lambda}{2L_z} \frac{1}{\sin \theta_m}. \quad (2.9)$$

Отметим, что ширина резонансного брэгговского пика ($\sim \lambda/L_z$) как правило много меньше углового расстояния между соседними брэгговскими пиками, соответствующими различным гармоникам ($\sim \lambda/d$) (см. рис. 2.3b). Следовательно, при условии $L_z \gg d$ для описания первого дифракционного пика можно пользоваться гармоническим приближением (2.1).

Полученное в приближении однократного рассеяния выражение (2.8) предсказывает возрастание амплитуды электрического поля рассеянной волны до бесконечности при $L_z \rightarrow \infty$, что противоречит здравому смыслу. Очевидно, что вблизи брэгговского резонанса коэффициент отражения от многослойной структуры возрастает и его уже нельзя считать малым, что приводит к нарушению приближения однократного рассеяния. Физическая причина расходимости заключается в пренебрежении затуханием падающей электромагнитной волны по мере её проникновения в многослойную структуру. Мы покажем в следующем разделе, что такое затухание не связано с поглощением электромагнитной волны, а обусловлено исключительно отражением от внутренних границ раздела слоёв в многослойной структуре.

2.2 Приближение медленно меняющихся амплитуд

Рассмотрим волновое уравнение, которое для плоскостойкой среды и s -поляризации падающего излучения имеет вид (1.26)

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} + k_0^2 \left(\varepsilon(z) - \sin^2 \theta \right) E_y = 0. \quad (2.10)$$

Рассмотренное нами гармоническое приближение (2.1) для изменения локальной электронной концентрации соответствует периодическому распределению диэлектрической проницаемости вида

$$\varepsilon(z) = 1 - \frac{4\pi e^2 n_{\text{эл}}(z)}{m_0 \omega^2} = \varepsilon_0 + 2\varepsilon_1 \cos Kz, \quad (2.11)$$

где $\varepsilon_0 = 1 - 4\pi e^2 n_0 / (m_0 \omega^2)$ и $\varepsilon_1 = -4\pi e^2 \Delta n_1 / (m_0 \omega^2)$. Далее для определённости будем считать $\varepsilon_1 > 0$.

Волновое уравнение (2.10) представляет собой уравнение Матвея, описывающее параметрический резонанс, поэтому неудивительно, что наша попытка описать этот резонанс в рамках теории возмущений привела к расходимости [см. выражение (1.24)]. Эффективным методом решения уравнения (2.10) является метод укороченных уравнений, впервые использованный для описания рентгеновских зеркал в работе [2.3]. Будем искать решение уравнения (2.10) в виде двух встречных неоднородных плоских волн

$$E_y(z) = E_1(z) e^{iKz/2} + E_2(z) e^{-iKz/2}, \quad (2.12)$$

предполагая, что комплексные амплитуды $E_1(z)$ и $E_2(z)$ являются медленными функциями координаты. Подставим (2.11) и (2.12) в волновое уравнение (2.10) и после перегруппировки слагаемых получим

$$\begin{aligned} & e^{iKz/2} \left\{ iK \frac{dE_1}{dz} + k_0^2 (\varepsilon_0 - \sin^2 \theta) E_1(z) + k_0^2 \varepsilon_1 E_2(z) - \frac{K^2}{4} E_1(z) \right\} + \\ & e^{-iKz/2} \left\{ -iK \frac{dE_2}{dz} + k_0^2 (\varepsilon_0 - \sin^2 \theta) E_2(z) + k_0^2 \varepsilon_1 E_1(z) - \frac{K^2}{4} E_2(z) \right\} + \\ & + k_0^2 \varepsilon_1 e^{3iKz/2} E_1(z) + k_0^2 \varepsilon_1 e^{-3iKz/2} E_2(z) = 0. \quad (2.13) \end{aligned}$$

При выводе соотношения (2.13) мы пренебрегли вторыми производными амплитуд $d^2 E_1 / dz^2$ и $d^2 E_2 / dz^2$ вследствие ожидаемой медленности их пространственных изменений.

Введём параметр

$$\delta \equiv k_0^2 (\varepsilon_0 - \sin^2 \theta) - \frac{K^2}{4}, \quad (2.14)$$

который характеризует отклонение параметров системы от условий точного брэгговского резонанса («расстройка»). В самом деле, при выполнении условия $2d \cos \theta_1 = \lambda$, характеризующего резонансное рассеяние на периодической структуре, параметр δ равен нулю. Можно показать, что для

углов вблизи первого брэгговского резонанса $\theta = \theta_1 + \Delta\theta$ справедливо соотношение⁶

$$\delta \simeq -\frac{4\pi^2}{\lambda d} \sin \theta_1 \cdot \Delta\theta. \quad (2.15)$$

После последовательного умножения выражения (2.13) на $e^{\pm iKz/2}$ и интегрирования по периоду структуры можно исключить быстроосциллирующие слагаемые и перейти к системе так называемых укороченных уравнений для амплитуд встречных волн

$$iK \frac{dE_1}{dz} + \delta \cdot E_1(z) + k_0^2 \varepsilon_1 E_2(z) = 0, \quad (2.16a)$$

$$-iK \frac{dE_2}{dz} + \delta \cdot E_2(z) + k_0^2 \varepsilon_1 E_1(z) = 0. \quad (2.16b)$$

Дифференциальные уравнения первого порядка (2.16) описывают перераспределение энергии между проходящей и отражённой волнами, интенсивность которого пропорциональна амплитуде модуляции диэлектрической проницаемости. Рассмотренное нами выше приближение однократного рассеяния соответствует пренебрежению влиянием отражённой волны на проходящую волну, которое описывается последним слагаемым в уравнении (2.16a).

Будем искать решение укороченных уравнений (2.16) в следующем виде

$$E_1(z) = A_1 e^{i\gamma z} \quad \text{и} \quad E_2(z) = A_2 e^{i\gamma z}, \quad (2.17)$$

где $\gamma > 0$ – декремент затухания электромагнитной волны внутри многослойной структуры. Подставляя предполагаемый вид решения (2.17) в уравнения (2.16), получаем систему уравнений для определения декремента затухания γ и соотношения между амплитудами A_1 и A_2

$$(\delta - K\gamma) A_1 + k_0^2 \varepsilon_1 A_2 = 0, \quad (2.18a)$$

$$k_0^2 \varepsilon_1 A_1 + (\delta + K\gamma) A_2 = 0. \quad (2.18b)$$

⁶ Для веществ в рентгеновском диапазоне $\varepsilon_0 \simeq 1$, поэтому

$$\delta = k_0^2 (1 - \sin^2 \theta) - \frac{K^2}{4} = k_0^2 \cos^2 \theta - \frac{K^2}{4} = \left(\frac{\pi}{\lambda d} \right)^2 (2d \cos \theta + \lambda)(2d \cos \theta - \lambda).$$

Следовательно, параметр δ равен нулю при условии точного брэгговского резонанса $2d \cos \theta_1 = \lambda$. Если условие резонанса выполнено неточно и $\theta = \theta_1 + \Delta\theta$, то $2d \cos \theta \simeq 2d \cos \theta_1 - 2d \sin \theta_1 \cdot \Delta\theta$, поэтому $2d \cos \theta + \lambda \simeq 2\lambda$ и $2d \cos \theta - \lambda \simeq -2d \sin \theta_1 \cdot \Delta\theta$. Отсюда следует, что

$$\delta = \left(\frac{\pi}{\lambda d} \right)^2 (2d \cos \theta + \lambda)(2d \cos \theta - \lambda) \simeq -\frac{\pi^2}{\lambda^2 d^2} \cdot 2\lambda \cdot 2d \sin \theta_1 \cdot \Delta\theta \simeq -\frac{4\pi^2}{\lambda d} \sin \theta_1 \cdot \Delta\theta.$$

Нетривиальные решения однородной системы линейных уравнений (2.18a) существуют при условии равенства нулю детерминанта соответствующей матрицы, откуда следует

$$\gamma^2 = \frac{\delta^2 - (k_0^2 \varepsilon_1)^2}{K^2}. \quad (2.19)$$

Очевидно, что если $|\delta| > k_0^2 \varepsilon_1$, то $\gamma^2 > 0$ и в многослойной структуре могут распространяться бегущие волны, переносящие энергию от поверхности многослойной структуры к подложке (рис. 2.4). Это будет соответствовать резкому падению коэффициента отражения при существенном отклонении от условий брэгговского резонанса (рис. 2.5).

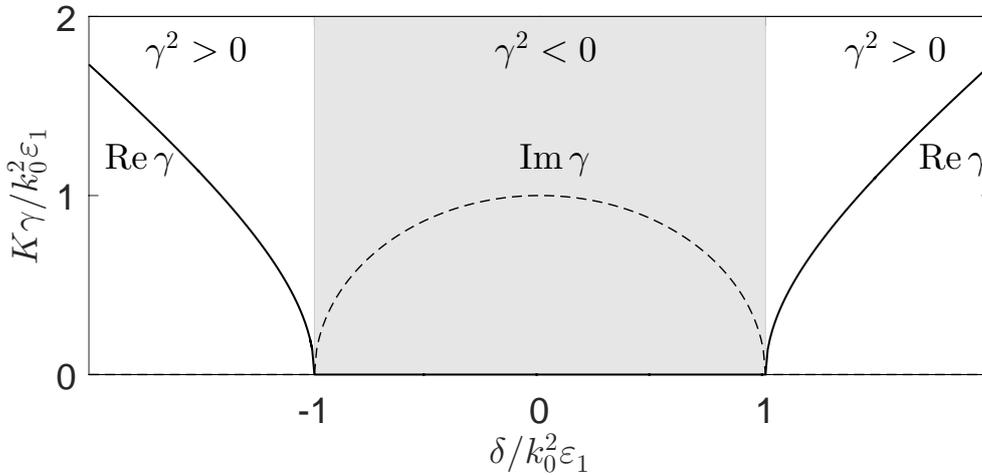


Рис. 2.4. Зависимость действительной и мнимой частей γ в зависимости от нормированной расстройки $\delta/(k_0^2 \varepsilon_1)$

В противоположном случае $|\delta| < k_0^2 \varepsilon_1$ решениями дисперсионного уравнения (2.19) являются мнимые величины: $\gamma = i\gamma^*$, где

$$\gamma^* = \frac{k_0^2 \varepsilon_1}{K} \sqrt{1 - \frac{\delta^2}{k_0^4 \varepsilon_1^2}}. \quad (2.20)$$

Следовательно, вблизи брэгговского резонанса (при условии $|\delta| < k_0^2 \varepsilon_1$) в многослойной структуре могут существовать лишь экспоненциально нарастающие и затухающие решения с мнимым волновым вектором (рис. 2.4), что будет соответствовать режиму почти полного отражения электромагнитной волны от многослойной структуры (рис. 2.5). Параметр $L_{\text{экс}} \equiv 1/\gamma^*$ называется длиной экстинкции и описывает характерный масштаб локализации неоднородных волн вблизи поверхности. Еще раз отметим, что поглощение в данной задаче не рассматривается и полученное затухание падающей волны обусловлено отражением от внутренних границ раздела. Масштаб изменения амплитуд встречных волн при выполнении условия точного брэгговского резонанса (при $\delta = 0$) $L_{\text{экс}} = K/(k_0^2 \varepsilon_1) = \lambda^2/(2\pi d \varepsilon_1)$

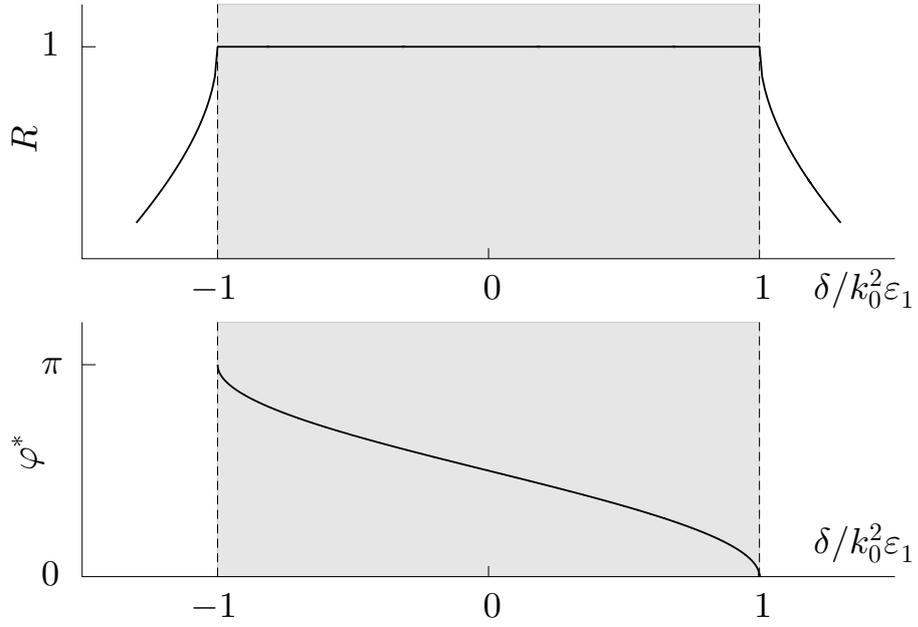


Рис. 2.5. Схематическое представление зависимости коэффициента отражения R и фазового сдвига φ^* от нормированной расстройки $\delta/k_0^2\varepsilon_1$ в пределах брэгговского резонанса [см. соотношение (2.22)]

может быть много больше периода структуры d и длины волны λ , поскольку амплитуда первой фурье-гармоники диэлектрической проницаемости ε_1 в рентгеновском диапазоне много меньше единицы. Следовательно, наше предположение о медленности изменения амплитуд встречных волн оправданно. Таким образом, метод укороченных уравнений позволяет избавиться от расходимости при выполнении резонансного брэгговского условия. В отсутствие поглощения коэффициент отражения от многослойной структуры должен стремиться к единице, если толщина структуры существенно превосходит длину экстинкции, следовательно, приближение однократного рассеяния справедливо для многослойных структур в пределе малой толщины ($L_z \ll L_{\text{экс}}$).

2.3 Эффект Бормана и метод стоячих рентгеновских волн

Обсудим вопрос о распределении электрического поля внутри многослойной структуры для случая малой отстройки от брэгговского резонанса ($|\delta| < k_0^2\varepsilon_1$). Будем предполагать, что толщина сверхрешётки существенно превышает длину экстинкции: $L_z \gg \lambda^2/(2\pi d\varepsilon_1)$. Это допущение позволяет нам рассматривать только затухающие при $z \rightarrow \infty$ решения вида

$$E_1(z) = A_1 e^{-\gamma^* z} \quad \text{и} \quad E_2(z) = A_2 e^{-\gamma^* z} \quad (2.21)$$

и пренебречь волнами, нарастающими при $z \rightarrow \infty$. Такое предположение автоматически означает, что при $|\delta| < k_0^2\varepsilon_1$ коэффициент отражения будет

равен единице. Подставим (2.21) в уравнение (2.16a) и после несложных преобразований⁷ находим соотношение между амплитудами волн

$$A_2 = -\frac{(\delta - i K \gamma^*)}{k_0^2 \varepsilon_1} A_1 = -e^{-i\varphi^*} A_1,$$

где

$$\varphi^* = \operatorname{arctg} \left(\frac{K \gamma^*}{\delta} \right) = \operatorname{arctg} \left\{ \left(\frac{k_0^2 \varepsilon_1}{\delta} \right) \sqrt{1 - \left(\frac{\delta}{k_0^2 \varepsilon_1} \right)^2} \right\} \quad (2.22)$$

есть фазовый множитель.

Используя соотношение (2.12), получаем электрическое поле внутри многослойной структуры

$$\begin{aligned} E_y(z) &= E_1(z) e^{iKz/2} + E_2(z) e^{-iKz/2} = \\ &= A_1 e^{-\gamma^* z} \left(e^{iKz/2} - e^{-i\varphi^*} e^{-iKz/2} \right) = \\ &= 2A_1 e^{-\gamma^* z} e^{-i\varphi^*/2} \cos \left(\frac{Kz}{2} + \frac{\varphi^*}{2} \right). \end{aligned} \quad (2.23)$$

Легко видеть, что квадрат модуля электрического поля представляет собой затухающую стоячую волну

$$|E_y(z)|^2 = 2|A_1|^2 e^{-2\gamma^* z} \left(1 + \cos(Kz + \varphi^*) \right), \quad (2.24)$$

при этом фаза φ^* определяет сдвиг пучностей $|E_y(z)|^2$ относительно максимумов диэлектрической проницаемости $\varepsilon(z)$. Отметим, что полученное решение (2.24) в виде поверхностной электромагнитной волны является аналогом поверхностных электронных состояний Тамма – Шокли, которые будут рассматриваться в Лекции 6.

На рис. 2.5 схематически изображены зависимости коэффициента отражения R и фазового сдвига φ^* от величины нормированной расстройки $\delta/k_0^2 \varepsilon_1$. Следовательно, незначительным отклонением угла падения от условия точного брэгговского резонанса можно непрерывным образом изменять φ от нуля (при $\delta/k_0^2 \varepsilon_1 = 1$) до π (при $\delta/k_0^2 \varepsilon_1 = -1$), что позволяет изменять взаимное расположение пучностей электрического поля и распределения электронной плотности (рис. 2.6). Если теперь принять во внимание существование эффектов поглощения, то их интенсивность будет существенно зависеть от фазы φ . Это приводит к асимметрии резонансного пика из-за разницы поглощения рентгеновского излучения при углах больше и меньше

⁷ Напоминаем, что $a \pm ib = \sqrt{a^2 + b^2} e^{\pm i \operatorname{arctg} b/a}$. Несложно убедиться в том, что согласно определению (2.20) выражение $\sqrt{(\delta/k_0^2 \varepsilon_1)^2 + (K \gamma^*/k_0^2 \varepsilon_1)^2}$ равно единице.

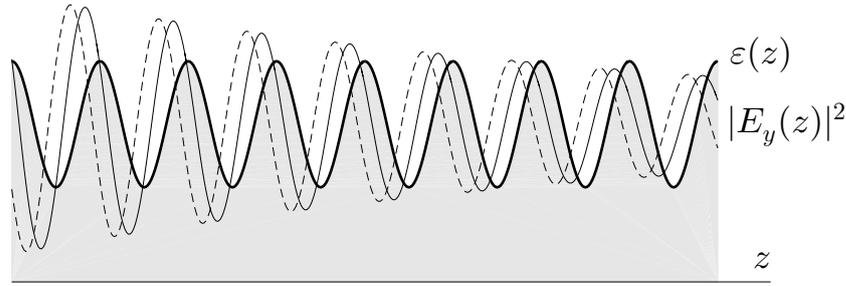


Рис. 2.6. Схематичное представление пространственных распределений диэлектрической проницаемости $\varepsilon(z)$ (толстая сплошная линия) и квадрата модуля электрического поля $|E_y(z)|^2$ для $\delta/k_0^2\varepsilon_1 = 0.5$ (тонкая сплошная линия) и $\delta/k_0^2\varepsilon_1 = -0.5$ (тонкая пунктирная линия)

резонансного значения. Явление «динамического просветления» в кристаллах известно давно и получило название по имени своего первооткрывателя – эффект Бормана (G. Borrmann) (например, [2.4]). На эффекте смещения распределения рентгеновского поля относительно атомных плоскостей основан метод изучения распределения электронной плотности в кристаллах и искусственных тонкоплёночных структурах, получивший название метода стоячих волн [2.5].

2.4 Отражение рентгеновского излучения от многослойных структур с шероховатыми границами раздела

Кратко обсудим вопрос о влиянии шероховатостей на особенности рассеяния рентгеновского излучения от многослойных зеркал. По сравнению с рассеянием от одной поверхности естественным образом возникает вопрос о взаимной корреляции неровностей различных интерфейсов. Можно выделить два предельных случая. Если шероховатости границ раздела статистически независимы, то такие интерфейсы называются «некоррелированными». Если неровности повторяют друг друга и характеризуются единственной случайной функцией $\xi(x, y)$, одинаковой для всех границ, то говорят о «коррелированных» шероховатостях (рис. 2.7). Этот случай важен с практической точки зрения, поскольку такая ситуация реализуется для многослойных тонкоплёночных структур.

Распределение электронной плотности в случае коррелированных шероховатостей можно представить в виде

$$n_{\text{эл}}(z) = \begin{cases} 0 & \text{при } |z + \xi(x, y)| > L_z/2, \\ n_0 + \Delta n_1 \cos(K(z - \xi(x, y))) & \text{при } |z - \xi(x, y)| \leq L_z/2. \end{cases} \quad (2.25)$$

Подставляя (2.25) в (1.14), получаем выражение для амплитуды рассеянного поля, аналогичное соотношению (1.31). В пределе «малых» шероховатостей $|q_z|\sigma \ll 1$ мы можем получить выражение для интенсивности почти

зеркального рассеяния, которое будет определяться соотношением

$$\begin{aligned} \langle |\mathbf{E}^{(1)}|^2 \rangle_{\text{зерк}} &= \frac{|A_0(r)|^2}{q_z^2} (1 - q_z^2 \sigma^2) \times \\ &\times \int_{-L_x/2}^{L_x/2} \int_{-L_y/2}^{L_y/2} \int_{-L_x/2}^{L_x/2} \int_{-L_y/2}^{L_y/2} e^{-iq_x x' + iq_x x''} e^{-iq_y y' + iq_y y''} dx' dy' dx'' dy'' \times \\ &\times \left| \int_{-L_z/2}^{L_z/2} n_{\text{ЭЛ}}(z') e^{-iq_z z'} dz' \right|^2 \propto \frac{(1 - q_z^2 \sigma^2)}{q_z^2} L_x L_y \delta(q_x) \delta(q_y), \end{aligned}$$

где q_x и q_y – продольные компоненты вектора рассеяния. Очевидно, что такое излучение будет иметь максимальную интенсивность под углом, равным углу падения ($q_x = 0$ и $q_y = 0$), независимо от его величины.

Для диффузной компоненты рассеянного излучения можно получить следующее соотношение

$$\begin{aligned} \langle |\mathbf{E}^{(1)}|^2 \rangle_{\text{дифф}} &= |A_0(r)|^2 \sigma^2 \left| \int_{-L_z/2}^{L_z/2} n_{\text{ЭЛ}}(z') e^{-iq_z z'} dz' \right|^2 \times \\ &\times \int_{-L_x/2}^{L_x/2} \int_{-L_y/2}^{L_y/2} \int_{-L_x/2}^{L_x/2} \int_{-L_y/2}^{L_y/2} dx' dy' dx'' dy'' \times \\ &\times \exp \left(-iq_x (x' - x'') - iq_y (y' - y'') - \frac{(x' - x'')^2}{\ell^2} - \frac{(y' - y'')^2}{\ell^2} \right), \end{aligned}$$

где q_z – поперечная компонента вектора рассеяния. Проводя вычисления, аналогичные представленным в последнем разделе Лекции 1, получаем среднюю интенсивность излучения для одного из брэгговских резонансов

$$\begin{aligned} \langle |E(\mathbf{r}, \omega)|^2 \rangle_{\text{дифф}} &= |A_0(r)|^2 \left(\frac{\Delta n_1}{(q_z + K)} \sin \left((q_z + K) \frac{L_z}{2} \right) \right)^2 \times \\ &\times \sigma^2 \pi \ell^2 L_x^2 L_y^2 \exp \left(-\frac{(q_x^2 + q_y^2) \ell^2}{4} \right), \quad (2.26) \end{aligned}$$

где σ и ℓ – стандартное отклонение и корреляционный радиус шероховатостей [см. формулу (1.30)]. Угловое распределение диффузно рассеиваемых волн определяется соотношением толщины зеркала L_z и корреляционного радиуса ℓ . При выполнении условия $\ell \gg L_z$ все рассеянные одним интерфейсом волны попадают в область параметров резонансного усиления

рассеяния многослойной структурой, и тогда интенсивность рассеянного излучения будет пропорциональна L_z^2 , подобно зеркалам с идеальной поверхностью.

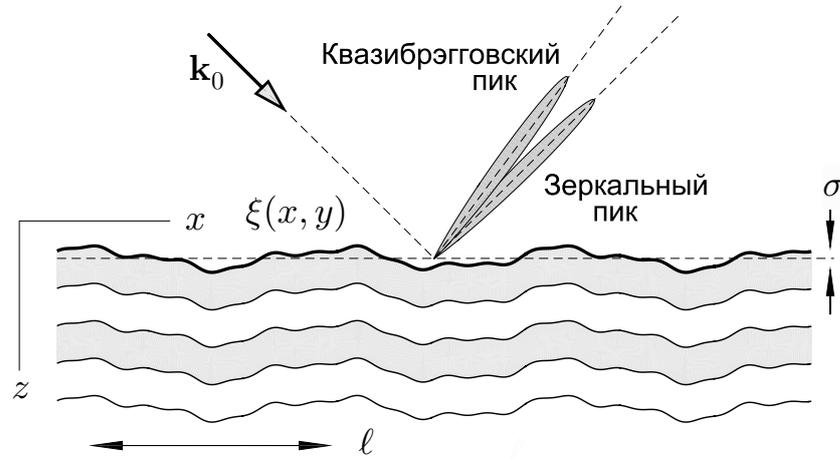


Рис. 2.7. Схематическое представление рассеяния рентгеновского излучения многослойной структурой с «коррелированными» шероховатостями

Таким образом, используя многослойные структуры с периодической модуляцией электронной плотности, можно добиться больших коэффициентов отражения даже в том случае, если скачок диэлектрической проницаемости на границе двух материалов, составляющих многослойную структуру, много меньше единицы. Этот факт является основой развития нового направления – многослойной рентгеновской оптики. С технической точки зрения требуется изготовить многослойную структуру, состоящую из чередующихся слоёв различных материалов, различными методами осаждения ультратонких слоёв в вакууме. Для получения максимального эффекта следует использовать материалы с разной концентрацией электронов и выбирать один материал из начала периодической таблицы (С, Si, Ве. . .) и из конца таблицы (W, Мо. . .) периодической системы. Число периодов многослойной структуры определяется длиной затухания и не должно превышать длины экстинкции. Период структуры при заданном угле падения и заданной длине волны падающего излучения определяется условием дифракции Брэгга. Например, если мы хотим сделать многослойное зеркало, отражающее излучение с длиной волны $\lambda = 0.15$ нм при угле падения 88° , то период структуры должен быть равен $2d = \lambda / \cos \theta \simeq 4.5$ нм. Следовательно, требуется напылить многослойную структуру, состоящую из сотен чередующихся плёнок, толщина каждой из которых порядка двух нанометров, с предельно малой шероховатостью. Как было показано в Лекции 1, коэффициент зеркального отражения экспоненциально убывает с ростом дисперсии шероховатостей как $R = R_0 e^{-q_z^2 \sigma^2}$, где R_0 – коэффициент отражения от многослойной структуры с идеальными границами раздела плёнок. При выбранных параметрах коэффициент отражения умень-

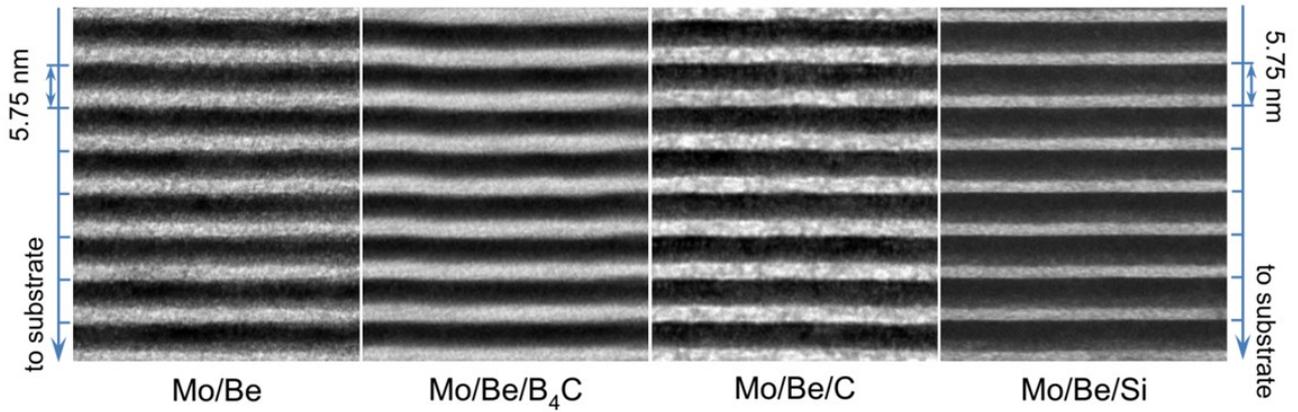


Рис. 2.8. Результаты исследования структуры поперечных срезов многослойных сверхрешёток на основе молибдена (Mo) и бериллия (Be) методом просвечивающей электронной микроскопии [2.2]. Светлые полосы соответствуют слоям более лёгкого и прозрачного материала (Be), тёмные полосы соответствуют слоям более тяжёлого и непрозрачного материала (Mo)

шится в $e = 2.7$ раз по сравнению с идеальным при высоте шероховатостей $\sigma \sim 0.3$ нм (порядка постоянной решётки). Долгое время считалось, что удовлетворить перечисленным условиям при напылении плёнок нельзя. Однако эксперименты, проведённые в 70–80-х гг. XX века в различных научных группах, опровергли это опасение (рис. 2.8). Было показано, что можно получать коэффициенты отражения $\gtrsim 50\%$ (рис. 2.9). Многослойные рентгеновские зеркала являются ярким примером наноструктур с заданными свойствами, для создания которых требуются знания о росте тонких плёнок, диффузионных процессах на границах и др. Часть этих вопросов будет рассмотрена далее.

На рис. 2.8 представлены типичные микрофотографии поперечной структуры многослойных рентгеновских зеркал Mo/Be, обладающих высоким структурным совершенством. На рис. 2.9 приведена типичная экспериментальная зависимость коэффициента отражения от угла скольжения, на которой хорошо видны область полного внешнего отражения и дифракционные максимумы различных порядков.

Из соотношения (2.26) следует, что угловая зависимость интенсивности диффузного рассеяния имеет два максимума. Один максимум соответствует углу зеркального отражения ($q_x = 0$ и $q_y = 0$). Второй максимум соответствует такому углу отражения, при котором выполняется брэгговское условие $q_z + K = 0$, при этом угол отражения вовсе не равен углу падения. Это явление получило название квазibrэгговского рассеяния и наблюдалось экспериментально (рис. 2.10). В самом деле, предположим, что угол падения несколько отличается от угла Брэгга. В этом случае большая часть излучения в процессе диффузного рассеяния волн будет распространяться вблизи угла зеркального отражения. Однако рассеянные на большие углы волны попадают в область интерференционного усиления сверхрешётки,

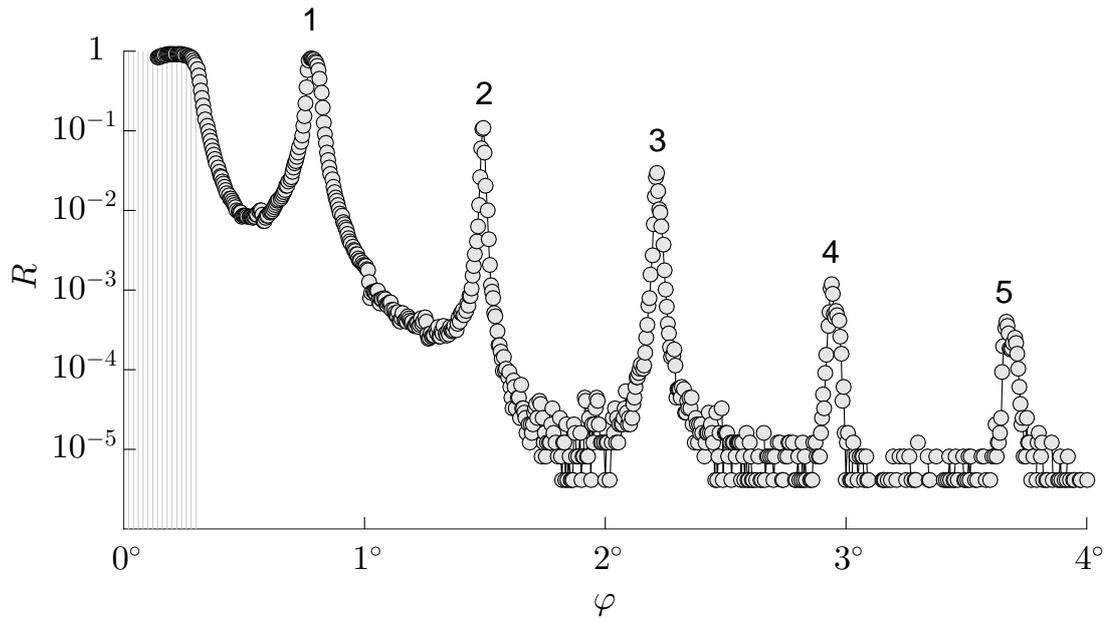


Рис. 2.9. Зависимость коэффициента отражения R от угла скольжения $\varphi = \pi/2 - \theta$, измеренная под углом зеркального отражения (так называемый $\theta - 2\theta$ скан) для структуры Mo/Be с периодом $d = 5.75$ нм, $\lambda = 0.154$ нм [2.2]. Цифры 1 – 5 соответствуют порядковому номеру брэгговского резонанса, заштрихованная область соответствует диапазону углов полного внешнего отражения. Уменьшение амплитуды дифракционных пиков с увеличением номера резонанса связано с уменьшением амплитуды высших фурье-компонент диэлектрической восприимчивости χ_n

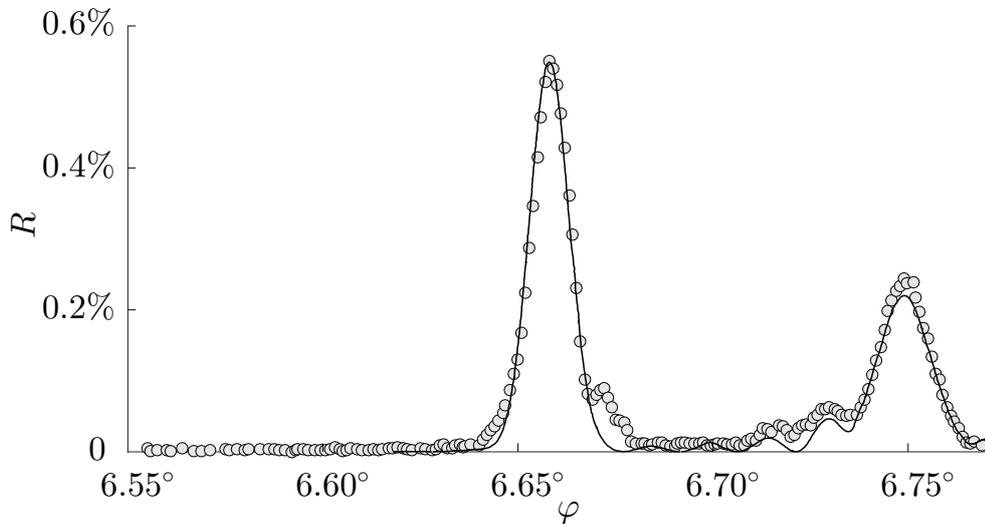


Рис. 2.10. Угловые зависимости интенсивности диффузного рассеяния для многослойной структуры W/B₄C (период $d = 1.31$ нм, длина волны $\lambda = 0.154$ нм, число периодов $N = 500$). Измерения выполнены для заданного угла падения, близкого к углу первого брэгговского резонанса. Левый максимум соответствует зеркальному отражению, правый максимум – квазибрэгговскому пику [2.6]

что и приведет к появлению двух максимумов.

Отметим, что взаимовлияние процессов рассеяния и коэффициента от-

ражения приводят к схожему явлению в области полного внешнего отражения рентгеновских лучей, получившему название пика Ионеды (Y. Yoneda). Более подробно этот вопрос рассмотрен в монографии [2.7].

Список литературы

- 2.1 Барышева М. М., Пестов А. Е., Салащенко Н. Н., Торопов М. Н., Чхало Н. И. *Прецизионная изображающая многослойная оптика для мягкого рентгеновского и экстремального ультрафиолетового диапазонов* // *Успехи физических наук*, т. 182, с. 727-747 (2012).
- 2.2 Полковников В. Н., Салащенко Н. Н., Свечников М. В., Чхало Н. И. *Многослойная рентгеновская оптика на основе бериллия* // *Успехи физических наук*, т. 190, с. 92-106 (2020).
- 2.3 Виноградов А. В., Зельдович Б. Я. *О многослойных зеркалах для рентгеновского и далекого ультрафиолетового диапазона*. // *Оптика и спектроскопия*, т. 42, с. 709-714 (1977).
- 2.4 Пинскер З. Г. *Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах*. – М.: Наука, 1974. – 370 с.
- 2.5 Ковальчук М. В., Кон В. Г. *Рентгеновские стоячие волны – новый метод исследования структуры кристаллов*. // *Успехи физических наук*, т. 149, с. 69-103 (1986).
- 2.6 Вайнер Ю. А., Пестов А. Е., Прохоров К. А., Салащенко Н. Н., Фраерман А. А., Чернов В. В., Чхало Н. И. *Исследование поперечной корреляции шероховатостей границ в многослойных структурах с ультракороткими периодами* // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*, т. 130, с. 401-408 (2006).
- 2.7 Виноградов А. В., Брытов И. А., Грудский А. Я. и др. *Зеркальная рентгеновская оптика*. – Л.: Машиностроение, 1989. – 462 с.

Лекция 3. Рассеяние электронов на кристаллах

Рассеяние электронных волн на неоднородном электрическом потенциале. Приближение однократного рассеяния: условие Лауэ и построение Эвальда. Просвечивающая электронная микроскопия и дифрактометрия. Рассеяние электронов на двумерном потенциале. Дифракция медленных электронов. Дифракция быстрых электронов.

При анализе особенностей отражения электромагнитных волн рентгеновского диапазона в Лекциях 1 и 2 мы обошли вниманием вопрос о рассеянии волн на кристаллической структуре твёрдых тел. Такие процессы будут особенно важны при зондировании кристалла коротковолновым излучением с длиной волны порядка 0.1 – 0.5 нм под большими углами скольжения⁸ по отношению к низкоиндексным атомным плоскостям в отличие от рассмотренного нами «малоуглового» рассеяния, когда хорошо работает приближение сплошной среды.

Кроме рентгеновского излучения для исследования кристаллической структуры твёрдых тел широко применяются методы электронной дифракции [3.1–3.5]. Оценим дебройлевскую длину волны нерелятивистских электронов. Используя соотношения $E = p^2/(2m_0)$ и $p = \hbar k$ (где m_0 – масса свободного электрона), получаем

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m_0E}} \simeq \\ &\simeq \frac{6.67 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{\sqrt{2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} E[\text{эВ}] \text{ Дж}}} \simeq \frac{1.2}{\sqrt{E[\text{эВ}]}} \text{ нм}.\end{aligned}$$

Следовательно, даже для низкоэнергетичных (медленных) электронов с энергией порядка 30 эВ длина электронной волны равна 0.2 нм и сравнима с постоянной кристаллической решётки монокристаллических образцов.

Отметим, что стандартные методы рентгеноструктурного анализа, как правило, не позволяют исследовать структуру поверхности кристаллов и тонких плёнок в силу исключительной малости скачка диэлектрической восприимчивости на поверхности⁹. Как будет показано в этой лекции, ме-

⁸ Согласно выражению (2.7) углы скольжения, соответствующие резонансному рассеянию коротковолнового излучения на многослойной сверхрешётке с периодом d , определяются соотношением $\psi_m \simeq m\lambda/(2d)$. Углы скольжения для резонансного рассеяния на кристаллической структуре будут определяться соотношением $\varphi'_m \simeq m\lambda/(2a)$, где a – расстояние между соседними атомными плоскостями. Следовательно, если $a \ll d$, то $\varphi'_m \gg \varphi_m$ для каждого брэгговского резонанса.

⁹ Исключением является техника рентгеновской дифрактометрии под скользящими углами $\varphi < \varphi_c$, где φ_c – критический угол полного внешнего отражения (см. Лекцию 1).

тоды электронной дифракции позволяют исследовать как объёмную кристаллическую структуру образца, так и периодические структуры на поверхности (так называемые реконструкции¹⁰) при условии, что такие эксперименты проводятся в сверхвысоком вакууме.

3.1 Рассеяние электронных волн на неоднородном электрическом потенциале

Обсудим особенности когерентного рассеяния электронных волн в системе с неоднородным распределением электрического потенциала. Используя уравнение Максвелла $\operatorname{div} \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 4\pi\rho(\mathbf{r})$ и связь электрического поля и потенциала $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla\varphi(\mathbf{r})$, находим, что распределение электрического потенциала $\varphi(\mathbf{r})$ является решением уравнения Пуассона

$$\Delta\varphi(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r}),$$

где $\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{ион}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{эл}}(\mathbf{r})$ – микроскопическая плотность заряда, соответствующая положительно заряженным ионным остовам и отрицательно заряженным электронам. Очевидно, что для монокристаллических образцов периодичность электрического потенциала совпадает с периодичностью кристаллической решётки. Для образцов с известной кристаллической структурой распределение $\varphi(\mathbf{r})$ можно считать известным.

Предположим, что источники неоднородного потенциала (атомы или молекулы) локализованы в ограниченной области пространства. Далее будем считать, что рассеяние является упругим с выполнением закона сохранения энергии. Для решения задачи рассеяния необходимо исследовать свойства решений стационарного уравнения Шрёдингера $\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$ с потенциальной энергией $U(\mathbf{r}) = e\varphi(\mathbf{r})$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta\psi(\mathbf{r}) + e\varphi(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (3.1)$$

Такая методика требует проведения измерений по малоугловому рассеянию рентгеновского излучения на поверхности кристаллов в условиях сверхвысокого вакуума с высокой точностью контроля наклона образца [3.1].

¹⁰ Для атомов на поверхности кристалла часть химических связей, направленных от поверхности в сторону вакуума, оказывается нарушенными (незаполненными). Такое представление может быть полезным для понимания того обстоятельства, почему поверхность кристалла обладает избыточной энергией поверхностного натяжения (см. Лекцию 9). Стремление системы к минимуму полной энергии может инициировать перестройку кристаллической структуры одного или нескольких приповерхностных слоёв, которая может оказаться отличной от кристаллической структуры объёмного кристалла. Такой процесс называется реконструкцией поверхности. Подробное описание типичных реконструированных поверхностей для металлических и полупроводниковых кристаллов дано в монографии [3.1].

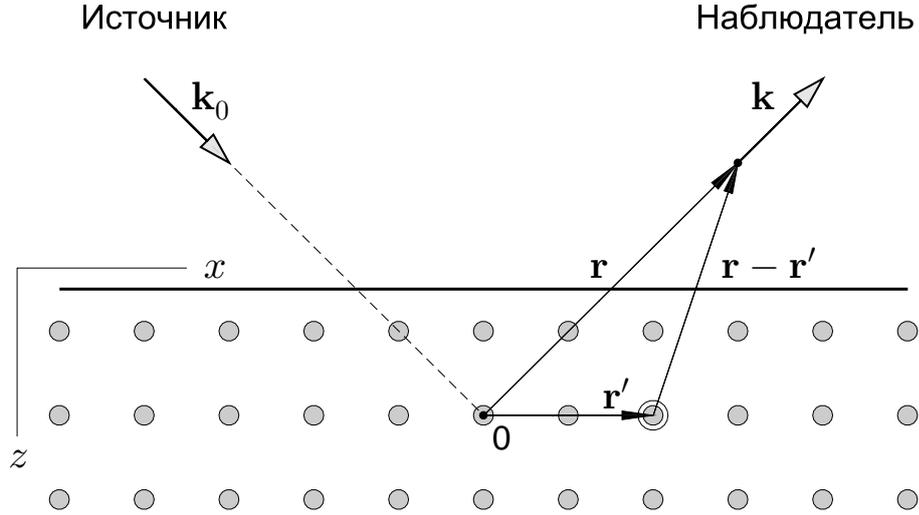


Рис. 3.1. К постановке задачи о рассеянии электронной волны на кристаллической структуре: \mathbf{k}_0 – волновой вектор падающей плоской волны; \mathbf{k} – волновой вектор рассеянной волны в точке наблюдения с координатой \mathbf{r} ; \mathbf{r}' – радиус-вектор, соответствующий положению текущего элементарного рассеивающего объёма

где $e = -|e|$ – элементарный заряд. Вдали от образца электрический потенциал можно выбрать равным нулю, тогда в этой области уравнение (3.1) может быть записано в виде

$$-\Delta\psi_0(\mathbf{r}) = \frac{2m_0E}{\hbar^2} \psi_0(\mathbf{r}). \quad (3.2)$$

Как известно, решениями уравнения (3.2) являются плоские бегущие волны постоянной амплитуды

$$\psi_0(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} \quad (3.3)$$

с волновым вектором \mathbf{k}_0 , где $k_0 \equiv |\mathbf{k}_0| = \sqrt{2m_0E}/\hbar$.

Представим волновую функцию задачи рассеяния (3.1) как суперпозицию падающей плоской волны $\psi_0(\mathbf{r})$ и рассеянной волны $\Phi(\mathbf{r})$. После подстановки предполагаемого решения $\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \Phi(\mathbf{r})$ в уравнение (3.1) получаем неоднородное уравнение Гельмгольца для функции $\Phi(\mathbf{r})$

$$\left(\Delta + k_0^2\right) \Phi(\mathbf{r}) = \frac{2m_0e}{\hbar^2} \varphi(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}). \quad (3.4)$$

Решение уравнения (3.4) можно представить в виде свёртки функции Грина трёхмерного уравнения Гельмгольца $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ (см. Приложение 1 к Лекции 1) и функции источников, стоящих в правой части уравнения (3.4)

$$\Phi(\mathbf{r}) = - \iiint \frac{1}{4\pi |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{ik_0|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \cdot \frac{2m_0e}{\hbar^2} \varphi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}',$$

где \mathbf{r} – координата точки наблюдения, \mathbf{r}' – текущая координата внутри рассеивающего объёма, по которому производится интегрирование (рис. 3.1). Для волновой функции $\psi(\mathbf{r})$ мы получаем интегральное уравнение

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) - \frac{m_0 e}{2\pi\hbar^2} \iiint \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{ik_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \varphi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (3.5)$$

Соотношение (3.5) представляет собой математическую формулировку принципа Гюйгенса – Френеля: поле рассеянной волны является суперпозицией полей вторичных источников в виде расходящихся сферических волн.

3.2 Приближение однократного рассеяния: условие Лауэ и построение Эвальда

Предположим, что амплитуда и фаза вторичных источников определяются только полем падающей волны (приближение однократного или борновского рассеяния), а влиянием переотражённых вторичных волн можно пренебречь¹¹. Это приближение соответствует так называемой кинематической теории дифракции электронных волн. В этом случае под интегралом (3.5) неизвестную функцию $\psi(\mathbf{r})$ можно заменить на $\psi_0(\mathbf{r})$ и получить решение задачи рассеяния (3.1)

$$\psi(\mathbf{r}) \simeq e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} - \frac{m_0 e}{2\pi\hbar^2} \iiint \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{ik_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| + i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}'} \varphi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (3.6)$$

Повторяя рассуждения из Лекции 1, позволившие перейти от формулы (1.12) к формуле (1.13), получаем, что решение (3.6) на больших расстояниях от образца можно представить в виде суперпозиции падающей плоской волны и рассеянной сферической волны

$$\psi(\mathbf{r}) \simeq e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} - \frac{m_0 e}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \iiint e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'} \varphi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (3.7)$$

где амплитуда рассеянной волны представляет собой фурье-образ электрического потенциала

$$A(\mathbf{q}) = \iiint e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'} \varphi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (3.8)$$

¹¹ Заметим, что типичная энергия Ферми в твёрдых телах – величина порядка нескольких электронвольт, поэтому средняя потенциальная энергия электрона в кристалле должна быть величиной такого же порядка. Следовательно, для электронов с кинетической энергией от 50 эВ до 30 кэВ внутрикристаллический потенциал можно рассматривать как малое возмущение и ограничиться борновским приближением.

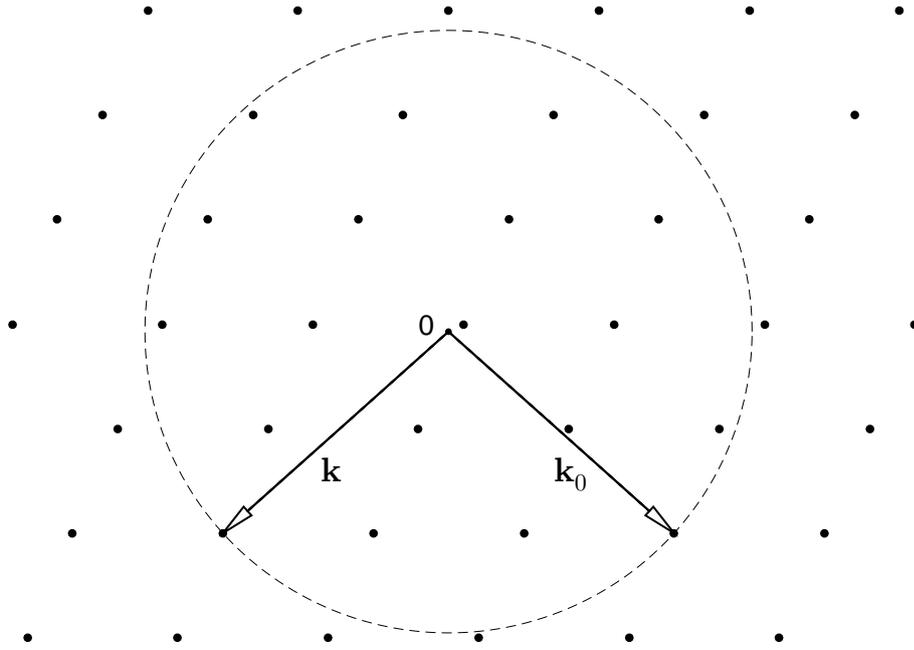


Рис. 3.2. Построение Эвальда для рассеяния на трёхмерной кристаллической структуре. Здесь \mathbf{k}_0 – волновой вектор падающей волны; $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{K}$ – волновой вектор рассеянной волны, удовлетворяющий условию Лауэ (3.11)

где $\mathbf{q} \equiv \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ – изменение волнового вектора при рассеянии. Напомним, что амплитуда рассеянной электромагнитной волны является фурье-образом от электронной плотности [см. соотношение (1.14)]. Это позволяет нам единым образом описывать рассеяние электронных и электромагнитных волн периодическими структурами.

Для трёхмерных кристаллических структур электрический потенциал может быть представлен в виде ряда Фурье

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} \varphi_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}, \quad (3.9)$$

где $\mathbf{K} = \{K_x, K_y, K_z\}$ – векторы обратной решётки и $\varphi_{\mathbf{K}}$ – фурье-компоненты электрического потенциала. Подставляя разложение (3.9) в соотношение (3.8) и меняя порядок интегрирования и суммирования, для амплитуды рассеянной волны получаем (см. Приложение 3 к Лекции 1)

$$\begin{aligned} A(\mathbf{q}) &= \iiint e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'} \sum_{\mathbf{K}} \varphi_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}'} d\mathbf{r}' = \\ &= \sum_{\mathbf{K}} \varphi_{\mathbf{K}} \iiint e^{-i(\mathbf{q}-\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}'} d^3\mathbf{r}' = (2\pi)^3 \sum_{\mathbf{K}} \varphi_{\mathbf{K}} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{K}). \end{aligned} \quad (3.10)$$

Легко видеть, что амплитуда рассеянной волны будет максимальна для электронных волн, для которых вектор рассеяния равен одному из векто-

ров обратной решётки $\mathbf{q} = \mathbf{K}$ или

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{K} \quad \text{при условии} \quad |\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0| = \frac{\sqrt{2m_0E}}{\hbar}. \quad (3.11)$$

Мы получили так называемое условие конструктивной интерференции Лауэ, физический смысл которого заключается в выполнении закона сохранения импульса с точностью до произвольного вектора обратной решётки. Отметим, что условие (3.11) эквивалентно четырём скалярным уравнениям для определения трёх неизвестных компонент волнового вектора рассеянной волны $\mathbf{k} = \{k_x, k_y, k_z\}$, что делает систему уравнений переопределённой. Следовательно, для резонансного рассеяния на трёхмерной кристаллической структуре необходимо подбирать энергию падающей волны или угол падения по отношению к векторам основных трансляций кристаллической структуры.

Условие интерференции Лауэ (3.11) имеет простую геометрическую интерпретацию (например, [3.1–3.3]). Построим в k -пространстве так называемую сферу Эвальда радиусом $k_0 = \sqrt{2m_0E}/\hbar$, который определяется энергией рассеиваемых электронов. Выберем положение центра сферы Эвальда таким образом, чтобы вектор падающей волны \mathbf{k}_0 упирался в один из узлов обратной решётки (рис. 3.2). Для существования волнового вектора \mathbf{k} рассеянной волны, удовлетворяющему условию (3.11) необходимо и достаточно, чтобы на поверхности сферы Эвальда лежала одна из точек обратной решётки. В общем случае произвольной энергии электронов и произвольной ориентации падающего луча по отношению к векторам основных трансляций кристалла поверхность сферы Эвальда может не содержать других точек обратной решётки. В этом случае когерентное рассеяние, удовлетворяющее условию Лауэ, отсутствует. Построение Эвальда (рис. 3.2) хорошо иллюстрирует принципы как электронного дифракционного анализа, так и рентгеноструктурного анализа кристаллов.

3.3 Просвечивающая электронная микроскопия и дифрактометрия

Средняя длина пробега электронов без существенной потери энергии зависит от энергии зондирующих электронов и изменяется от нескольких нм для низкоэнергетичных электронов ($E < 100$ эВ) и до величин порядка 100 нм для высокоэнергетичных электронов ($E > 50$ кэВ) [3.6]. Следовательно, режим когерентной электронной дифракции на просвет может быть реализован только для высокоэнергетичных электронов и для достаточно тонких образцов толщиной менее 100 нм.

Во-первых, таким условиям удовлетворяют системы просвечивающей электронной микроскопии (transmission electron microscopy, ТЕМ). Подроб-

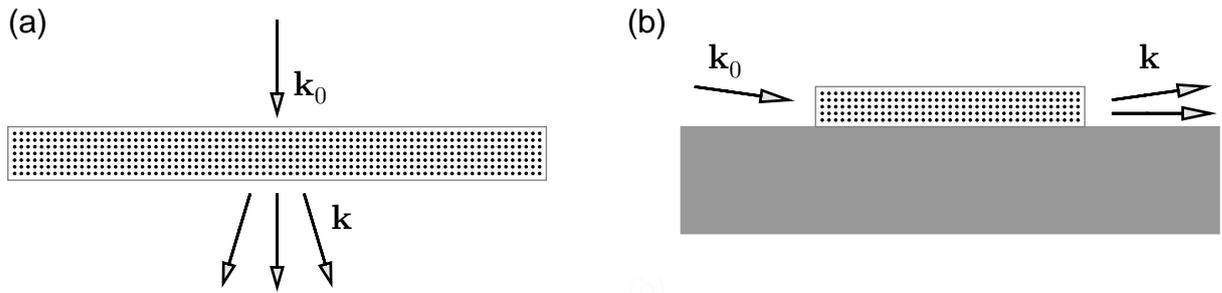


Рис. 3.3. Конфигурации, в которых может наблюдаться дифракция электронов на трёхмерных кристаллических структурах: просвечивающая электронная микроскопия через тонкоплёночные образцы (а) и дифракция быстрых электронов на квазидвумерных островках при падении электронной волны под скользящими углами (б)

ное описание метода дано в монографиях [3.6–3.7]. В установках просвечивающей электронной микроскопии электронная пушка и экран (или цифровая камера) находятся по разные стороны от образца (рис. 3.3а). В зависимости от расстояния между изображающей электронной линзой и экраном (или фокальной плоскостью проектирующей линзы) формирующееся изображение может соответствовать либо увеличенному изображению кристаллической решётки, либо картине микродифракции на трёхмерной кристаллической решётке (рис. 3.4 и 3.5).

Во-вторых, дифракция на просвет может реализоваться в системах дифракции быстрых электронов, о которых речь пойдет ниже. В самом деле, при падении электронной волны под малыми углами к поверхности образца (рис. 3.3б) электронная волна может пройти через внутреннюю часть квазидвумерных или трёхмерных монокристаллических островков, образовавшихся на поверхности образца. Рассеянные электронные волны затем попадают на флуоресцентный экран и формируют сложную картину микродифракции, которая включает в себя дифракционные пики, связанные с двумерным рассеивающим потенциалом поверхности подложки и пики, обусловленные трёхмерным рассеивающим потенциалом островков.

3.4 Рассеяние электронов на двумерном потенциале

Перейдем к обсуждению особенностей отражения электронных волн поверхностью кристаллов. Очевидно, что электрический потенциал, описывающий двумерные периодические структуры, может быть разложен в двумерный ряд Фурье

$$\varphi(\mathbf{r}_{\parallel}, z) = \sum_{K_x, K_y} \varphi_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \cdot D \delta(z), \quad (3.12)$$

где $\mathbf{r}_{\parallel} = \{x, y\}$ – радиус-вектор, соответствующий латеральными координатами x и y , $\mathbf{K} = \{K_x, K_y\}$ – векторы двумерной обратной решётки,

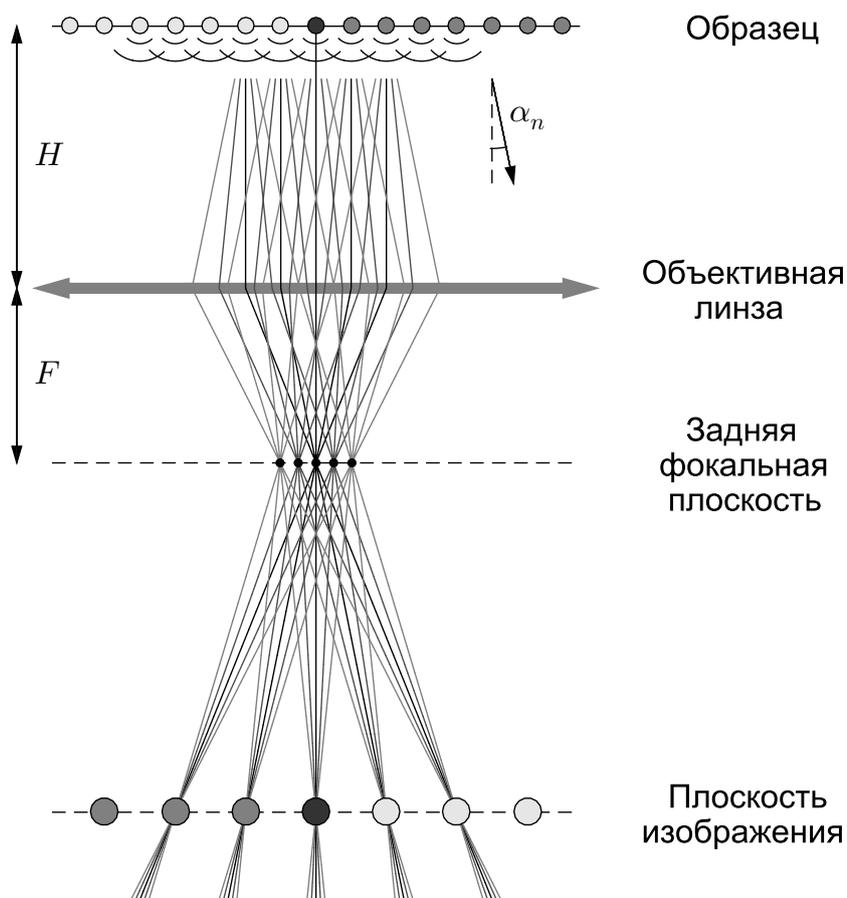


Рис. 3.4. Принципиальная схема, иллюстрирующая формирование изображений в электронном микроскопе. Дифракция плоской электронной волны на одномерной периодической структуре является причиной формирования параллельных лучей, расходящихся под углами $\sin \alpha_n = n\lambda/(2d)$ по отношению к главной оптической оси объективной линзы, здесь n – порядок дифракционного максимума, λ – длина волны, d – период. Параллельный пучок лучей, соответствующий дифракционному максимуму n -го порядка, пересекается в задней фокальной плоскости линзы на расстоянии $F \operatorname{tg} \alpha_n \simeq F \sin \alpha_n \simeq n\lambda F/(2d)$, формируя серию эквидистантно расположенных максимумов интенсивности (F – фокусное расстояние). Иными словами, распределение интенсивности излучения в задней фокальной плоскости соответствует фурье-образу электрического потенциала образца. Если совместить экран с задней фокальной плоскостью, то на экране возникнет картина микродифракции. Если поместить экран на расстоянии $FH/(H - F)$ от объективной линзы, то на экране возникнет перевёрнутое увеличенное изображение кристаллической структуры образца (H – расстояние от образца до линзы)

$\varphi_{\mathbf{K}}$ – фурье-компоненты электрического потенциала, D – эффективная толщина приповерхностного рассеивающего слоя. Подставляя разложение (3.12) в соотношение (3.7), запишем выражение для амплитуды рассеянной

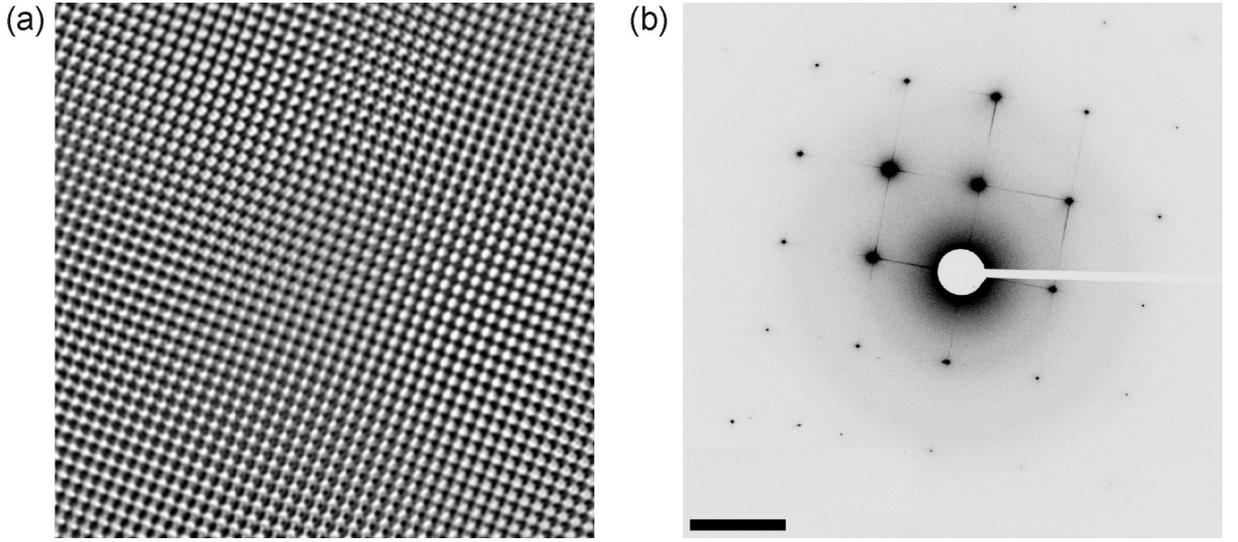


Рис. 3.5. (а) Микрофотография кристаллической гцк-решётки кристалла MgO, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (энергия электронов 200 кэВ, пространственная группа симметрии Fm-3m, постоянная решётки $a = 0.421$ нм, межплоскостное расстояние 0.211 нм). (б) Инvertированная картина электронной дифракции, самые интенсивные пики соответствуют плоскостям (200) и (020). Рисунки предоставлены Д. А. Татарским (ИФМ РАН, Нижний Новгород)

ВОЛНЫ

$$A(\mathbf{q}) = \iiint e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'_{\parallel}} \sum_{\mathbf{K}} \varphi_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}'_{\parallel}} \cdot D \delta(z') d\mathbf{r}'_{\parallel} dz'.$$

После изменения очередности операций суммирования и интегрирования получаем

$$\begin{aligned} A(\mathbf{q}) &= \int e^{-iq_z z'} D \delta(z') dz' \cdot \sum_{\mathbf{K}} \varphi_{\mathbf{K}} \iint e^{-i(\mathbf{q}_{\parallel} - \mathbf{K})\cdot\mathbf{r}_{\parallel}} d\mathbf{r}_{\parallel} = \\ &= (2\pi)^2 D \cdot \sum_{\mathbf{K}} \varphi_{\mathbf{K}} \delta(\mathbf{q}_{\parallel} - \mathbf{K}). \end{aligned} \quad (3.13)$$

Следовательно, условие конструктивной интерференции Лауэ в двумерном случае может быть записано в виде

$$\mathbf{k}_{\parallel} - \mathbf{k}_{0,\parallel} = \mathbf{K} \quad \text{при условии} \quad |\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0| = \frac{\sqrt{2m_0 E}}{\hbar}. \quad (3.14)$$

В отличие от трёхмерной задачи рассеяния [см. соотношение (3.11)] задача рассеяния (3.14) эквивалентна трём скалярным уравнениям для определения трёх неизвестных компонент волнового вектора рассеянной волны. Следовательно, задача рассеяния на двумерном периодическом потенциале является корректно поставленной и имеющей решения для произвольных

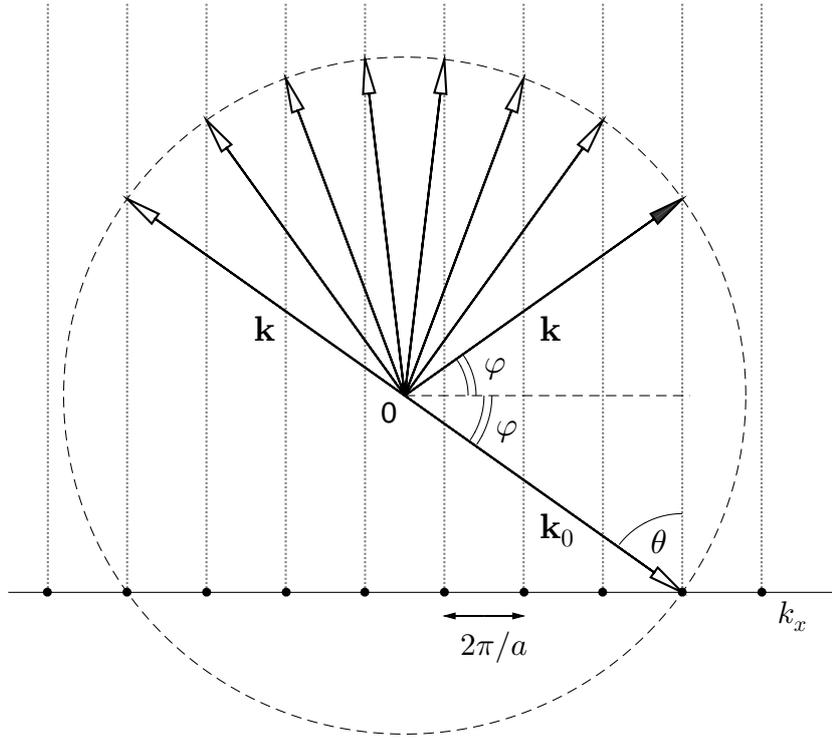


Рис. 3.6. Построение Эвальда для описания резонансного отражения от двумерной кристаллической структуры. Здесь \mathbf{k}_0 – волновой вектор падающей волны, $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{K}$ – волновой вектор рассеянной волны, удовлетворяющий условию Лауэ, a – постоянная решётки, θ – угол падения, $\varphi = \pi/2 - \theta$ – угол скольжения. Чёрная стрелка соответствует зеркально отражённой волне

параметров падающей волны¹².

Построение Эвальда, модифицированное для анализа рассеяния на двумерном периодическом потенциале, показано на рис. 3.6. В отличие от узлов трёхмерной обратной решётки, для описания рассеяния на поверхности необходимо рассматривать систему стержней обратной решётки, которые проведены параллельно оси z через каждую точку двумерной обратной решётки. Факт существования стержней обратной решётки легко понять, анализируя условие Лауэ в форме (3.14), применимое для произвольного вектора k_z по нормали к поверхности¹³. Точки пересечения стержней обратной решётки и сферы Эвальда дают параметры рассеянной волны. Отметим, что при рассеянии волн на двумерной периодической структуре

¹² Отметим, что при рассеянии частиц на поверхности не выполняется закон сохранения нормальной составляющей (квази-)импульса в силу нарушения трансляционной инвариантности системы.

¹³ Возможен и другой способ рассуждений. Двумерную кристаллическую решётку можно представить как набор сильно разнесённых атомных плоскостей трёхмерной решётки. Поскольку длина одного из векторов основных трансляций $|\mathbf{a}_3| \rightarrow \infty$, а длина соответствующего вектора обратной решётки $|\mathbf{K}_3| \sim 1/|\mathbf{a}_3| \rightarrow 0$, узлы такой решётки будут располагаться на бесконечно малом расстоянии друг от друга, формируя стержни обратной решётки.

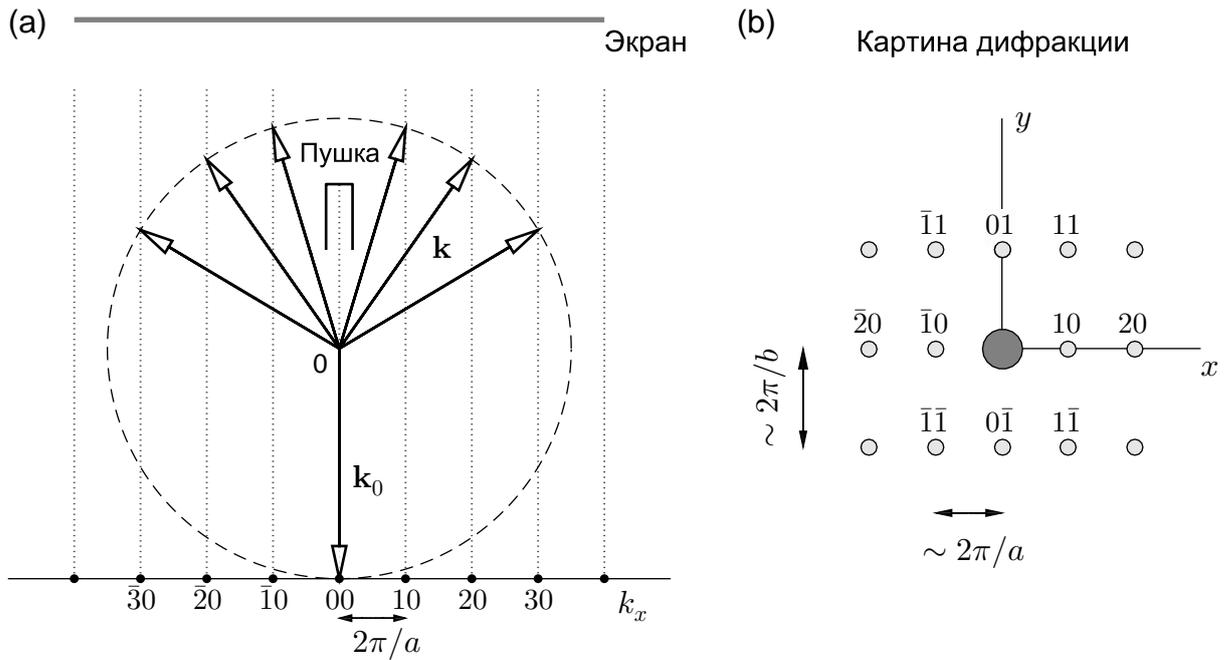


Рис. 3.7. Построение Эвальда, соответствующее типичным экспериментам по дифракции медленных электронов (а), и схематическое представление картины дифракции для двумерной структуры с прямоугольной элементарной ячейкой со стороны наблюдателя (б). Рефлексы имеют те же индексы, что и узлы двумерной обратной решётки. Как правило, держатель электронной пушки препятствует попаданию зеркально отражённой волны на флуоресцентный экран

всегда возникает зеркальное отражение, удовлетворяющее условию Лауэ, для любых энергий и углов падения.

3.5 Дифракция медленных электронов

Техника экспериментов по дифракции медленных электронов (low energy electron diffraction, LEED) подробно описана в монографии [3.1]. В экспериментах образец ориентируется таким образом, чтобы налетающие на образец низкоэнергетичные электроны (с энергиями от 30 до 200 эВ) были направлены по нормали к поверхности исследуемого образца (рис. 3.7а). Возникающие рассеянные волны, удовлетворяющие условию Лауэ, попадают на флуоресцентный экран и вызывают свечение. Регистрируя пространственное распределение интенсивности засветки (карту дифракции) с помощью фотоплёнки или цифровой камеры, можно получить фурье-образ поверхностного электрического потенциала [см. соотношения (3.7)–(3.8)] и, тем самым, информацию о структуре обратной решётки (рис. 3.7б).

Оценим соотношение между радиусом сферы Эвальда и периодичностью стержней обратной решётки. Если типичная величина периода двумерной решётки $a \sim 0.3 \text{ нм}$, то период обратной решётки будет по порядку величины равен $2\pi/a \sim 20 \text{ нм}^{-1}$. Радиус сферы Эвальда можно оценить по формуле $k_0 = \sqrt{2m_0E}/\hbar \simeq 5.1 \sqrt{E[\text{эВ}]} \text{ нм}^{-1}$, поэтому $k_0 \simeq 28 \text{ нм}^{-1}$ для

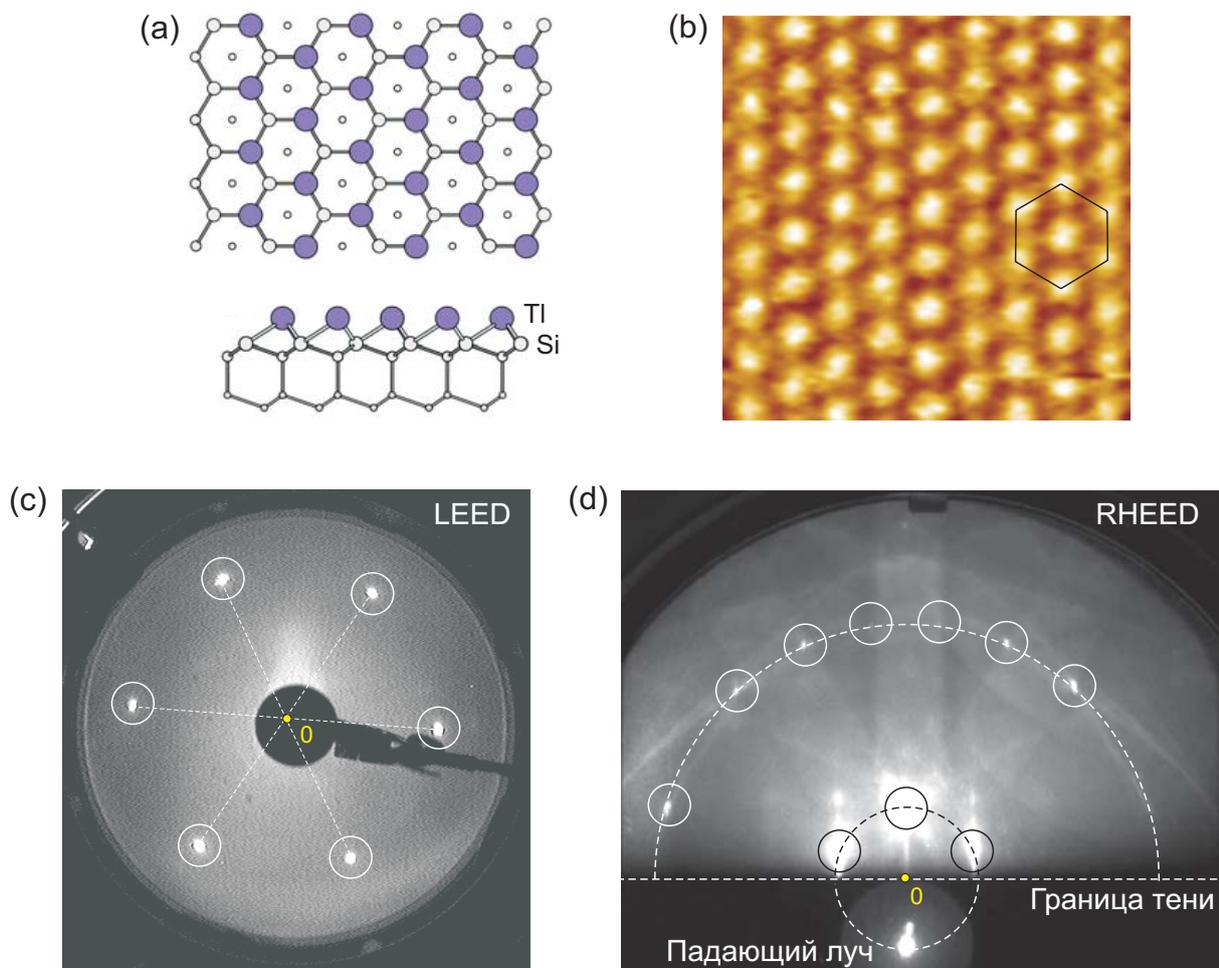


Рис. 3.8. Исследование структуры двумерной реконструкции $\text{Si}(111)1 \times 1\text{-Tl}$: (a) Схематическое представление атомной структуры (вид сверху и вид сбоку), тёмные кружки соответствуют атомам таллия, светлые кружки – атомам кремния. (b) Топографическое изображение участка поверхности, полученное методом сканирующей туннельной микроскопии (размер кадра $3 \times 3 \text{ нм}^2$, $U = 0.4 \text{ В}$), отмечена шестиугольная элементарная ячейка. (c) Картина дифракции медленных электронов (энергия 52 эВ). (d) Картина дифракции быстрых электронов (энергия 20 кэВ). Рисунки предоставлены Д. В. Грузневым (ИАПУ ДВО РАН, Владивосток)

электронов с энергией 30 эВ и $k_0 \simeq 72 \text{ нм}^{-1}$ для электронов с энергией 200 эВ. Следовательно, можно ожидать появления серии дифракционных пиков (рефлексов) первого и второго порядка¹⁴ на флуоресцентном экране в зависимости от энергии электронов (рис. 3.7b). Очевидно, что число видимых на экране рефлексов будет возрастать при увеличении энергии электронов.

В качестве иллюстрации рассмотрим структурные и дифракционные свойства реконструкции $\text{Si}(111)1 \times 1\text{-Tl}$. Такая запись, принятая в физике поверхности (например, [3.1]), указывает на то, что в качестве подложки были использованы монокристаллы кремния Si, для которых поверхность

¹⁴Мы используем терминологию, принятую для описания рассеяния излучения дифракционными решётками.

(111) обладает гексагональной решёткой с периодом $a/\sqrt{2} = 0.384$ нм, где $a = 0.543$ нм – постоянная решётки кремния. На подготовленную поверхность были осаждены атомы таллия (Tl), которые сформировали двумерную гексагональную решётку с периодичностью, повторяющей периодичность подложки (реконструкция 1×1). Диаграмма, иллюстрирующая взаимное расположение атомов Si и Tl, показана на рис. 3.8а. На рис. 3.8b показано топографическое изображение участка поверхности такой реконструкции, полученное методом сканирующей туннельной микроскопии. Яркие пятна на этом изображении соответствуют атомам таллия. На рис. 3.8c показана карта дифракции медленных электронов. На карте дифракции отчетливо видны шесть дифракционных пиков первого порядка, свидетельствующих о гексагональной периодичности реконструкции Si(111) 1×1 –Tl. Заметим, что наиболее интенсивный максимум нулевого порядка, соответствующий зеркальному отражению, закрыт от наблюдателя держателем электронной пушки. Очевидно, что поворот образца в азимутальном направлении вызовет поворот всех рефлексов относительно центральной точки O на один и тот же угол без изменения взаимного расположения рефлексов.

При наличии более сложных поверхностных реконструкций с периодом, отличающимся от периодичности подложки (например, 2×1 или 2×2), на картине дифракции будут возникать дополнительные максимумы (суперрефлексы), связанные с дифракцией электронных волн на поверхностных суперструктурах. Если поверхность в пределах области засветки электронного луча будет содержать регулярные или нерегулярные массивы ступеней моноатомной высоты, то точечные рефлексы окажутся расщеплёнными, что позволяет получить дополнительную информацию о свойствах исследуемой поверхности. Эти вопросы подробно разобраны в монографии [3.1].

3.6 Дифракция быстрых электронов

Техника экспериментов по дифракции быстрых электронов (reflected high energy electron diffraction, RHEED) подробно описана в монографиях [3.1] и [3.2]. В таких экспериментах высокоэнергетичные электроны с энергиями от 5 до 30 кэВ попадают на образец под малыми углами ($\varphi \simeq 1^\circ - 5^\circ$) по отношению к исследуемой поверхности (рис. 3.9а). Возникающие отражённые волны, удовлетворяющие условию Лауэ, попадают на флуоресцентный экран и вызывают свечение. Чувствительность метода к структуре поверхности связана с тем, что при малоугловом рассеянии первичные и вторичные электронные волны в основном распространяются в тонком приповерхностном слое, толщину которого по порядку величины можно оценить как $\ell \sin \varphi \sim 4$ нм для угла скольжения $\varphi = 2^\circ$ и длины неупругого рассеяния $\ell \sim 100$ нм в диапазоне энергий 50 – 100 кэВ [3.1].

Радиус сферы Эвальда для электронов с энергией 20 кэВ равен $k_0 \simeq$

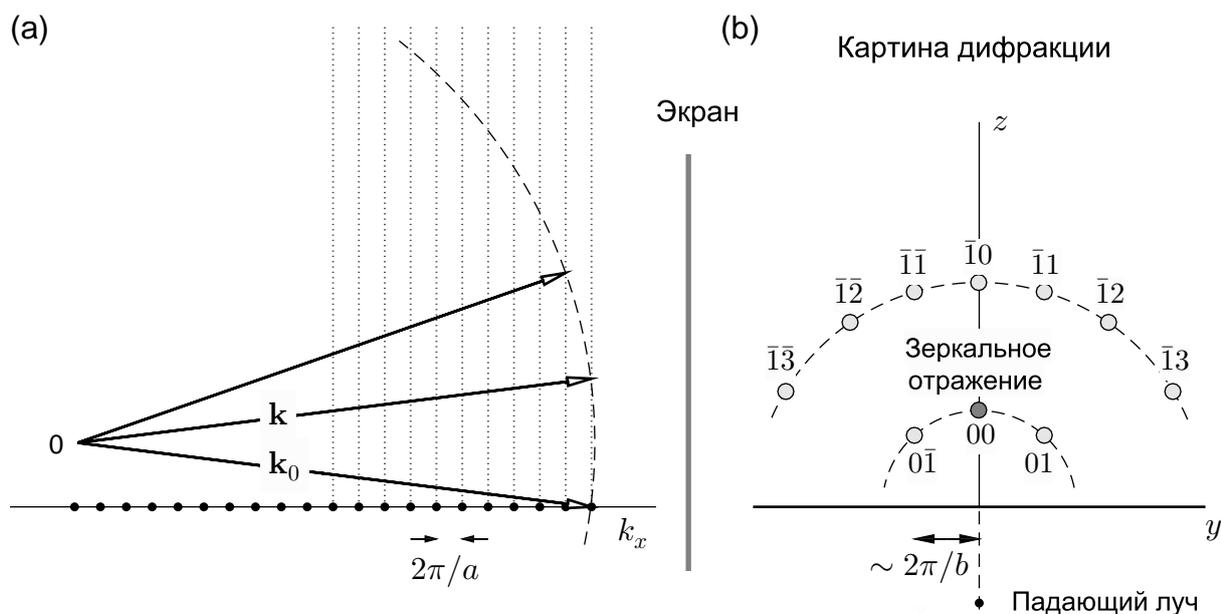


Рис. 3.9. Построение Эвальда, соответствующее типичным экспериментам по дифракции быстрых электронов (а), и схематическое представление картины дифракции для двумерной структуры с прямоугольной элементарной ячейкой со стороны наблюдателя (б). Рефлексы имеют те же индексы, что и узлы двумерной обратной решётки

700 нм^{-1} , следовательно, сфера Эвальда пересекает несколько сотен стержней обратной решётки. Если ограничиться регистрацией электронных волн, отражённых под малыми углами, то следует ожидать появления нескольких десятков дифракционных пиков на флуоресцентном экране. Поскольку параметры рассеянных волн определяются точками пересечения сферы Эвальда и стержнями обратной решётки, то сферические искажения приведут к тому, что рефлексы низших порядков приобретут эллипсоподобную форму. Кроме этого, серия видимых на экране рефлексов одного порядка будет располагаться в виде дуги с центром в точке пересечения границы тени и прямой, соединяющей проекции падающего и зеркально отражённого луча (рис. 3.9b). Используя несложный алгоритм, можно численными методами устранить сферические искажения и преобразовать наблюдаемую картину дифракции быстрых электронов в привычную картину обратного пространства.

На рис. 3.8d показана картина дифракции для рассмотренной нами выше реконструкции $\text{Si}(111)1 \times 1\text{-Tl}$. На картине дифракции видны серии рефлексов первого и второго порядка, а также падающий и зеркально отражённый лучи. Поворот образца в азимутальном направлении приведет к смещению точки О, соответствующей центрам дуг, и искажению всей картины дифракции. Следовательно, симметричная картина дифракции может наблюдаться только для выделенных ориентаций образца относительно плоскости падения электронной волны.

Аппаратуру для исследования дифракции быстрых электронов часто

устанавливают в высоковакуумных камерах роста для контроля качества формирующихся поверхностных структур и тонких плёнок [3.1]. Тот факт, что электронная пушка и флуоресцентный экран разнесены в пространстве, позволяет проводить измерения непосредственно в процессе осаждения.

Список литературы

- 3.1 Оура К., Лифшиц В. Г., Саранин А. А., Зотов А. В., Катаяма М. *Введение в физику поверхности*. – М.: Наука, 2006. – 490 с.
- 3.2 Ichimiya A., Cohen P. I. *Reflection high energy electron diffraction*. – Cambridge University Press, 2004. – 353 p.
- 3.3 Ашкрофт Н., Мермин Н. *Физика твёрдого тела*. – М.: Наука. т. 1, 1979. – 399 с.
- 3.4 Каули Дж., *Физика дифракции*. – М.: Мир, 1979. – 431 с.
- 3.5 Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М. *Электронная микроскопия тонких кристаллов*. – М.: Мир, 1968. – 574 с.
- 3.6 Williams D. B., Carter C. B. *Transmission electron microscopy. A textbook for materials science*. – Springer Science & Business Media, 2009.
- 3.7 Сахаров Н. В., Фаддеев М. А. *Растровая электронная микроскопия: учебное пособие*. – Нижний Новгород, 2020. – 96 с. – [Доступна на сайте ЭБС Лань, https://e.lanbook.com/book/191820](https://e.lanbook.com/book/191820).

Лекция 4. Отражение тепловых нейтронов от ферромагнетиков

Симметрия по отношению к обращению времени: взаимные и невзаимные эффекты в нейтронной оптике. Полное внешнее отражение и поляризаторы нейтронов. Отражение нейтронов от систем с неколлинеарным магнитным полем: расщепление нейтронного пучка.

Нейтроны представляют собой электрически нейтральные частицы с массой $m_n = 1.67 \cdot 10^{-27}$ кг, спином $1/2$ и ненулевым магнитным моментом $\mu_n = -5.05 \cdot 10^{-27}$ Дж/Тл ($m_n = 1838 m_0$, где m_0 – масса покоя электрона). Магнитный момент нейтрона направлен противоположно спину и по абсолютной величине равен 1.91 ядерного магнетона или $\sim 10^{-3} \mu_B$, где $\mu_B = |e|\hbar/(2m_0)$ – магнетон Бора, который характеризует магнитный момент электрона.

Взаимодействие нейтронов с веществом зависит от их энергии [4.1]. Нейтроны с кинетической энергией порядка средней тепловой энергии $E \sim k_B T \simeq 25$ мэВ называются тепловыми ($k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана, $T \simeq 300$ К). Средняя скорость движения таких нейтронов $v \simeq \sqrt{3k_B T/m_n}$ по порядку величины равна $3 \cdot 10^3$ м/с, а соответствующая дебройлевская длина волны $\lambda = 2\pi\hbar/(m_n v) \sim 0.1$ нм [4.2]. Основным механизмом взаимодействия тепловых нейтронов с веществом является упругое рассеяние на ядрах. Поскольку потенциальная энергия взаимодействия нейтронов с ядрами существенно меньше кинетической энергии нейтронов, рассеяние тепловых нейтронов может быть рассчитано в борновском приближении. Это обстоятельство делает схожим описание рассеяния тепловых нейтронов, рентгеновского излучения (Лекции 1-2) и быстрых электронов (Лекция 3). Благодаря малой величине длины волны возможно наблюдение дифракционных эффектов при рассеянии нейтронов на кристаллической структуре [4.3–4.4].

В этой лекции основное внимание будет уделено проблеме «малоуглового» рассеяния нейтронов [4.5–4.6], когда твёрдое тело, с которым взаимодействуют нейтроны, может быть описано в приближении сплошной среды (см. Лекцию 1). Наличие у нейтрона собственного магнитного момента позволяет, с одной стороны, использовать нейтроны для анализа магнитной структуры кристаллов с различным типом магнитного порядка и, с другой стороны, применять ферромагнитные материалы для управления пучками нейтронов. Благодаря тому, что характерная энергия взаимодействия нейтронов с магнитным полем $|\mu_n|B$ (где B – магнитная индукция) много меньше кинетической энергии нейтронов, рассеяние нейтронов на магнитной структуре также может рассматриваться в борновском приближении.

4.1 Симметрия по отношению к обращению времени: взаимные и невзаимные эффекты в нейтронной оптике

Начнём с анализа общих свойств стационарного матричного уравнения Паули [4.7, §33]

$$\hat{H} \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}), \quad (4.1)$$

где

$$\psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \psi^{(1)}(\mathbf{r}) \\ \psi^{(2)}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$$

есть двухкомпонентная волновая функция (спинор) частицы с полуцелым спином, E – полная энергия частицы. Эффективный гамильтониан взаимодействия \hat{H} нейтрона с магнитным полем может быть записан в виде¹⁵

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_n} \Delta + U(\mathbf{r}) + |\mu_n| \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}). \quad (4.2)$$

где Δ – оператор Лапласа; $U(\mathbf{r})$ – потенциальная энергия взаимодействия нейтрона с ядрами, также называемая в нейтронной физике оптическим потенциалом; слагаемое $-\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}) = |\mu_n| \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r})$ описывает взаимодействие магнитного момента нейтрона $\hat{\boldsymbol{\mu}} = -|\mu_n| \hat{\boldsymbol{\sigma}}$ с неоднородным распределением магнитной индукции $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ (эффект Зеемана), где $\hat{\boldsymbol{\sigma}} = \{\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z\}$ – вектор матриц Паули¹⁶. Свойства решений уравнения (4.1) с гамильтонианом (4.2) зависят от минимального числа ненулевых компонент вектора магнитной индукции $\mathbf{B}(\mathbf{r})$.

Если магнитное поле имеет только одну компоненту, то всегда можно выбрать ось z параллельно полю $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ и использовать её в качестве оси квантования спина. Нетрудно показать, что матрица $\hat{\sigma}_z$ имеет собственные значения ± 1 , отвечающие двум собственным векторам

$$\hat{\sigma}_z \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1 \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad \hat{\sigma}_z \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = (-1) \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

¹⁵ Оператор импульса нерелятивистской частицы в магнитном поле имеет вид $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla - q\mathbf{A}/c$ [4.8, §111], где q – заряд частицы, \mathbf{A} – векторный потенциал. Для нейтрона $q = 0$, поэтому операторы импульса и кинетической энергии записывается в виде $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ и $E_{\text{кин}} = \hat{\mathbf{p}}^2/(2m_n) = -(\hbar^2/2m_n) \Delta$ даже при наличии магнитного поля.

¹⁶ Напоминаем вид матриц Паули [4.8, §55]

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Для такого выбора системы координат оператор $\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r})$ представляет собой диагональную матрицу $\hat{\sigma}_z B_z$. Поскольку оператор $\hat{\sigma}_z$ для однородного магнитного поля коммутирует с оператором Гамильтона

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_n} \Delta + U(\mathbf{r}) + |\mu_n| \begin{pmatrix} B_z & 0 \\ 0 & -B_z \end{pmatrix},$$

проекция спина нейтрона на ось z сохраняется. Иными словами, проекция спина нейтрона является «хорошим» квантовым числом. Это обстоятельство позволяет выбрать в качестве компонент спинора волновые функции $\psi^{(1)}(\mathbf{r}) = \psi_{\uparrow}(\mathbf{r})$ и $\psi^{(2)}(\mathbf{r}) = \psi_{\downarrow}(\mathbf{r})$, описывающие нейтрон со спином, направленным вдоль магнитного поля и против поля, соответственно. Подчеркнём, что в реальном пространстве нейтрон может совершать достаточно сложное движение, но его спиновое состояние при этом не изменяется, что позволяет нам говорить о двух независимых спиновых каналах рассеяния. В этом случае матричное уравнение Паули (4.1) сводится к двум независимым уравнениям Шрёдингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n} \Delta \psi_{\uparrow} + U(\mathbf{r}) \psi_{\uparrow} + |\mu_n| B_z \psi_{\uparrow} = E \psi_{\uparrow}, \quad (4.3a)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n} \Delta \psi_{\downarrow} + U(\mathbf{r}) \psi_{\downarrow} - |\mu_n| B_z \psi_{\downarrow} = E \psi_{\downarrow}, \quad (4.3b)$$

Легко видеть, что уравнения (4.3) для компонент спинора эквивалентны уравнениям движения бесспиновой частицы в эффективном потенциале $U(\mathbf{r}) \pm |\mu_n| B_z$.

Рассмотрим частный случай движения нейтрона в однородном пространстве ($U(\mathbf{r}) = U_0$) и однородном магнитном поле ($\mathbf{B}(\mathbf{r}) = B_z \mathbf{e}_z$). Выберем ось ξ вдоль направления движения частицы и будем считать, что эта ось в общем случае не совпадает с осями декартовой системы координат (x, y, z) , привязанной к магнитному полю. Очевидно, что решениями уравнений (4.3a)–(4.3b) являются плоские бегущие волны постоянной амплитуды

$$\psi_{\uparrow}(\xi) = a e^{ik_{\uparrow}\xi} \quad \text{и} \quad \psi_{\downarrow}(\xi) = b e^{ik_{\downarrow}\xi}, \quad (4.4)$$

где a и b – постоянные. После подстановки (4.4) в уравнения (4.3a)–(4.3b) находим, что волновые векторы k_{\uparrow} и k_{\downarrow} для нейтрона с заданной энергией и разной проекцией спина на ось z определяются соотношениями

$$k_{\uparrow} = \frac{\sqrt{2m_n}}{\hbar} \sqrt{E - U_0 - |\mu_n| B_z} \quad \text{и} \quad k_{\downarrow} = \frac{\sqrt{2m_n}}{\hbar} \sqrt{E - U_0 + |\mu_n| B_z}. \quad (4.5)$$

Отметим, что собственная энергия состояния с волновой функцией ψ_{\downarrow} меньше энергии состояния с волновой функцией ψ_{\uparrow} (для одного и того же волнового вектора), что указывает на то, что в однородном магнитном поле спин нейтрона стремится ориентироваться против магнитного поля, а магнитный момент нейтрона – параллельно полю. Прецессия спина нейтрона в однородном магнитном поле рассмотрена в Приложении 1.

Если магнитное поле имеет несколько компонент, то спиновые каналы рассеяния перестают быть независимыми и поэтому спиновое состояние частицы зависит от её движения в реальном пространстве. Для компонент спинора $\psi^{(1)}(\mathbf{r})$ и $\psi^{(2)}(\mathbf{r})$, которые уже не могут быть отождествлены с функциями, имеющими определённое значение проекции спина на ось z , мы имеем систему связанных дифференциальных уравнений второго порядка

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n}\Delta\psi^{(1)} + (U(\mathbf{r}) + |\mu_n|B_z)\psi^{(1)} + |\mu_n|(B_x - iB_y)\psi^{(2)} = E\psi^{(1)}, \quad (4.6a)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n}\Delta\psi^{(2)} + |\mu_n|(B_x + iB_y)\psi^{(1)} + (U(\mathbf{r}) - |\mu_n|B_z)\psi^{(2)} = E\psi^{(2)}. \quad (4.6b)$$

Обсудим некоторые симметричные свойства системы уравнений (4.6). Предположим, что волновая функция $\begin{pmatrix} u(\mathbf{r}) \\ v(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$ является решением системы (4.6), описывающей частицу с полуцелым спином в магнитном поле произвольной симметрии. Нетрудно показать¹⁷, что волновая функция $\begin{pmatrix} v(\mathbf{r})^* \\ -u(\mathbf{r})^* \end{pmatrix}$ также будет являться решением системы (4.6) для инверти-

¹⁷ Пусть функция $\begin{pmatrix} u(\mathbf{r}) \\ v(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$ является решением уравнений (4.6), тогда

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n}\Delta u + (U(\mathbf{r}) + |\mu_n|B_z)u + |\mu_n|(B_x - iB_y)v = Eu,$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n}\Delta v + |\mu_n|(B_x + iB_y)u + (U(\mathbf{r}) - |\mu_n|B_z)v = Ev.$$

После выполнения операции комплексного сопряжения для каждого слагаемого, замены $B_x \rightarrow -B_x$, $B_y \rightarrow -B_y$ и $B_z \rightarrow -B_z$ и перегруппировки слагаемых, получаем

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n}\Delta v^* + (U(\mathbf{r}) + |\mu_n|B_z)v^* + |\mu_n|(B_x - iB_y)(-u^*) = Ev^*.$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n}\Delta(-u^*) + |\mu_n|(B_x + iB_y)v^* + (U(\mathbf{r}) - |\mu_n|B_z)(-u^*) = E(-u^*).$$

рованного магнитного поля. Это утверждение устанавливает общие симметричные свойства решений уравнения Паули по отношению к обращению времени и является частным случаем квантово-механической теоремы взаимности для частицы с полуцелым спином в магнитном поле [4.8, §60 и §111]. Иными словами, вероятности упругого рассеяния нейтронов для прямого и обратного процессов равны при одновременном изменении знаков импульсов падающих и рассеянных частиц и направления магнитного поля на противоположное в каждой точке образца.

Для компланарного магнитного поля всегда можно выбрать систему координат таким образом, чтобы y -компонента магнитного поля была равна нулю, тогда $\mathbf{B}(\mathbf{r}) = B_x(\mathbf{r}) \mathbf{e}_x + B_z(\mathbf{r}) \mathbf{e}_z$. В этом случае можно получить дополнительные симметричные соотношения. В самом деле, для магнитного поля с нулевой y -компонентой уравнения (4.6) содержат только вещественные коэффициенты и потому не меняют своего вида после комплексного сопряжения, следовательно, функции $\begin{pmatrix} u(\mathbf{r}) \\ v(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$ и $\begin{pmatrix} u(\mathbf{r})^* \\ v(\mathbf{r})^* \end{pmatrix}$ являются решениями уравнений (4.6) для одних и тех же распределений $B_x(\mathbf{r})$ и $B_z(\mathbf{r})$. Иными словами, транспортные свойства системы являются взаимными и не изменяются при одновременной замене источника частиц на детектор и детектора на источник при сохранении неизменным магнитного поля.

Предположим, что магнитное поле имеет все три компоненты (некомпланарное распределение) и никаким выбором системы координат нельзя уменьшить число независимых компонент. В этом случае присутствие мнимых коэффициентов в уравнениях (4.6) приводит к невзаимности рассеяния спин-поляризованных нейтронов в заданном магнитном поле. Некомпланарное распределение магнитного поля характерно для некоторых видов доменных стенок, магнитных спиралей, цилиндрических магнитных доменов и скирмионов в тонких ферромагнитных плёнках. Невзаимные ячейки для нейтронов с некомпланарным магнитным полем, состоящие из нескольких магнитных зеркал, были успешно созданы в последнее десятилетие. Можно показать, что для обнаружения невзаимных эффектов в таких системах необходимо выполнение условий $(\mathbf{M}_1 \cdot [\mathbf{M}_2 \times \mathbf{M}_3]) \neq 0$ или $(\mathbf{H} \cdot [\mathbf{M}_1 \times \mathbf{M}_2]) \neq 0$, где \mathbf{M}_n – намагниченность n -го ферромагнитного зеркала, \mathbf{H} – внешнее магнитное поле (например, [4.9–4.10]). Детальный анализ особенностей рассеяния частиц в некомпланарном магнитном поле выходит за рамки лекций.

4.2 Полное внешнее отражение и поляризаторы нейтронов

Рассмотрим задачу малоуглового отражения пучка спин-поляризованных нейтронов от однородно намагниченного ферромагнетика. Предположим, что распределение потенциала и магнитной

индукции внутри ферромагнитного образца имеют вид (рис. 4.1)

$$U(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ U_0, & x > 0 \end{cases} \quad \text{и} \quad B_z(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ B_z, & x > 0 \end{cases}, \quad (4.7)$$

где $B_z = 4\pi M_0$ – магнитная индукция внутри ферромагнетика, M_0 – намагниченность насыщения.

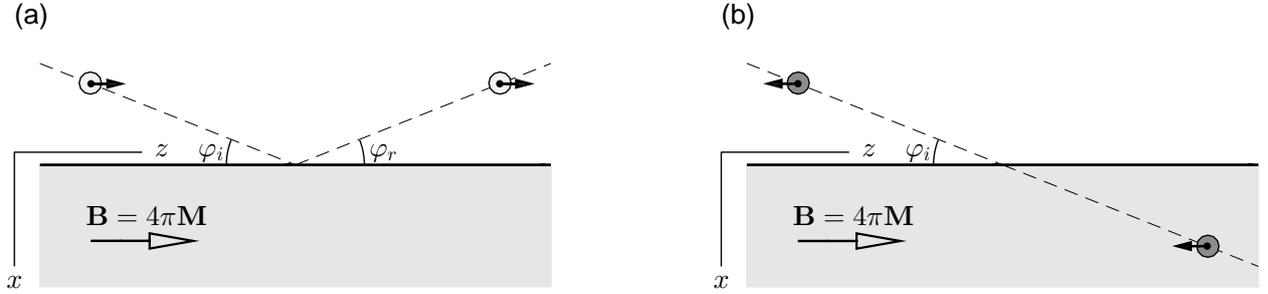


Рис. 4.1. (а) Полное отражение поляризованного пучка нейтронов со спином по полю при выполнении условия (4.12), φ_i и φ_r – углы скольжения для падающего и отражённого пучков. (б) Почти полное прохождение поляризованного пучка нейтронов со спином против поля при выполнении условия (4.12). Чёрные стрелки соответствуют проекции спина нейтрона на ось z . Вектор намагниченности \mathbf{M} ферромагнитного зеркала лежит в плоскости падения

Выберем ось z , параллельную вектору намагниченности, в качестве оси квантования спина, тогда $\psi^{(1)} = \psi_{\uparrow}$ и $\psi^{(2)} = \psi_{\downarrow}$. Уравнения (4.3) внутри ферромагнетика (при $x > 0$) могут быть записаны в следующем виде:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n} \frac{\partial^2 \psi_{\uparrow}}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m_n} \frac{\partial^2 \psi_{\uparrow}}{\partial z^2} + (U_0 + |\mu_n| B_z) \psi_{\uparrow} = E \psi_{\uparrow}, \quad (4.8a)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n} \frac{\partial^2 \psi_{\downarrow}}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m_n} \frac{\partial^2 \psi_{\downarrow}}{\partial z^2} + (U_0 - |\mu_n| B_z) \psi_{\downarrow} = E \psi_{\downarrow}. \quad (4.8b)$$

Если кинетическая энергия нейтронов существенно превышает внутриядерный потенциал ($E \gg U_0$) и энергию взаимодействия магнитного момента нейтрона с магнитным полем ($E \gg |\mu_n| B_z$), то можно приближённо считать $E \simeq \hbar^2 k^2 / (2m_n)$.

Решение системы уравнений (4.8) можно искать в виде плоских бегущих волн

$$\psi_{\uparrow}(x, z) = \psi_{\uparrow}(x) e^{ik_{\parallel} z} \quad \text{и} \quad \psi_{\downarrow}(x, z) = \psi_{\downarrow}(x) e^{ik_{\parallel} z}, \quad (4.9)$$

где $k_{\parallel} = k \cos \varphi_i = k \cos \varphi_r$ – продольная компонента волнового вектора, которая сохраняется при рассеянии на плоской поверхности; k – модуль волнового вектора падающей нейтронной волны, φ_i и φ_r – углы скольжения для падающего (incident) и отражённого (reflected) пучков нейтронов

($\varphi_r = \varphi_i$). Подставляя предполагаемый вид решения (4.9) в систему уравнений (4.8), получаем:

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi_{\uparrow}(x) + \frac{2m_n}{\hbar^2} (E \sin^2 \varphi_i - U_0 - |\mu_n| B_z) \psi_{\uparrow}(x) = 0, \quad (4.10a)$$

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi_{\downarrow}(x) + \frac{2m_n}{\hbar^2} (E \sin^2 \varphi_i - U_0 + |\mu_n| B_z) \psi_{\downarrow}(x) = 0. \quad (4.10b)$$

Полученные уравнения по форме совпадают с волновым уравнением (1.26), описывающим отражение электромагнитных волн рентгеновского диапазона от полупространства с плоской поверхностью. Анализируя условия обращения эффективных волновых векторов

$$k_{\text{эфф},\uparrow} = \frac{\sqrt{2m_n}}{\hbar} \sqrt{E \sin^2 \varphi_i - U_0 - |\mu_n| B_z} \quad \text{и}$$

$$k_{\text{эфф},\downarrow} = \frac{\sqrt{2m_n}}{\hbar} \sqrt{E \sin^2 \varphi_i - U_0 + |\mu_n| B_z}$$

в нуль, заключаем, что для нейтронов существует критический угол скольжения φ_c , соответствующий появлению экспоненциально затухающих нейтронных волн внутри ферромагнетика. Такое непроникание нейтронных волн означает полное отражение нейтронов от магнитной среды. Важно, что для нейтронов различной спиновой поляризации значения критического угла различны¹⁸

$$\varphi_{\downarrow,c} \simeq \sqrt{\frac{U_0 - |\mu_n| B_z}{E}} \quad \text{и} \quad \varphi_{\uparrow,c} \simeq \sqrt{\frac{U_0 + |\mu_n| B_z}{E}}. \quad (4.11)$$

Таким образом, в рассматриваемой модели в диапазоне углов скольжения

$$\sqrt{\frac{U_0 - |\mu_n| B_z}{E}} < \varphi_i < \sqrt{\frac{U_0 + |\mu_n| B_z}{E}} \quad (4.12)$$

нейтроны со спином, параллельным магнитному полю, полностью отражаются (рис. 4.1a), а нейтроны со спином, противоположным магнитному полю, почти полностью проходят через ферромагнитное зеркало (рис. 4.1b). Это приводит к разделению нейтронов по спину и, следовательно, к поляризации первоначально неполяризованного пучка¹⁹. Зависимость коэффициента отражения от угла скольжения схематично показана

¹⁸ При оценке критических углов мы считаем углы скольжения малыми, поэтому $\sin \varphi_i \simeq \varphi_i$.

¹⁹ Предлагаем читателю самостоятельно рассмотреть задачу об отражении нейтронов от ферромагнитного зеркала, для которого вектор \mathbf{M} направлен вдоль отражающей поверхности и перпендикулярен плоскости падения нейтронов, и показать, что эффект спиновой поляризации не зависит от ориентации вектора \mathbf{M} .

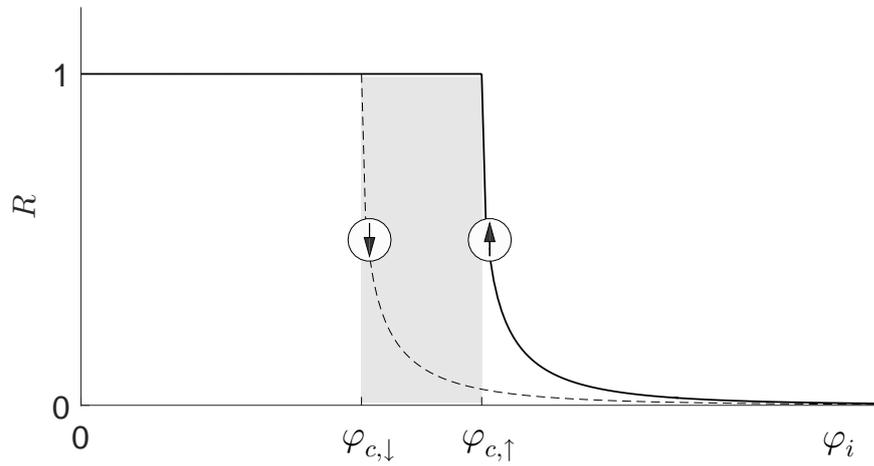


Рис. 4.2. Схематическое представление зависимости коэффициента отражения нейтронов различных поляризаций от угла скольжения φ_i падающего пучка. Заштрихованная область соответствует диапазону углов, в котором существует поляризация отражённого пучка

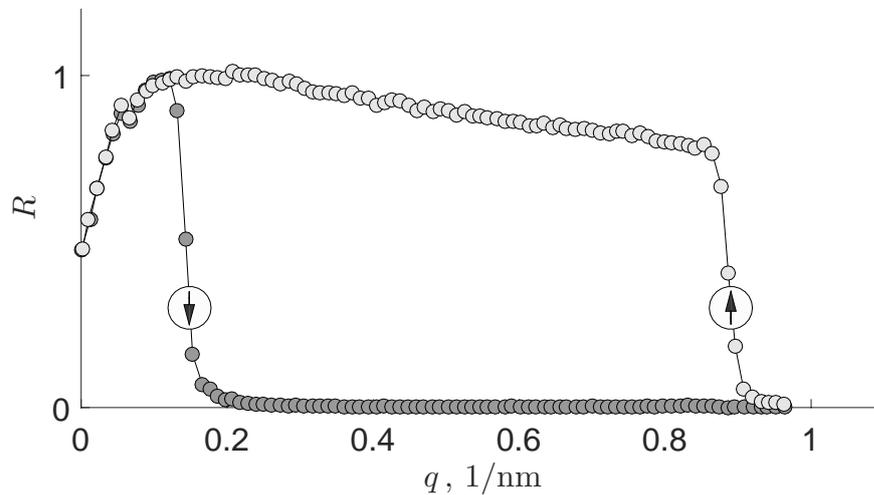


Рис. 4.3. Типичная зависимость коэффициента отражения нейтронов с различной поляризацией от сверхрешёток Fe/Si от переданного импульса $q = 2k \sin \varphi$, где φ — угол скольжения. Данные для построения рисунка взяты с сайта www.swissneutronics.ch

на рис. 4.2. Идея использования ферромагнитных зеркал в качестве поляризаторов принадлежит Блоху (F. Bloch) и активно используется в настоящее время для практического создания поляризованных нейтронных пучков (рис. 4.3).

4.3 Отражение нейтронов от систем с неколлинеарным магнитным полем: расщепление нейтронного пучка

При рассеянии нейтронов от системы с неколлинеарным распределением магнитного поля спин нейтрона не сохраняется, поскольку операторы компонент спина не коммутируют с гамильтонианом уравнения Шрёдингера ($[\hat{\sigma}_x, \hat{H}] \neq 0$, $[\hat{\sigma}_y, \hat{H}] \neq 0$ и $[\hat{\sigma}_z, \hat{H}] \neq 0$). Далее мы рассмотрим простую

систему, в которой процессы отражения и прохождения с переворотом спина при рассеянии нейтронов проявляются достаточно ярко.

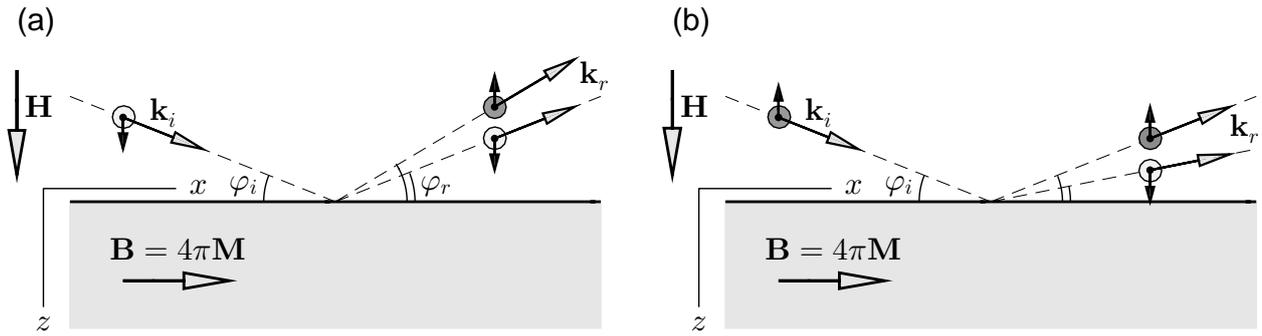


Рис. 4.4. Задача о зеемановском расщеплении спин-поляризованного пучка нейтронов при отражении от ферромагнетика в системе с неколлинеарным магнитным полем: (а) рассеяние нейтронов со спином, параллельным полю \mathbf{H} , (б) рассеяние нейтронов со спином, антипараллельным полю \mathbf{H} . Чёрные стрелки соответствуют проекции спина нейтрона на ось z . Отражение нейтронов без изменения спина всегда происходит под зеркальным углом

Предположим, что к однородно намагниченному ферромагнетику с магнитной анизотропией типа «лёгкая плоскость» (см. Лекцию 14) и намагниченностью \mathbf{M} , ориентированной параллельно плоскости границы раздела, приложено внешнее магнитное поле \mathbf{H} по нормали к поверхности (рис. 4.4). Под действием внешнего поля \mathbf{H} ферромагнетик будет изменять направление вектора намагниченности, стремясь переориентировать намагниченность параллельно внешнему полю. Однако, если $H \ll 4\pi M_0$, то изменением ориентации вектора магнитной индукции можно пренебречь. Это позволяет считать, что вне ферромагнетика локальное магнитное поле \mathbf{B} равно \mathbf{H} , а внутри ферромагнетика — $4\pi\mathbf{M}$. Следовательно, в такой системе реализуется неколлинеарное распределение магнитного поля.

Рассмотрим отражение спин-поляризованных частиц со спином и магнитным моментом, перпендикулярными поверхности образца. Выберем прямоугольную систему координат таким образом, чтобы ось z была направлена вдоль вектора \mathbf{H} , а ось x — вдоль вектора \mathbf{M} (рис. 4.4). Покажем, что при отражении от поверхности ферромагнетика спин-поляризованный пучок нейтронов расщепляется на два пучка, распространяющихся под различными углами относительно поверхности зеркала (Zeeman beam-splitting). Запишем гамильтониан взаимодействия (4.2) для рассматриваемой системы в виде

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_n} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m_n} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + U_0 \cdot f(z) +$$

$$+ |\mu_n| \begin{pmatrix} 0 & B_x \\ B_x & 0 \end{pmatrix} \cdot f(z) + |\mu_n| \begin{pmatrix} B_z & 0 \\ 0 & -B_z \end{pmatrix} \cdot (1 - f(z)),$$

где $B_x = 4\pi M_0$ и $B_z = H$; функция $f(z) = 1$ внутри ферромагнетика (при $z > 0$) и $f(z) = 0$ вне ферромагнетика (при $z < 0$). Несложно показать, что гамильтониан \hat{H} коммутирует с x -компонентой оператора импульса $\hat{p}_x = -i\hbar \partial / \partial x$ и потому продольная компонента импульса (или волнового вектора) сохраняется при рассеянии

$$k_{i,x} = k \cos \varphi_i \quad \text{и} \quad k_{r,x} = k \cos \varphi_i, \quad (4.13)$$

где k – модуль волнового вектора падающей нейтронной волны, φ_i – угол скольжения падающего пучка, $k_{i,z} = k \sin \varphi_i$ – нормальная составляющая волнового вектора падающей частицы.

Не вдаваясь в детали процесса отражения²⁰ спин-поляризованных частиц от ферромагнитного слоя, обсудим соотношение между компонентами волновых векторов для падающих и отражённых нейтронных волн вдали от отражающей поверхности. Вне ферромагнетика (при $z < 0$) система уравнений Паули (4.6) для выбранной системы координат может быть записана в виде независимых дифференциальных уравнений:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_\uparrow - \frac{\hbar^2}{2m_n} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi_\uparrow + |\mu_n| H \psi_\uparrow = E \psi_\uparrow, \quad (4.14a)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_\downarrow - \frac{\hbar^2}{2m_n} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi_\downarrow - |\mu_n| H \psi_\downarrow = E \psi_\downarrow. \quad (4.14b)$$

Можно показать, что волновые функции отражённых нейтронов имеют вид

$$\psi_\uparrow(x, z) = B_1 e^{-ik_{r,x}x} e^{-ik_{r,z,\uparrow}z} \quad \text{и} \quad \psi_\downarrow(x, z) = B_2 e^{-ik_{r,x}x} e^{-ik_{r,z,\downarrow}z}, \quad (4.15)$$

где B_1 и B_2 – неизвестные постоянные, которые должны быть определены после согласования компонент спинора и их производных на границе раздела; $k_{f,z,\uparrow} = k \sin \varphi_{f,\uparrow}$ и $k_{r,z,\downarrow} = k \sin \varphi_{r,\downarrow}$, где $\varphi_{r,\uparrow}$ и $\varphi_{r,\downarrow}$ – углы скольжения для отражённых частиц, зависящие от спина.

С учётом (4.15) запишем закон сохранения энергии для налетающих частиц со спином *вдоль* поля \mathbf{H} и отражённых частиц (рис. 4.4а)

$$\frac{\hbar^2 k_{i,z}^2}{2m_n} + |\mu_n| H = \frac{\hbar^2 k_{r,z,\uparrow}^2}{2m_n} + |\mu_n| H$$

$$\text{и} \quad \frac{\hbar^2 k_{i,z}^2}{2m_n} + |\mu_n| H = \frac{\hbar^2 k_{r,z,\downarrow}^2}{2m_n} - |\mu_n| H. \quad (4.16)$$

Легко видеть, что отражение нейтронов с сохранением спина всегда является зеркальным ($\varphi_{r,\uparrow} = \varphi_i$), поскольку $k_{r,z,\uparrow} = k_{i,z}$. Напротив, переворот

²⁰ Полное решение задачи в матричном виде приведено в монографии [4.6].

спина при рассеянии приводит к увеличению абсолютного значения перпендикулярной компоненты волнового вектора

$$k_{r,z,\downarrow}^2 = k_{i,z}^2 + \frac{2m_n}{\hbar^2} \cdot 2|\mu_n|H. \quad (4.17)$$

Из формулы (4.17) следует соотношение между углами падения и отражения

$$\sin^2 \varphi_{r,\downarrow} \simeq \sin^2 \varphi_i + \frac{2|\mu_n|H}{E}. \quad (4.18)$$

Считая углы скольжения малыми ($\varphi_i \ll 1$ и $\varphi_{r,\downarrow} \ll 1$), перепишем соотношение (4.18) для угла отражения в более простом виде

$$\varphi_{r,\downarrow} \simeq \sqrt{\varphi_i^2 + \frac{2|\mu_n|H}{E}} \simeq \varphi_i + \frac{|\mu_n|H}{E\varphi_i}. \quad (4.19)$$

Аналогичным образом можно показать, что пучок поляризованных нейтронов со спином *против* поля **H** после отражения от ферромагнитного зеркала также расщепляется на два потока (рис. 4.4b): нейтроны без изменения спина отражаются под зеркальным углом ($\varphi_{r,\downarrow} = \varphi_i$), нейтроны с переворотом спина отражаются под меньшим углом

$$\varphi_{r,\uparrow} \simeq \varphi_i - \frac{|\mu_n|H}{E\varphi_i}. \quad (4.20)$$

Предсказанное расщепление спин-поляризованного нейтронного пучка на две части наблюдалось экспериментально в работе [4.11].

Если от магнитного зеркала отражается неполяризованный пучок нейтронов, представляющий собой суперпозицию нейтронов с различной спиновой поляризацией, то следует предположить, что такой пучок будет расщепляться на три части: наиболее интенсивная часть пучка будет отражаться под зеркальным углом и содержать нейтроны обеих поляризаций, часть пучка будет отражаться под большим углом скольжения и содержать поляризованные нейтроны со спином *против* поля **H** и, наконец, часть пучка будет отражаться под меньшим углом скольжения и содержать поляризованные нейтроны со спином *по* полю **H**.

Список литературы

- 4.1 Гуревич И. И., Тарасов Л. В. *Физика нейтронов низких энергий*. – М.: Наука, 1965. – 608 с.
- 4.2 Франк А. И. *Фундаментальные свойства нейтрона: пятьдесят лет исследований* // *Успехи физических наук*, т. 137, с. 5-37 (1982).

- 4.3 Нозик Ю. З., Озеров Р. П., Хенниг К. *Т.1. Структурная нейтронография* – М.: Атомиздат, 1979. – 343 с.
- 4.4 Изюмов Ю. А., Найш В. Е., Озеров Р. П. *Т. 2. Нейтронография магнетиков.* – М.: Атомиздат, 1981. – 312 с.
- 4.5 Франк И. М. *Нейтронная оптика и ультрахолодные нейтроны* // *Успехи физических наук*, т. 161, с. 109-127 (1991).
- 4.6 Игнатович В. К. *Нейтронная оптика.* – М.: Физматлит, 2006. – 336 с.
- 4.7 Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Теоретическая физика: Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. IV. В. Б. Берестецкий, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский. Квантовая электродинамика.* – 4-е изд., испр. – М.: Физматлит, 2002. – 720 с.
- 4.8 Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Курс теоретической физики: Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. III. Квантовая механика (нерелятивистская теория).* – 6-е изд., испр. – М.: Физматлит, 2004. – 800 с.
- 4.9 Татарский Д. А., Петренко А. В., Вдовичев С. Н., Удалов О. Г., Никитенко Ю. В., Фраерман А. А. *Особенности движения частиц со спином 1/2 в некомпланарном магнитном поле* // *Успехи физических наук*, т. 186, с. 654–658 (2016).
- 4.10 Татарский Д. А. *Рассеяние тепловых нейтронов некомпланарными магнитными системами.* – Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. – Н. Новгород, 2018.
- 4.11 Felcher G. P., Adenwalla S., De Haan V. O., Van Well A. A. *Zeeman splitting of surface-scattered neutrons* // *Nature*, v. 377, p. 409-410 (1995).

Приложение 1

Предположим, что нейтрон, перед тем как попасть в область однородного магнитного поля, прошёл через поляризаторы и приобрёл определённую спиновую поляризацию. Состояние частицы с произвольной ориентацией спина по отношению к магнитному полю можно представить как суперпозицию «чистых» состояний частицы со спином по полю и против поля

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}) = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{ik_{\uparrow}\xi} + b \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{ik_{\downarrow}\xi}, \quad (4.21)$$

распространяющихся с разными скоростями, которые зависят от проекции спина на ось z ; $a = |a| e^{i\theta_a}$ и $b = |b| e^{i\theta_b}$ – комплексные коэффициенты, удовлетворяющие условию нормировки $|a|^2 + |b|^2 = 1$; θ_a и θ_b – фазы бегущих спиновых волн с разной спиновой поляризацией.

Вычислим среднее значение x -компоненты магнитного момента нейтрона в состоянии (4.21)

$$m_x \equiv -|\mu_n| \langle \hat{\psi}^* | \hat{\sigma}_x | \hat{\psi} \rangle = -|\mu_n| \left\{ a^* \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-ik_\uparrow \xi} + b^* \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{-ik_\downarrow \xi} \right\} \\ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \left\{ a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{ik_\uparrow \xi} + b \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{ik_\downarrow \xi} \right\}.$$

После перемножения матриц получаем

$$m_x = -|\mu_n| \begin{pmatrix} a^* e^{-ik_\uparrow \xi} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ a e^{ik_\uparrow \xi} \end{pmatrix} - |\mu_n| \begin{pmatrix} 0 & b^* e^{-ik_\downarrow \xi} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ a e^{ik_\uparrow \xi} \end{pmatrix} - \\ - |\mu_n| \begin{pmatrix} a^* e^{-ik_\uparrow \xi} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b e^{ik_\downarrow \xi} \\ 0 \end{pmatrix} - |\mu_n| \begin{pmatrix} 0 & b^* e^{-ik_\downarrow \xi} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b e^{ik_\downarrow \xi} \\ 0 \end{pmatrix} = \\ = -|\mu_n| \left\{ ab^* e^{-i(k_\downarrow - k_\uparrow)\xi} + a^* b e^{i(k_\downarrow - k_\uparrow)\xi} \right\}.$$

После несложных алгебраических преобразований получаем соотношение

$$m_x = -|\mu_n| \left\{ ab^* e^{-i(k_\downarrow - k_\uparrow)\xi} + a^* b e^{i(k_\downarrow - k_\uparrow)\xi} \right\} = \\ = -2|a||b| |\mu_n| \cos \left((k_\downarrow - k_\uparrow) \xi + (\theta_b - \theta_a) \right).$$

Аналогичным образом получаем средние значения y - и z -компонент магнитного момента нейтрона в состоянии (4.21)

$$m_y \equiv -|\mu_n| \langle \hat{\psi}^* | \hat{\sigma}_y | \hat{\psi} \rangle = -|\mu_n| \left\{ iab^* e^{-i(k_\downarrow - k_\uparrow)\xi} - iab^* e^{i(k_\downarrow - k_\uparrow)\xi} \right\} = \\ = 2|a||b| |\mu_n| \sin \left((k_\downarrow - k_\uparrow) z + (\theta_b - \theta_a) \right),$$

$$m_z \equiv -|\mu_n| \langle \hat{\psi}^* | \hat{\sigma}_z | \hat{\psi} \rangle = -|\mu_n| (|a|^2 - |b|^2).$$

Таким образом, при условии $|a| \neq 0$ и $|b| \neq 0$ в процессе движения частицы по траектории x - и y -компоненты среднего спина и магнитного момента частицы изменяются периодически, что соответствует *прецессии* магнитного момента частицы вокруг направления внешнего магнитного поля.

Оценим разность импульсов $k_{\downarrow} - k_{\uparrow}$ в приближении слабого внешнего поля ($|\mu_n B_z|/E \ll 1$)

$$k_{\downarrow} - k_{\uparrow} = \frac{\sqrt{2m_n(E - U_0)}}{\hbar} \left\{ \sqrt{1 + \frac{|\mu_n| B_z}{E - U_0}} - \sqrt{1 - \frac{|\mu_n| B_z}{E - U_0}} \right\} \simeq \\ \simeq \frac{\sqrt{2m_n(E - U_0)}}{\hbar} \frac{|\mu_n| B_z}{(E - U_0)} \simeq \frac{2m_n}{\hbar^2} \frac{|\mu_n| B_z}{k},$$

где $k = \sqrt{2m_n(E - U_0)}/\hbar$ – волновой вектор частицы без учёта зеемановского слагаемого. Следовательно, пространственный и временной периоды осцилляций магнитного момента равны

$$\Delta z = \frac{2\pi}{(k_{\downarrow} - k_{\uparrow})} \simeq \frac{\pi \hbar v}{|\mu_n| B_z} \quad \text{и} \quad \Delta t = \frac{\Delta z}{v} = \frac{\pi \hbar}{|\mu_n| B_z},$$

где $v = \hbar k/m_n$ есть квазиклассическая скорость частицы. Угловая частота прецессии магнитного момента равна

$$\Omega = \frac{2\pi}{\Delta t} = \frac{2|\mu_n| B_z}{\hbar}.$$

Лекция 5. Спин-зависящее рассеяние электронов и туннельное магнитосопротивление

Электронные волны в однородном ферромагнетике. Туннелирование спин-поляризованных электронов в системе с неколлинеарным распределением намагниченности. Проводимость туннельного перехода: спиновый вентиль. Магниторезистивный элемент и магнитная память с произвольным доступом.

Последовательное описание электронов в магнитном материале является сложной задачей в силу сильных спиновых корреляций. Так, например, в ферромагнетиках существует тенденция к сонаправленности спинов отдельных электронов. Такие корреляции имеют квантово-механическую обменную природу и обусловлены кулоновским взаимодействием [5.1, §62]. Одним из простых и эффективных методов решения проблемы является так называемая $s-d$ модель, предложенная Шубиным, Вонсовским и Зи-нером (например, [5.2, §22]). Предполагается, что спины локализованных d -электронов упорядочиваются ферромагнитным образом, формируя намагниченность образца $\mathbf{M}(\mathbf{r})$. Свободные s -электроны высших оболочек, обеспечивающие металлическую проводимость, взаимодействуют с локализованными d -электронами посредством локального обменного взаимодействия. Таким образом, эффективный гамильтониан $s-d$ взаимодействия имеет вид зеемановского слагаемого

$$\hat{H}_{s-d} = -J \mathbf{m}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}, \quad (5.1)$$

где J – константа, которая имеет обменную природу и характеризует эффективность $s-d$ взаимодействия (для ферромагнетиков $J > 0$); $\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \mathbf{M}(\mathbf{r})/M_0$ – единичный вектор в направлении локальной намагниченности, где M_0 – намагниченность насыщения; $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ – оператор спина электрона (см. примечание на с. 69).

Вместо обменной константы и вектора $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ часто вводят обменное поле или молекулярное поле Вейсса $\mathbf{h}(\mathbf{r}) = J \mathbf{m}(\mathbf{r})$. Для сильных ферромагнетиков (например, Fe и Co) типичная обменная энергия для электронов может достигать величин порядка 0.1 – 0.5 эВ. Сравним это значение с зеемановской энергией для электрона в магнитном поле $\mu_B B$, где $\mu_B \simeq 5.8 \cdot 10^{-5}$ эВ/Тл – магнетон Бора и B – индукция магнитного поля. Легко видеть, что зеемановская энергия порядка 0.1 эВ соответствует сверхсильным магнитным полям порядка 10^3 Тл.

5.1 Электронные волны в однородном ферромагнетике

Запишем нестационарное уравнение Паули [5.3, §33]

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (5.2)$$

для двухкомпонентной волновой функции Ψ ; эффективный гамильтониан \hat{H} для электронов проводимости в ферромагнитном металле может быть записан в виде²¹

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta + U(\mathbf{r}) - J \mathbf{m}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}. \quad (5.3)$$

Первое и второе слагаемые в соотношении (5.3) соответствуют кинетической и потенциальной энергиям электрона, m^* – эффективная масса электронов в зоне проводимости; третье слагаемое $-J \mathbf{m}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}$ есть зеемановская энергия взаимодействия в s - d модели. Отметим сходство гамильтониана (5.3), описывающего спин-поляризованные электроны в s - d модели, и гамильтониана (4.2), описывающего спин-поляризованные нейтроны. Основное отличие между гамильтонианами (5.3) и (4.2) связано с разным знаком последнего слагаемого, которое объясняет тенденцию к выстраиванию спина нейтронов против магнитного поля, а спина электронов вдоль эффективного магнитного поля. Отметим также, что электроны в рамках s - d модели взаимодействуют с вектором намагниченности \mathbf{M} , в то время как нейтроны взаимодействуют с вектором магнитной индукции \mathbf{B} .

Рассмотрим стационарное состояние электрона с энергией E , для которого зависимость компонент спинора от координат и времени может быть представлена в виде $\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) e^{-iEt/\hbar}$, и перейдем к стационарному уравнению Паули

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (5.4)$$

Предположим, что намагниченность ферромагнетика не зависит от координат. Введём декартову систему координат, в которой ось z направлена вдоль вектора намагниченности, тогда обменное слагаемое принимает вид диагональной матрицы: $-J \mathbf{m} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} = -J \hat{\sigma}_z$. В этом случае в качестве компонент спинора могут быть выбраны волновые функции $\psi^{(1)} = \psi_{\uparrow}$ и $\psi^{(2)} = \psi_{\downarrow}$, описывающие электрон со спином, направленным вдоль вектора \mathbf{m} и против вектора \mathbf{m} , соответственно.

²¹ Молекулярное поле Вейсса $\mathbf{h}(\mathbf{r}) = J \mathbf{m}(\mathbf{r})$ есть удобное понятие для описания спинового упорядочения в ферромагнетиках в приближении среднего поля. Молекулярное поле не является истинным магнитным полем, следовательно, при записи оператора импульса $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$ для электрона в нулевом внешнем магнитном поле нет необходимости добавлять слагаемое $(q/c) \mathbf{A}(\mathbf{r})$.

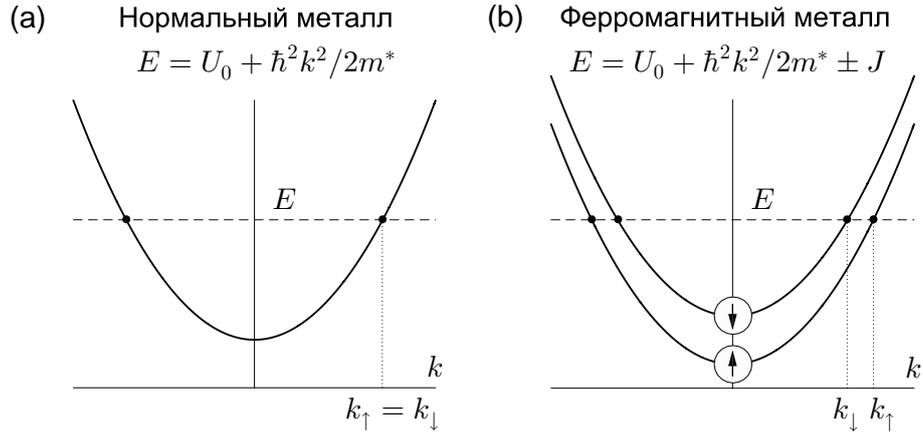


Рис. 5.1. Спектр свободного электрона в немагнитном металле (а) и в ферромагнитном металле с учётом обменного взаимодействия (б). Нижняя и верхняя спиновые подзоны соответствуют электронам со спином, параллельным или антипараллельным вектору локальной намагниченности

Внутри однородной среды уравнение Паули сводится к двум независимым дифференциальным уравнениям типа уравнения Шрёдингера для компонент спинора $\psi_{\uparrow}(\xi)$ и $\psi_{\downarrow}(\xi)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2 \psi_{\uparrow}}{d\xi^2} + U_0 \psi_{\uparrow} - J \psi_{\uparrow} = E \psi_{\uparrow}, \quad (5.5a)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2 \psi_{\downarrow}}{d\xi^2} + U_0 \psi_{\downarrow} + J \psi_{\downarrow} = E \psi_{\downarrow}, \quad (5.5b)$$

где U_0 – потенциальная энергия электрона. Здесь и далее ось ξ выбрана вдоль направления движения электрона и в общем случае не совпадает с осями декартовой системы координат (x, y, z) , привязанной к магнитной текстуре. Очевидно, что решениями уравнений (5.5) являются плоские бегущие волны постоянной амплитуды

$$\psi_{\uparrow} = a e^{ik_{\uparrow}\xi} \quad \text{и} \quad \psi_{\downarrow} = b e^{ik_{\downarrow}\xi}, \quad (5.6)$$

где a и b – произвольные постоянные. После подстановки (5.6) в уравнения (5.5) находим, что волновые векторы для электрона с заданной энергией и разной проекцией спина определяются соотношениями

$$k_{\uparrow} = \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar} \sqrt{E - U_0 + J} \quad \text{и} \quad k_{\downarrow} = \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar} \sqrt{E - U_0 - J} \quad (5.7)$$

и зависят от обменной константы J . Таким образом, в ферромагнитном металле для каждого значения E существуют две пары различных значений волнового вектора $\pm k_{\uparrow}$ и $\pm k_{\downarrow}$ (рис. 5.1b), и, таким образом, спиновое вырождение снимается. Волновой вектор для электронов нижней спиновой

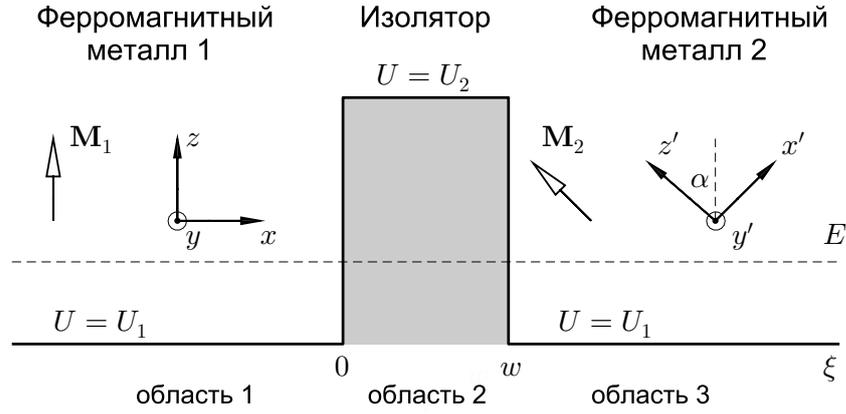


Рис. 5.2. Задача рассеяния электронов в туннельно-связанной системе двух ферромагнитных металлов с неколлинеарным распределением намагниченности. Отметим, что ориентация векторов намагниченности \mathbf{M}_1 и \mathbf{M}_2 относительно границ раздела между ферромагнитными металлами и изолирующим барьером роли не играет

подзоны с параллельной ориентацией спина всегда действительный, а для верхней подзоны с антипараллельной ориентацией спина он может быть действительным (при $E > U_0 + J$) или мнимым (при $E < U_0 + J$).

5.2 Туннелирование электронов в системе с неколлинеарным распределением намагниченности

Следуя работе [5.4], обсудим особенности спин-поляризованного транспорта в туннельном контакте с ферромагнитными берегами. Будем считать, что два объёмных ферромагнитных металла 1 и 2 с однородным распределением намагниченности и плоскими интерфейсами разделены тонким слоем изолятора толщины w (рис. 5.2). Будем также считать, что обменные константы для ферромагнетиков одинаковы и равны J , а векторы намагниченности \mathbf{M}_1 и \mathbf{M}_2 повернуты относительно друг друга на угол α . Ориентация полей \mathbf{M}_1 и \mathbf{M}_2 относительно границ раздела может быть произвольной. Введём две системы координат (x, y, z) и (x', y', z') таким образом, чтобы ось z была параллельна вектору \mathbf{M}_1 , а ось z' – параллельна вектору \mathbf{M}_2 . Выберем ось ξ перпендикулярно границам раздела и рассмотрим рассеяние электрона при нормальном падении на барьер слева.

Начнём с анализа рассеяния электрона из нижней спиновой подзоны ферромагнитного металла 1 на изолирующем барьере. Для простоты будем считать потенциальный барьер симметричным (рис. 5.2).

Внутри ферромагнитного металла 1 (область 1, $\xi < 0$) в качестве оси квантования спина можно выбрать ось z , параллельную вектору \mathbf{M}_1 . Общий вид решения, соответствующий падению частицы по спином вверх

и отражению с сохранением и переверотом спина, может быть записан как

$$\psi_{1\uparrow} = A_{1\uparrow} e^{ik_{\uparrow}\xi} + B_{1\uparrow} e^{-ik_{\uparrow}\xi} \quad \text{и} \quad \psi_{1\downarrow} = B_{1\downarrow} e^{-ik_{\downarrow}\xi}, \quad (5.8)$$

где $A_{1\uparrow}$ – амплитуда падающей волны, $B_{1\uparrow}$ и $B_{1\downarrow}$ – амплитуды отражённых волн для электронов с разной проекцией спина, $k_{\uparrow} = \sqrt{2m^*(E - U_1 + J)}/\hbar$ и $k_{\downarrow} = \sqrt{2m^*(E - U_1 - J)}/\hbar$ – волновые векторы для электронов с разной проекцией спина, где U_1 – потенциальная энергия электрона в этой области.

Внутри немагнитного изолирующего барьера (область 2, $0 < \xi < w$) в качестве оси квантования спина также можно выбрать ось z . При условии $E < U_2$ общее решение имеет вид линейной комбинации четырех нераспространяющихся волн с мнимым волновым вектором $k = i\kappa$

$$\psi_{2\uparrow} = A_{2\uparrow} e^{-\kappa\xi} + B_{2\uparrow} e^{\kappa\xi} \quad \text{и} \quad \psi_{2\downarrow} = A_{2\downarrow} e^{-\kappa\xi} + B_{2\downarrow} e^{\kappa\xi}. \quad (5.9)$$

где $\kappa = \sqrt{2m^*(U_2 - E)}/\hbar$ – мнимая часть волнового вектора, $A_{2\uparrow}$, $B_{2\uparrow}$, $A_{2\downarrow}$ и $B_{2\downarrow}$ – амплитуда затухающих и нарастающих решений для электрона с различной проекцией спина, w – ширина туннельного барьера, U_2 – высота туннельного барьера.

Внутри ферромагнитного металла 2 (область 3, $\xi > w$) в качестве оси квантования спина следует выбрать ось z' , параллельную полю \mathbf{M}_2 . Будем искать решение в виде волн, бегущих в положительном направлении оси ξ

$$\psi'_{3\uparrow} = A_{3\uparrow} e^{ik_{\uparrow}(\xi-w)} \quad \text{и} \quad \psi'_{3\downarrow} = A_{3\downarrow} e^{ik_{\downarrow}(\xi-w)}, \quad (5.10)$$

где $A_{3\uparrow}$ и $A_{3\downarrow}$ – амплитуды бегущих волн для электронов с различной проекцией спина на ось z' .

Для согласования компонент волновых функций необходимо использовать одну и ту же ось квантования спина (например, z), поэтому компоненты волновой функции в области 3 необходимо модифицировать по стандартным формулам²² преобразования спиноров. В нашем случае система координат (x', y', z') повернута относительно системы (x, y, z) на угол α вокруг оси y , поэтому для определения компонент спинора в области 3 в системе координат (x, y, z) нужно использовать матрицу поворота \hat{U}_y :

²² Связь между компонентами спинора при повороте оси квантования спина вокруг осей x , y и z декартовой системы координат на угол φ определяется матричным соотношением [5.1, §58]

$$\begin{pmatrix} \psi^{(1)} \\ \psi^{(2)} \end{pmatrix} = \hat{U} \begin{pmatrix} \psi^{(1)'} \\ \psi^{(2)'} \end{pmatrix}, \quad \text{где} \quad \hat{U}_x = \begin{pmatrix} \cos(\varphi/2) & i \sin(\varphi/2) \\ i \sin(\varphi/2) & \cos(\varphi/2) \end{pmatrix},$$

$$\hat{U}_y = \begin{pmatrix} \cos(\varphi/2) & \sin(\varphi/2) \\ -\sin(\varphi/2) & \cos(\varphi/2) \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad \hat{U}_z = \begin{pmatrix} e^{i\varphi/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\varphi/2} \end{pmatrix}.$$

$$\psi_{3\uparrow} = A_{3\uparrow} e^{ik_{\uparrow}(\xi-w)} \cos \frac{\alpha}{2} - A_{3\downarrow} e^{ik_{\downarrow}(\xi-w)} \sin \frac{\alpha}{2}, \quad (5.11a)$$

$$\psi_{3\downarrow} = A_{3\uparrow} e^{ik_{\uparrow}(\xi-w)} \sin \frac{\alpha}{2} + A_{3\downarrow} e^{ik_{\downarrow}(\xi-w)} \cos \frac{\alpha}{2}. \quad (5.11b)$$

Альтернативный способ получения общего решения (5.11) представлен в Приложении 1.

Для определения неизвестных постоянных необходимо рассмотреть стандартные граничные условия непрерывности компонент волновой функции (ψ_{\uparrow} и ψ_{\downarrow}) и первых производных ($d\psi_{\uparrow}/d\xi$ и $d\psi_{\downarrow}/d\xi$) на левой и правой стенках барьера. Граничные условия на левой стенке при $\xi = 0$ имеют вид

$$\begin{aligned} A_{1\uparrow} + B_{1\uparrow} &= A_{2\uparrow} + B_{2\uparrow}, & ik_{\uparrow} A_{1\uparrow} - ik_{\uparrow} b_{1\uparrow} &= -\varkappa A_{2\uparrow} + \varkappa B_{2\uparrow}, \\ B_{1\downarrow} &= A_{2\downarrow} + b_{2\downarrow}, & -ik_{\downarrow} B_{1\downarrow} &= -\varkappa A_{2\downarrow} + \varkappa B_{2\downarrow}. \end{aligned}$$

Граничные условия на правой стенке при $\xi = w$ могут быть записаны в следующей форме:

$$\begin{aligned} A_{2\uparrow} e^{-\varkappa w} + B_{2\uparrow} e^{\varkappa w} &= A_{3\uparrow} \cos \frac{\alpha}{2} - A_{3\downarrow} \sin \frac{\alpha}{2}, \\ -\varkappa A_{2\uparrow} e^{-\varkappa w} + \varkappa B_{2\uparrow} e^{\varkappa w} &= ik_{\uparrow} A_{3\uparrow} \cos \frac{\alpha}{2} - ik_{\downarrow} A_{3\downarrow} \sin \frac{\alpha}{2}, \\ A_{2\downarrow} e^{-\varkappa w} + B_{2\downarrow} e^{\varkappa w} &= A_{3\uparrow} \sin \frac{\alpha}{2} + A_{3\downarrow} \cos \frac{\alpha}{2}, \\ -\varkappa A_{2\downarrow} e^{-\varkappa w} + \varkappa B_{2\downarrow} e^{\varkappa w} &= ik_{\uparrow} A_{3\uparrow} \sin \frac{\alpha}{2} + ik_{\downarrow} A_{3\downarrow} \cos \frac{\alpha}{2}. \end{aligned}$$

Для малопрозрачного барьера ($e^{\varkappa w} \gg e^{-\varkappa w}$) получаем простые выражения для амплитуд электронных волн в области за барьером в зависимости от амплитуды налетающей волны $A_{1\uparrow}$ и угла разориентации α

$$\begin{pmatrix} A_{3\uparrow} \\ A_{3\downarrow} \end{pmatrix} \simeq -\frac{4ik_{\uparrow}\varkappa e^{-\varkappa w}}{(\varkappa - ik_{\uparrow})} \begin{pmatrix} \cos(\alpha/2) / (\varkappa - ik_{\uparrow}) \\ -\sin(\alpha/2) / (\varkappa - ik_{\downarrow}) \end{pmatrix} A_{1\uparrow}. \quad (5.12)$$

Предлагаем читателю самостоятельно рассмотреть задачу о рассеянии электрона из верхней спиновой подзоны ферромагнитного металла 1 и получить следующие выражения для амплитуды прошедших волн

$$\begin{pmatrix} A_{3\uparrow} \\ A_{3\downarrow} \end{pmatrix} \simeq -\frac{4ik_{\downarrow}\varkappa e^{-\varkappa w}}{(\varkappa - ik_{\downarrow})} \begin{pmatrix} -\sin(\alpha/2) / (\varkappa - ik_{\uparrow}) \\ -\cos(\alpha/2) / (\varkappa - ik_{\downarrow}) \end{pmatrix} A_{1\downarrow}, \quad (5.13)$$

где $A_{1\downarrow}$ – амплитуда падающей волны.

Для вычисления плотности спин-поляризованного тока в ферромагнитном металле используем выражение (см. Приложение 2)

$$\mathbf{j} = \left(\frac{e\hbar}{m^*} \right) \left\{ \text{Im}(\psi_{\uparrow}^* \nabla \psi_{\uparrow}) + \text{Im}(\psi_{\downarrow}^* \nabla \psi_{\downarrow}) \right\} \quad (5.14)$$

Поскольку внутри плоскостной системы плотность тока не зависит от поперечной координаты ξ , то для вычисления туннельного тока достаточно рассмотреть решения в области 3. В самом деле, в этой области для каждой проекции спина существуют только два типа волн, а не три (как в области 1) и не четыре (как в области 2).

Поставим общее решение (5.10) в области за барьером в выражение (5.25) и получим ξ -компоненту плотности туннельного тока

$$\begin{aligned} j &= \left(\frac{e\hbar}{m^*} \right) \left\{ \text{Im}(A_{3\uparrow}^* (ik_{\uparrow}) A_{3\uparrow}) + \text{Im}(A_{3\downarrow}^* (ik_{\downarrow}) A_{3\downarrow}) \right\} = \\ &= \left(\frac{e\hbar}{m^*} \right) \left\{ k_{\uparrow} |A_{3\uparrow}|^2 + (\text{Re } k_{\downarrow}) |A_{3\downarrow}|^2 \right\}. \end{aligned} \quad (5.15)$$

При рассеянии электрона со спином вверх амплитуды прошедших волн определяются соотношением (5.12), поэтому плотность тока, связанная с рассеянием одного электрона, в области за барьером равна

$$\begin{aligned} j_{\uparrow} &\simeq e \left(\frac{\hbar k_{\uparrow}}{m^*} |A_{1\uparrow}|^2 \right) \cdot \frac{16 k_{\uparrow} \chi^2 k_{\uparrow} e^{-2\chi w}}{(\chi^2 + k_{\uparrow}^2)^2} \times \\ &\quad \times \left\{ \cos^2 \frac{\alpha}{2} + \frac{(\text{Re } k_{\downarrow}) (\chi^2 + k_{\uparrow}^2)}{k_{\uparrow} (\chi^2 + k_{\downarrow}^2)} \sin^2 \frac{\alpha}{2} \right\}. \end{aligned}$$

Определим коэффициент прохождения спин-поляризованной частицы со спином вверх через барьер как отношение плотности тока в области за барьером к потоку заряда налетающей волны $(e\hbar k_{\uparrow}/m^*) |A_{1\uparrow}|^2$

$$T_{\uparrow} \simeq \frac{16 k_{\uparrow} \chi^2 k_{\uparrow} e^{-2\chi w}}{(\chi^2 + k_{\uparrow}^2)^2} \left\{ \cos^2 \frac{\alpha}{2} + \frac{(\text{Re } k_{\downarrow}) (\chi^2 + k_{\uparrow}^2)}{k_{\uparrow} (\chi^2 + k_{\downarrow}^2)} \sin^2 \frac{\alpha}{2} \right\}. \quad (5.16)$$

При рассеянии электрона со спином вниз амплитуды прошедших волн определяются соотношением (5.13), поэтому плотность тока, связанная с рассеянием одного электрона, в области за барьером равна

$$\begin{aligned} j_{\downarrow} &\simeq e \left(\frac{\hbar k_{\downarrow}}{m^*} |A_{1\downarrow}|^2 \right) \cdot \frac{16 k_{\downarrow} \chi^2 k_{\downarrow} e^{-2\chi w}}{(\chi^2 + k_{\downarrow}^2)^2} \times \\ &\quad \times \left\{ \frac{k_{\uparrow} (\chi^2 + k_{\downarrow}^2)}{k_{\downarrow} (\chi^2 + k_{\uparrow}^2)} \sin^2 \frac{\alpha}{2} + \cos^2 \frac{\alpha}{2} \right\}. \end{aligned}$$

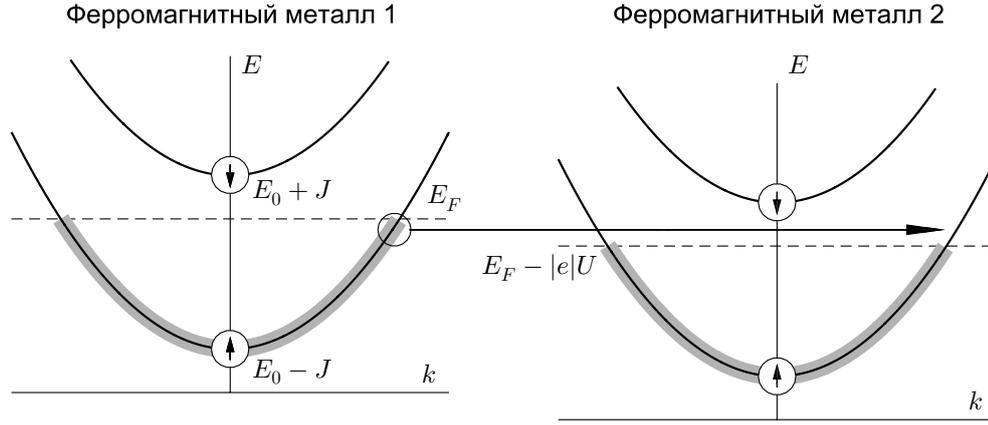


Рис. 5.3. Схематическое представление процесса туннелирования спин-поляризованных частиц из металла 1 (эмиттера) в металл 2 (коллектор) в случае, когда заполнена нижняя спиновая подзона в эмиттере. Стрелки указывают спиновое состояние подзон по отношению к локальной намагниченности. Тонкие чёрные линии соответствуют спектру свободного электрона $E = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m^* \pm J - |e|\varphi_{1,2}$ с учётом обменной и электростатической энергии ($U = \varphi_2 - \varphi_1$ есть разность потенциалов на переходе); толстые серые линии обозначают заполненные электронные состояния при нулевой температуре

Определим коэффициент прохождения спин-поляризованной частицы со спином вниз через барьер как отношение плотности тока в области за барьером к потоку заряда налетающей волны $(e\hbar k_{\downarrow} / m^*) |A_{1\downarrow}|^2$

$$T_{\downarrow} = \frac{16 k_{\downarrow} \chi^2 k_{\downarrow} e^{-2\chi w}}{(\chi^2 + k_{\downarrow}^2)^2} \left\{ \frac{k_{\uparrow}}{k_{\downarrow}} \frac{(\chi^2 + k_{\downarrow}^2)}{(\chi^2 + k_{\uparrow}^2)} \sin^2 \frac{\alpha}{2} + \cos^2 \frac{\alpha}{2} \right\}. \quad (5.17)$$

Очевидно, что для системы без ферромагнитного упорядочения ($J = 0$) $k_{\uparrow} = k_{\downarrow}$ и, следовательно, $T_{\uparrow} = T_{\downarrow}$.

5.3 Проводимость туннельного перехода: спиновый вентиль

Для простоты будем считать, что ферромагнитные металлы характеризуются равными эффективными массами, концентрацией носителей, работой выхода и намагниченностью, что соответствует рассмотренной модели симметричного потенциального барьера.

Если обменная константа достаточно велика ($E_0 + J > E_F$, где E_0 – энергия дна зоны проводимости, E_F – энергия Ферми), то при низких температурах будут заполнены состояния, соответствующие нижней спиновой подзоне в каждом ферромагнетике (рис. 5.3). При наличии конечного напряжения $\delta U = \varphi_2 - \varphi_1 > 0$ между электродами, уровень Ферми металла 2 смещается вниз относительно уровня Ферми металла 1 на величину $\delta E = |e|\delta U$. Рассмотрим электроны, находящиеся в ферромагнитном металле 1 (эмиттере) в узкой полосе энергий от $E_F - \delta E$ до E_F и налетающие на барьер слева. Такие электроны будут туннелировать практически с

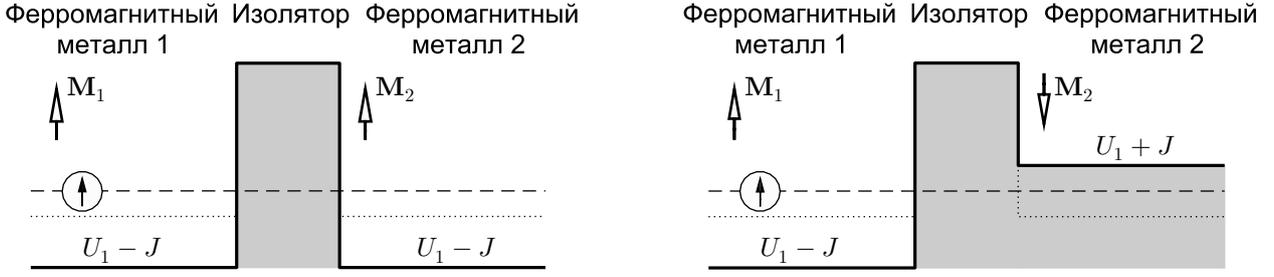


Рис. 5.4. Рассеяние электронов со спином вверх на эффективном потенциальном барьере, соответствующем параллельной (слева) и антипараллельной (справа) ориентациям намагниченности в ферромагнитных берегах. Пунктирной линией показана форма потенциального барьера без учёта обменного взаимодействия, сплошной толстой линией показана форма барьера с учётом обменного взаимодействия

одинаковой вероятностью и, следовательно, создавать поток заряда в ферромагнитном металле 2 (коллекторе), равный

$$\delta I = C \cdot T_{\uparrow} \Big|_{E=\mu} \cdot \delta U,$$

где коэффициент C учитывает вклад геометрических факторов и прозрачности потенциального барьера для электронов с энергиями, близкими к E_F . Следовательно, проводимость туннельного перехода при малых напряжениях и заполнении одной спиновой подзоны равна

$$G = \left(\frac{\delta I}{\delta U} \right)_{U \rightarrow 0} = C \cdot T_{\uparrow} \Big|_{E=E_F}. \quad (5.18)$$

Подставляя в (5.18) соотношение (5.16) и учитывая, что $\text{Re } k_{\downarrow} = 0$, получаем

$$G = C \frac{16 k_{\uparrow} \chi^2 k_{\uparrow}^2 e^{-2\chi w}}{(\chi^2 + k_{\uparrow}^2)^2} \left(\frac{1 + \cos \alpha}{2} \right). \quad (5.19)$$

Легко видеть, что максимальная проводимость туннельного перехода реализуется в случае параллельной ориентации ($\mathbf{M}_1 \uparrow \uparrow \mathbf{M}_2$ и $\alpha = 0$). При антипараллельной ориентации ($\mathbf{M}_1 \uparrow \downarrow \mathbf{M}_2$ и $\alpha = \pi$) возникает эффект спинового вентиля – полное отражение спин-поляризованных частиц потенциального барьера и, соответственно, нулевая проводимость контакта²³. Трансформация формы эффективного потенциального барьера при изменении взаимной ориентации векторов намагниченности показана на рис. 5.4.

²³ Проводимость туннельного перехода в одноподзонном случае при малых напряжениях с учётом вклада распространяющихся электронных волн всех типов и всех размерных коэффициентов равна [5.4]

$$G = \frac{e^2}{8\pi^2 \hbar} \frac{\chi}{w} \frac{8\chi^2 k_{\uparrow}^2 e^{-2\chi w}}{(\chi^2 + k_{\uparrow}^2)^2} (1 + \cos \alpha) = \frac{\chi}{\hbar w} \left(\frac{|e|}{\pi} \frac{\chi k_{\uparrow} e^{-\chi w}}{(\chi^2 + k_{\uparrow}^2)} \right)_{E=E_F}^2 (1 + \cos \alpha).$$

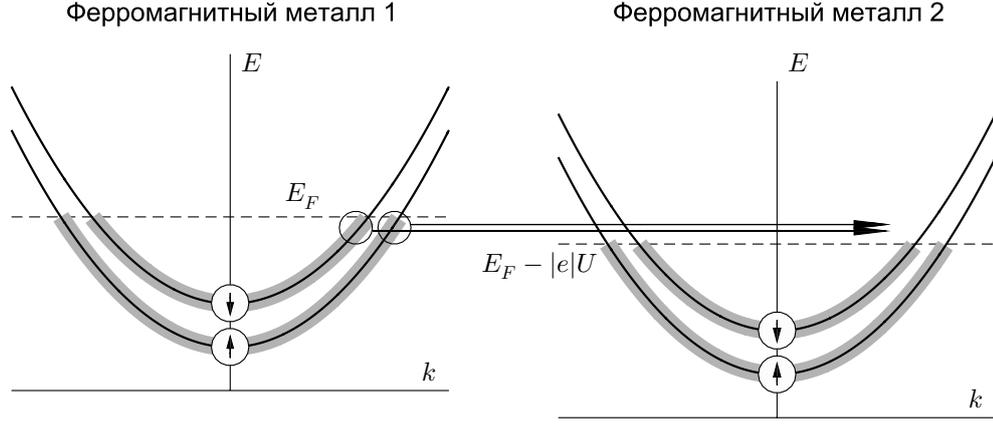


Рис. 5.5. Схематическое представление процесса туннелирования спин-поляризованных частиц из металла 1 (эмиттера) в металл 2 (коллектор) в случае, когда заполнены нижняя и верхняя спиновые подзоны

В общем случае в ферромагнетике заполнены обе спиновые подзоны (рис. 5.5). Следовательно, при вычислении проводимости следует учитывать вклады налетающих частиц с различной проекцией спина

$$G = C \cdot \left(T_{\uparrow} + T_{\downarrow} \right)_{E=E_F}. \quad (5.20)$$

Подставляя в (5.20) соотношения (5.16) и (5.17), получаем²⁴

$$G = C \cdot T_{0,\uparrow} \left\{ \cos^2 \frac{\alpha}{2} + \frac{k_{\downarrow}}{k_{\uparrow}} \frac{(\varkappa^2 + k_{\uparrow}^2)}{(\varkappa^2 + k_{\downarrow}^2)} \sin^2 \frac{\alpha}{2} \right\} + \\ + C \cdot T_{0,\downarrow} \left\{ \frac{k_{\uparrow}}{k_{\downarrow}} \frac{(\varkappa^2 + k_{\downarrow}^2)}{(\varkappa^2 + k_{\uparrow}^2)} \sin^2 \frac{\alpha}{2} + \cos^2 \frac{\alpha}{2} \right\}.$$

После несложных алгебраических преобразований получаем

$$G = 8C \varkappa^2 e^{-2\varkappa w} \frac{(\varkappa^2 + k_{\uparrow} k_{\downarrow})^2 (k_{\uparrow} + k_{\downarrow})^2}{(\varkappa^2 + k_{\uparrow}^2)^2 (\varkappa^2 + k_{\downarrow}^2)^2} \left(1 + P^2 \cos \alpha \right), \quad (5.21)$$

где

$$P = \frac{(k_{\uparrow} - k_{\downarrow}) (\varkappa^2 - k_{\uparrow} k_{\downarrow})}{(k_{\uparrow} + k_{\downarrow}) (\varkappa^2 + k_{\uparrow} k_{\downarrow})}$$

²⁴ Проводимость туннельного перехода в двухподзонном случае при малых напряжениях с учётом вклада распространяющихся электронных волн всех типов и всех размерных коэффициентов равна [5.4]

$$G = \frac{\varkappa}{\hbar w} \left(\frac{|e| \varkappa (\varkappa^2 + k_{\uparrow} k_{\downarrow}) (k_{\uparrow} + k_{\downarrow}) e^{-\varkappa w}}{\pi (\varkappa^2 + k_{\downarrow}^2) (\varkappa^2 + k_{\uparrow}^2)} \right)^2 \left(1 + P^2 \cos \alpha \right).$$

есть эффективная спиновая поляризация. Поскольку $0 < P < 1$, эффект спинового вентиля в двухподзонном случае будет неполным.

При анализе зависимости проводимости туннельного контакта от взаимной ориентации магнитных моментов \mathbf{M}_1 и \mathbf{M}_2 ферромагнитных берегов полезно использовать соображения симметричного характера. Эффект спинового вентиля является ярким примером влияния обменного взаимодействия на транспортные свойства ферромагнитных систем. В самом деле, для объяснения принципа работы спинового вентиля не требуется рассматривать релятивистские эффекты (например, сила Лоренца или спин-орбитальное взаимодействие), которые необходимы для понимания природы магнитосопротивления. Симметрия обменного взаимодействия накладывает дополнительные ограничения на возможную зависимость проводимости от параметров [5.5, §43]. В частности, эффект обменной природы не должен зависеть от ориентации магнитного момента относительно границ раздела и должен быть инвариантен относительно согласованного вращения векторов магнитного момента \mathbf{M}_1 и \mathbf{M}_2 на один и тот же угол. Инвариантной комбинацией, удовлетворяющей этим условиям, является скалярное произведение $(\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{M}_2) = |\mathbf{M}_1| |\mathbf{M}_2| \cos \alpha$ и произвольные функции от скалярного произведения. Следовательно, зависимость проводимости туннельного контакта от угла между магнитными моментами должна иметь вид

$$G = \sum_n a_n \cos^n \alpha,$$

где a_n – коэффициенты разложения. В простейшем случае для слагаемых нулевого и первого порядков получаем зависимость $G = a_0 + a_1 \cos \alpha$, которая совпадает с выражениями (5.19) и (5.21).

На рис. 5.6 показана типичная зависимость сопротивления многослойной структуры, состоящей из двух ферромагнитных плёнок CoFeV с продольной магнитной анизотропией и тонкого слоя изолятора MgO между ферромагнетиками, от внешнего параллельного магнитного поля [5.6]. Слой антиферромагнитного материала (IrMn) был использован для того, чтобы затруднить перемагничивание верхней ферромагнитной плёнки при изменении внешнего поля. В качестве начального состояния рассмотрим конфигурацию, в которой обе ферромагнитные плёнки были намагничены однородно в направлении $-\mathbf{e}_x$. Такое состояние $\mathbf{M}_1 \Downarrow \mathbf{M}_2$ соответствует минимальному поперечному сопротивлению (15 кОм). При увеличении величины внешнего поля, направленного вдоль оси \mathbf{e}_x , изменяется намагниченность нижнего слоя ($\mathbf{M}_1 \Uparrow \mathbf{M}_2$), поэтому туннельный контакт переключается в высокорезистивное состояние (45 кОм). Дальнейшее увеличение внешнего поля вызывает перемагничивание верхней плёнки, что сопровождается переключением контакта в низкорезистивное состояние (15 кОм).

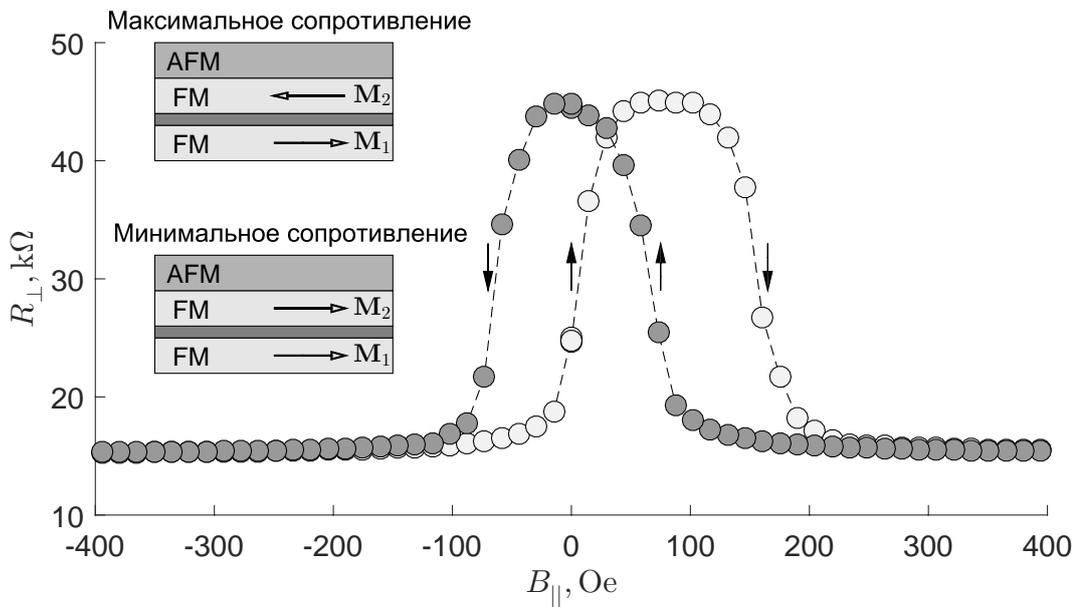


Рис. 5.6. Типичная зависимость поперечного электрического сопротивления R_{\perp} гибридной структуры CoFeB/MgO/CoFeB/IrMn от продольного магнитного поля B_{\parallel} [5.6]. Данные для построения рисунка предоставлены И. Ю. Пашенькиным (ИФМ РАН, Нижний Новгород)

Таким образом, изменение внешнего поля вызывает контролируемые и обратимые изменения сопротивления туннельного перехода (до 200%). Это свойство может быть использовано при создании датчиков магнитного поля и систем магнитной памяти.

5.4 Магниторезистивный элемент и магнитная память с произвольным доступом

Как было отмечено выше, туннельный магнитный контакт представляет собой бистабильный элемент, поперечное электрическое сопротивление которого зависит от взаимной ориентации намагниченности ферромагнитных берегов (рис. 5.7а). Если магнитные моменты ферромагнетиков сонаправлены, то эффективная туннельная прозрачность контакта возрастает и контакт переходит в низкорезистивное состояние. При антипараллельной ориентации намагниченностей контакт переходит в высокорезистивное состояние. Естественно принять эти два состояния за логические «ноль» и «единицу» и использовать магниторезистивную ячейку для построения магнитного запоминающего устройства.

На рис. 5.7b приведена принципиальная схема такого устройства, получившего название магнитной памяти с произвольным доступом (magnetic random access memory, MRAM). К каждому контакту подходят тоководы (шины), с помощью которых можно записывать/считывать информацию. Запись заключается в перемагничивании одного из ферромагнитных слоёв контакта, например, под действием магнитного поля, создаваемого элек-

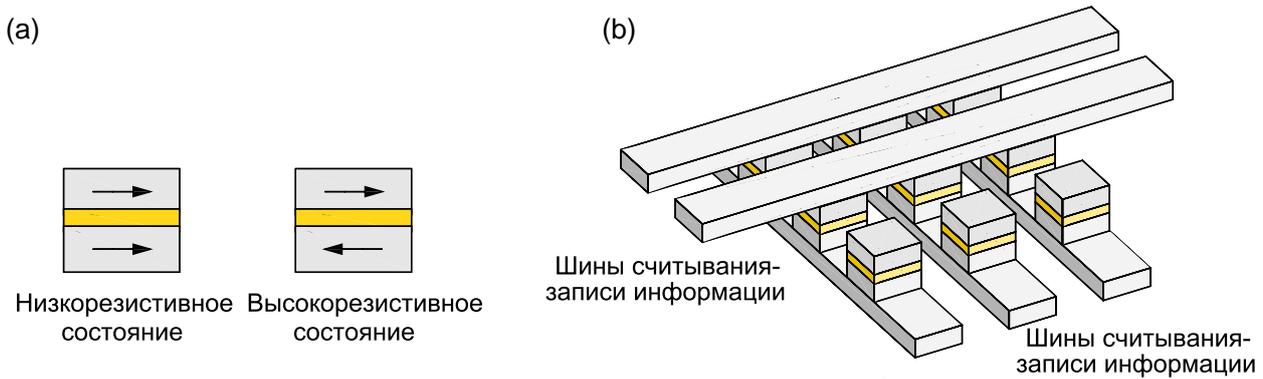


Рис. 5.7. (а) Стабильные магнитные конфигурации в туннельно-связанной системе двух ферромагнитных слоёв, соответствующие низкорезистивному состоянию (логический «ноль») и высокорезистивному состоянию (логическая «единица»). (б) Принципиальная схема магнитной памяти произвольного доступа

трическим током, протекающим по шинам, предполагая, что второй ферромагнитный электрод не меняет своей намагниченности. Считывание информации заключается в измерении поперечного сопротивления контакта, находящегося в заданном узле. Эта система памяти на металлических электродах обладает целым рядом преимуществ по сравнению с существующими полупроводниковыми устройствами. Главными достоинствами такой памяти являются её энергонезависимость и радиационная стойкость, а также отсутствие механического сканирующего устройства. Энергонезависимость магнитной памяти заключается в способности сохранять информацию в ячейке при отключении питания. Первые попытки реализовать магнитную память на основе магнитных туннельных контактов относятся к началу XXI века и продолжают до сих пор. В чем же трудности реализации этой, казалось бы, простой схемы? Во-первых, для перемагничивания магнитного электрода требуется пропускание гигантских токов ($\sim 10^7$ А/см²), что недопустимо при разработке логических систем даже в режиме импульсных токов. Поэтому не прекращаются попытки уменьшить критические токи перемагничивания или перейти к альтернативным способам управления намагниченностью. Во-вторых, измерение сопротивления заданного узла в схеме, приведённой на рис. 5.7b невозможно из-за растекания токов по всей схеме. Поэтому нужно использовать электрические ключи (диоды), которые «закрывают» все переходы, кроме заданного, поскольку сопротивление «закрытых» переходов становится много больше сопротивления заданного узла. Соединение магнитных элементов с системой электрических ключей значительно усложняет изготовление устройства. Детали этой интересной и важной проблемы изложены в обзоре [5.7].

Список литературы

- 5.1 Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Курс теоретической физики: Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. III. Квантовая механика (нерелятивистская теория). – 6-е изд., испр. – М.: Физматлит, 2004. – 800 с.
- 5.2 Вонсовский С. М., Шур Я. С. Ферромагнетизм. – ОГИЗ, Гл. изд.-во техн.-теор. лит.-ры, 1948. – 816 с.
- 5.3 Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика: Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. IV. В. Б. Берестецкий, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский. Квантовая электродинамика. – 4-е изд., испр. – М.: Физматлит, 2002. – 720 с.
- 5.4 Slonczewski J. C. *Conductance and exchange coupling of two ferromagnets by a tunneling barrier* // *Physical Review B*, vol. 39, 6995-7002 (1989).
- 5.5 Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика: Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. VIII. Электродинамика сплошных сред. – 4-е изд., стереот. – М.: Физматлит. 2005. – 656 с.
- 5.6 Пашенькин И. Ю., Сапожников М. В., Гусев Н. С., Рогов В. В., Татарский Д. А., Фраерман А. А., Волочаев М. Н. Магнитоэлектрический эффект в туннельных магниторезистивных контактах CoFeB/MgO/CoFeB // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*, т. 111, с. 815-818 (2020).
- 5.7 Apalkov D., Dieny B., Slaughter J. M. *Magnetoresistive random access memory* // *Proceedings of the IEEE*, vol. 104, p. 1796-1830 (2016).

Приложение 1

Можно предложить альтернативный способ записи общего решения (5.11) в области 3 без использования матрицы поворота. Запишем уравнения Паули для компонент спинора, описывающих электроны во втором ферромагнитном металле, используя систему координат (x, y, z)

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\Delta\psi^{(1)} + (U_0 - J \cos \alpha) \psi^{(1)} - J \sin \alpha \psi^{(2)} = E\psi^{(1)}, \quad (5.22a)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\Delta\psi^{(2)} - J \sin \alpha \psi^{(1)} + (U_0 + J \cos \alpha) \psi^{(2)} = E\psi^{(2)}. \quad (5.22b)$$

Здесь $m_x = -\sin \alpha$ и $m_z = \cos \alpha$ – компоненты единичного вектора намагниченности (рис. 5.2). Будем искать общее решение системы (5.22) в виде

$\psi^{(1)} = u e^{ik\xi}$ и $\psi^{(2)} = v e^{ik\xi}$, тогда для амплитуд волн u и v получаем систему линейных уравнений

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + U_0 - J \cos \alpha - E \right) u - J \sin \alpha v = 0, \quad (5.23a)$$

$$-J \sin \alpha v + \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + U_0 + J \cos \alpha - E \right) v = 0. \quad (5.23b)$$

Используя условие равенства нулю определителя системы уравнений (5.23), получаем спектр разрешённых состояний

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} - U_0 \mp J$$

и волновые векторы, ранее определённые соотношениями (5.7). Подставляя $k = k_{\uparrow}$ и $k = k_{\downarrow}$ в уравнение (5.23a), находим систему линейно независимых решений

$$\psi_{\uparrow} = \begin{pmatrix} \cos(\alpha/2) \\ \sin(\alpha/2) \end{pmatrix} e^{ik_{\uparrow}\xi} \quad \text{и} \quad \psi_{\downarrow} = \begin{pmatrix} -\sin(\alpha/2) \\ \cos(\alpha/2) \end{pmatrix} e^{ik_{\downarrow}\xi}. \quad (5.24)$$

Таким образом, полученное выше решение (5.10) является линейной комбинацией базисных состояний: $\hat{\psi}_z = A_{z\uparrow} \hat{\psi}_{\uparrow} + A_{z\downarrow} \hat{\psi}_{\downarrow}$.

Приложение 2

Пусть $e = -|e|$ есть элементарный заряд электрона, тогда локальный электрический заряд равен $Q = e\Psi_{\uparrow}\Psi_{\uparrow}^* + e\Psi_{\downarrow}\Psi_{\downarrow}^*$. Используем исходное нестационарное уравнение (5.2) и вычислим скорость изменения электрического заряда в данной точке

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q}{\partial t} &= e \frac{\Psi_{\uparrow}^*}{i\hbar} \left(i\hbar \frac{\partial \Psi_{\uparrow}}{\partial t} \right) + e \frac{\Psi_{\uparrow}}{i\hbar} \left(i\hbar \frac{\partial \Psi_{\uparrow}^*}{\partial t} \right) + e \frac{\Psi_{\downarrow}^*}{i\hbar} \left(i\hbar \frac{\partial \Psi_{\downarrow}}{\partial t} \right) + e \frac{\Psi_{\downarrow}}{i\hbar} \left(i\hbar \frac{\partial \Psi_{\downarrow}^*}{\partial t} \right) = \\ &= \frac{e}{i\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \right) \left\{ \Psi_{\uparrow}^* \nabla^2 \Psi_{\uparrow} - \Psi_{\uparrow} \nabla^2 \Psi_{\uparrow}^* + \Psi_{\downarrow}^* \nabla^2 \Psi_{\downarrow} - \Psi_{\downarrow} \nabla^2 \Psi_{\downarrow}^* \right\}. \end{aligned}$$

Это соотношение можно привести к виду уравнения непрерывности $\partial Q / \partial t + \text{div } \mathbf{j} = 0$, где

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= \left(\frac{e\hbar}{m^*} \right) \left\{ \Psi_{\uparrow}^* \nabla^2 \Psi_{\uparrow} - \Psi_{\uparrow} \nabla^2 \Psi_{\uparrow}^* + \Psi_{\downarrow}^* \nabla^2 \Psi_{\downarrow} - \Psi_{\downarrow} \nabla^2 \Psi_{\downarrow}^* \right\} = \\ &= \left(\frac{e\hbar}{m^*} \right) \left\{ \text{Im}(\psi_{\uparrow}^* \nabla \psi_{\uparrow}) + \text{Im}(\psi_{\downarrow}^* \nabla \psi_{\downarrow}) \right\} \quad (5.25) \end{aligned}$$

есть плотность спин-поляризованного тока.

Глава 2

Электронные свойства поверхности

Лекция 6. Поверхностные электронные состояния

Зонный спектр и поверхностные электронные состояния в модели сильной связи. Зонный спектр и поверхностные электронные состояния в модели слабой связи. Поверхностные электронные состояния в потенциале изображения. Обобщение на трёхмерный случай.

Хорошо известно (см., например, [6.1, гл. 1] и [6.2, гл. 8]), что решениями стационарного уравнения Шрёдингера $\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$ для электрона в периодическом потенциале $V(\mathbf{r})$ являются блоховские состояния – модулированные плоские волны вида

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (6.1)$$

где n – целочисленный индекс; \mathbf{k} – волновой вектор электрона, определённый с точностью до произвольного вектора обратной решётки \mathbf{K} ; $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}+\mathbf{R})$ – периодический потенциал, где $\mathbf{R} = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3$ – произвольный вектор, представляющий собой линейную комбинацию векторов основных трансляций кристалла \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 и \mathbf{a}_3 ; $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ – периодическая функция. Можно показать, что собственная энергия для состояний (6.1) в общем случае должна зависеть от параметров n и \mathbf{k} , при этом

$$E_{n,\mathbf{k}} = E_{n,\mathbf{k}+\mathbf{K}}. \quad (6.2)$$

Совокупность всех электронных уровней, описываемых функцией $E_{n,\mathbf{k}}$ для фиксированного n и различных \mathbf{k} , называется n -й разрешённой энергетической зоной, а полный набор функций $E_{n,\mathbf{k}}$ для всех n определяет зонную структуру твёрдого тела (рис. 6.1). Разрешённые энергетические

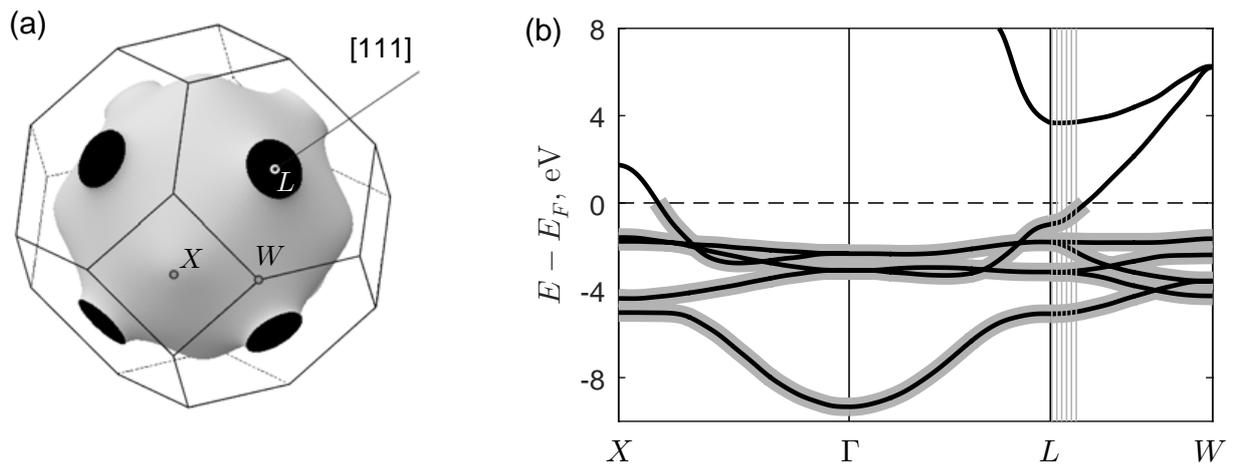


Рис. 6.1. (а) Первая зона Бриллюэна и поверхность Ферми для монокристалла Cu. (б) Зонный спектр для монокристаллов Cu вдоль направлений $[100]$ (между центром зоны Бриллюэна Γ и X) и $[111]$ (между точками Γ и L), а также в плоскости (111) (между точками L и W) (см., например, [6.2] и [6.3]); энергия Ферми E_F равна 7.9 эВ. Толстыми серыми линиями показаны заполненные состояния с $E < E_F$. Штриховкой показан интервал значений продольного импульса в окрестности точки L , соответствующий энергетической щели в спектре объёмных состояний

зоны отделены друг от друга запрещёнными зонами, внутри которых невозможно распространение бегущих электронных волн постоянной амплитуды. Подчеркнём, что выражения (6.1) и (6.2) являются следствиями периодичности потенциала, и применимы для кристаллов произвольной размерности и симметрии.

Наличие поверхности (равно как и присутствие прочих структурных дефектов) очевидным образом нарушает периодичность внутрикристаллического потенциала, что приводит к качественной перестройке энергетического спектра. Далее мы рассмотрим задачу о формировании электронных состояний, локализованных вблизи поверхности кристаллов, в двух приближениях – в моделях сильной и слабой связи¹. Модель сильной связи [6.2, гл. 10] исходит из предположения о сильной локализации электронов вблизи минимумов потенциала (т. е. вблизи положительно заряженных ионов) и потому применима для описания электронных уровней глубокого залегания. Напротив, модель слабой связи для газа почти свободных электронов [6.2, гл. 9] хорошо описывает электронные свойства металлов для высших энергетических зон.

Подчеркнём, что наличие поверхности может существенно изменить тип проводимости кристалла. Например, для полупроводников и изоля-

¹ В современной литературе поверхностные состояния в модели сильной связи часто называют состояниями Тамма, а состояния в модели слабой связи – состояниями Шокли в честь авторов пионерских работ Игоря Тамма и Уильяма Шокли (Shockley). Мы покажем, что природа состояний Тамма и Шокли одинакова и связана с локализацией электронных волн в системах с периодическим потенциалом вблизи поверхности (или края).

торов объёмная проводимость при низких температурах будет подавлена вследствие «вымораживания» носителей заряда [6.2, гл. 28]. Тем не менее, поверхностные электронные состояния могут обеспечить металлический тип проводимости вдоль поверхности для широкого класса систем с подавленной объёмной проводимостью, например, для классических полупроводников и изоляторов, а также для нового класса двумерных и трёхмерных кристаллов, называемых топологическими изоляторами [6.4–6.6]. Другим примером систем, в которых ярко проявляются поверхностные состояния, являются монокристаллы благородных металлов (Au, Cu, Ag) с ориентацией (111) [6.7]. Как известно [6.2, гл. 15], поверхность Ферми для благородных металлов представляет собой слегка деформированную сферу, которая имеет восемь «шеек» в направлениях $\langle 111 \rangle$, касающихся шестиугольных граней зоны Бриллюэна (рис. 6.1a). Вблизи точки L (т. е. внутри «шеек») для электронов, движущихся в плоскости (111) (например, в направлении $L - W$), существует щель в энергетическом спектре, отделяющая заполненные и незаполненные объёмные состояния (заштрихованная область на рис. 6.1b). Интерференция поверхностных электронных состояний вблизи дефектов на поверхности благородных металлов будет подробно обсуждаться в Лекции 7.

6.1 Зонный спектр и поверхностные электронные состояния в приближении сильной связи

Начнём с решения модельной задачи о спектре электрона в одномерном периодическом потенциале. Пусть $U_0(z)$ – потенциальная энергия электрона в поле изолированного иона (рис. 6.2a). Собственные функции $\psi_n^{(0)}(z)$ и собственные энергии $E_n^{(0)}$ электрона в таком потенциале являются решениями одномерного уравнения Шрёдингера

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)}(z) = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}(z), \quad (6.3)$$

где $\hat{H}_0 = -(\hbar^2/2m^*) d^2/dz^2 + U_0(z)$ – оператор Гамильтона, n – номер уровня размерного квантования, m^* – эффективная масса. Потенциал, представляющий собой линейную комбинацию потенциалов одиночных ям

$$V(z) = \sum_m U_0(z + ma),$$

является периодической функцией с периодом a , где a – постоянная решётки и m – целочисленный индекс, соответствующий номеру ямы. Очевидно, что вблизи каждого иона потенциал $V(z)$ будет отличаться от потенциала изолированной ямы $U_0(z)$ (рис. 6.2b), при этом $V(z) - U_0(z) < 0$.

Волновая функция электрона $\psi(z)$ в периодическом потенциале $V(z)$ является решением уравнения

$$\hat{H}\psi(z) = E\psi(z), \quad (6.4)$$

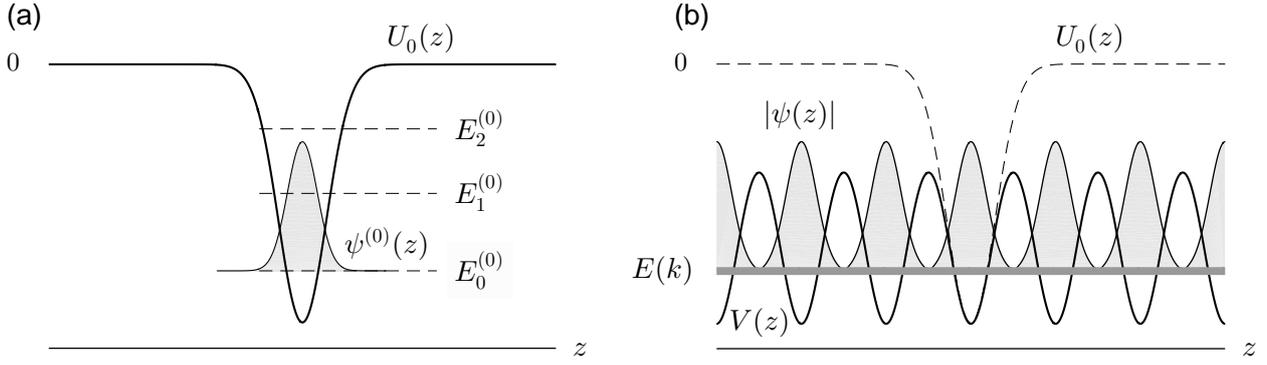


Рис. 6.2. (а) Схематическое представление изолированной потенциальной ямы $U_0(z)$ и волновой функции $\psi^{(0)}(z)$, соответствующей состоянию с наименьшей энергией $E_0^{(0)}$. (б) Схематическое представление периодического потенциала $V(z)$, который является линейной комбинацией потенциалов изолированных ям $U_0(z)$, и волновой функции основного состояния $\psi(z)$ в таком потенциале

где

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2}{dz^2} + V(z) = \hat{H}_0 + V(z) - U_0(z). \quad (6.5)$$

Далее мы ограничимся простейшим случаем формирования s -зоны, порождаемой одним атомным уровнем с наименьшей энергией ($n = 0$). Будем считать, что перекрытие волновых функций электронов, локализованных в соседних потенциальных ямах, мало. Такое предположение позволяет пренебречь эффектами гибридизации волновых функций и искать решение (6.4) в виде суперпозиции невозмущённых волновых функций, локализованных вблизи каждого иона

$$\psi(z) = \sum_m b_m \psi^{(0)}(z + ma). \quad (6.6)$$

где m – целочисленный индекс, коэффициенты b_m определяют вероятность обнаружить электрон вблизи m -го иона. Для нахождения коэффициентов b_m мы воспользуемся вариационным принципом квантовой механики [6.9, §20], который позволяет перейти от решения дифференциального уравнения (6.4) к задаче определения минимума вспомогательного функционала

$$\begin{aligned} F &\equiv \int \psi^*(z) (\hat{H} - E) \psi(z) dz = \\ &= \int \psi^*(z) \left(\hat{H}_0 + V(z) - U_0(z) - E \right) \psi(z) dz. \end{aligned} \quad (6.7)$$

Подставим предполагаемый вид решения (6.6) в функционал (6.7) и, изменяя порядок интегрирования и суммирования, получим

$$F = \sum_{m'} \sum_m b_{m'}^* b_m \int \psi_{m'}^*(z) \left((\hat{H}_0 - E) + (V(z) - U_0(z)) \right) \psi_m(z) dz,$$

где для удобства введены обозначения

$$\psi_m(z) \equiv \psi^{(0)}(z + ma) \quad \text{и} \quad \psi_{m'}(z) \equiv \psi^{(0)}(z + m'a).$$

Учитывая (6.3), получаем

$$\begin{aligned} F &= \sum_{m'} \sum_m b_{m'}^* b_m \int \psi_{m'}^*(z) \left((E_0^{(0)} - E) + (V(z) - U_0(z)) \right) \psi_m(z) dz \\ &= \sum_{m'} \sum_m b_{m'}^* b_m \left\{ (E_0^{(0)} - E) S_{m',m} + P_{m',m} \right\}, \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} S_{m',m} &\equiv \int \psi_{m'}^*(z) \psi_m(z) dz \quad \text{и} \\ P_{m',m} &\equiv \int \psi_{m'}^*(z) (V(z) - U_0(z)) \psi_m(z) dz \quad (6.8) \end{aligned}$$

есть интегралы перекрытия волновых функций, локализованные на разных узлах. Используем условие экстремальности функционала $dF/db_{m'}^* = 0$ и получим бесконечную систему линейных алгебраических уравнения для коэффициентов b_m

$$\sum_m b_m \left\{ (E_0^{(0)} - E) S_{m',m} + P_{m',m} \right\} = 0. \quad (6.9)$$

Если волновые функции электронов, локализованных в соседних ямах, не перекрываются и вероятность переходов электронов между ямами мала, то можно считать²

$$S_{m',m} = \delta_{m',m} \quad \text{и} \quad P_{m',m} = \alpha \delta_{m',m}, \quad (6.10)$$

где $\delta_{m',m}$ – символ Кронекера. В этом случае система уравнений (6.9) принимает вид

$$b_m \left(E_0^{(0)} - E + \alpha \right) = 0$$

и имеет тривиальное решение $E = E_0^{(0)} + \alpha$ для всех m . Отметим, что параметр $\alpha < 0$ характеризует понижение энергии электрона в периодическом

² Если невозмущённые волновые функции электронов в соседних ямах являются ортонормированными, то $S_{m,m} = 1$ и $S_{m',m} = 0$ для $m' \neq m$. Если принять во внимание, что волновые функции основного состояния не имеют нулей и потому не могут изменять знак, и учесть условие $V(z) - U_0(z) < 0$, то легко прийти к выводу, что $P_{m,m} < 0$ и $P_{m',m} < 0$ для $m' \neq m \pm 1$. Эти обстоятельства определяют знаки параметров $\alpha < 0$ и $\beta < 0$ в соотношениях (6.10) и (6.11).

потенциале по сравнению с потенциалом изолированной ямы из-за влияния соседних ям.

Для того чтобы учесть вероятность перехода электрона из ямы с номером m в соседние ямы с номерами $m - 1$ и $m + 1$, следует рассмотреть следующее модельное выражение

$$P_{m',m} = \alpha \delta_{m',m} + \beta (\delta_{m',m-1} + \delta_{m',m+1}), \quad (6.11)$$

где параметр $\beta < 0$ характеризует вероятность туннелирования. Подставим выражения для $S_{m',m}$ и $P_{m',m}$ в систему уравнений (6.9) и получим

$$b_m \left(E_0^{(0)} - E + \alpha \right) + \beta \left(b_{m-1} + b_{m+1} \right) = 0. \quad (6.12)$$

Решение системы (6.12) будем искать в виде блоховской волны постоянной амплитуды

$$b_m = B e^{ikam}, \quad (6.13)$$

где B – постоянная, не зависящая от m ; k – квазиимпульс электрона, который для одномерной цепочки потенциальных ям является действительной величиной³. Подставим (6.13) в уравнение (6.12) и получим так называемый зонный спектр электрона

$$e^{ikam} \left(E_0^{(0)} - E(k) + \alpha \right) + \beta \left(e^{ika(m-1)} + e^{ika(m+1)} \right) = 0$$

или

$$E(k) = E_0^{(0)} + \alpha + 2\beta \cos ka = E_0^{(0)} - |\alpha| - 2|\beta| \cos ka. \quad (6.14)$$

Легко видеть, что дискретный энергетический уровень для электрона в изолированной яме при наличии периодического потенциала «размывается» в зону⁴ шириной $4|\beta|$. Отметим, что минимальное значение собственной энергии для s -состояния равно $E_{\min} = E_0^{(0)} - |\alpha| - 2|\beta|$ и достигается в центре зоны Бриллюэна (при $k = 0$); максимальное значение собственной энергии для s -состояния равно $E_{\max} = E_0^{(0)} - |\alpha| + 2|\beta|$ и достигается на границе первой зоны Бриллюэна (при $k = \pm\pi/a$).

Теперь рассмотрим электронные свойства полуограниченной цепочки потенциальных ям (рис. 6.3). Наличие границы нарушает периодичность потенциала и, следовательно, приводит к нарушению теоремы Блоха.

³ Очевидно, что для неограниченной системы квазиимпульс k не может иметь мнимой части, поскольку в противном случае мы получим расходимость волновой функции при $z \rightarrow -\infty$ или $z \rightarrow +\infty$.

⁴ Действуя схожим образом можно показать, что каждый стационарный уровень изолированного атома будет расщепляться в энергетическую зону, ширина которой связана с вероятностью переходов электронов между соседними ямами для данной энергии.

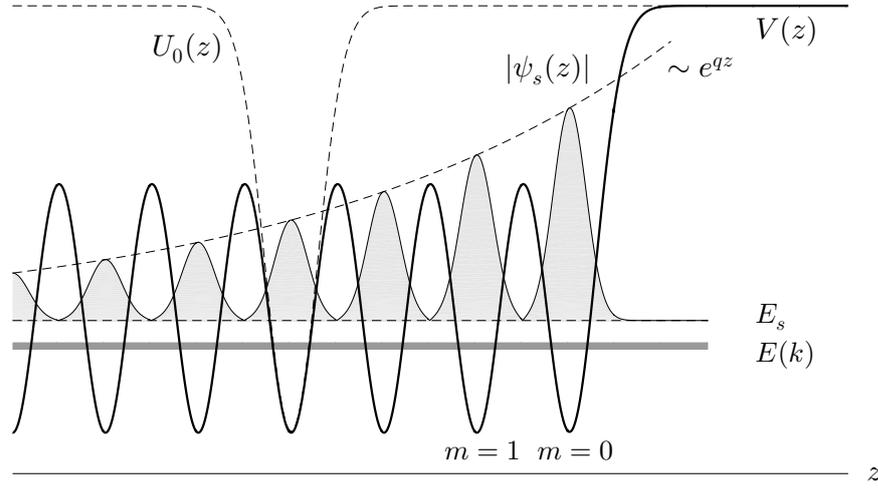


Рис. 6.3. Схематическое представление потенциала $V(z)$, соответствующего полуограниченной цепочке атомов, и волновой функции $\psi_s(z)$ для поверхностного электронного состояния. Толстая серая полоса соответствует зоне разрешённых состояний $E(k)$, описываемых соотношением (6.14)

Пусть индекс $m = 0$ соответствует крайней потенциальной яме. Поскольку атомный потенциал на поверхности должен быть ближе к потенциалу изолированной ямы, то для крайней ямы следует ввести модифицированную величину $\tilde{\alpha}$, которая удовлетворяет условию $\alpha < \tilde{\alpha} < 0$. Будем считать, что переход электрона из этой ямы в вакуум невозможен, поэтому уравнения системы (6.9) будут иметь различный вид в зависимости от индекса:

$$b_0 (E_0^{(0)} - E + \tilde{\alpha}) + \beta b_1 = 0 \quad \text{для } m = 0$$

$$\text{и } b_m (E_0^{(0)} - E + \alpha) + \beta (b_{m-1} + b_{m+1}) = 0 \quad \text{для } m \neq 0. \quad (6.15)$$

Нетрудно убедиться в том, что система уравнений (6.15) может иметь решения в виде суперпозиции решений блоховского вида $b_m = B_1 e^{ikam} + B_2 e^{-ikam}$. Следовательно, зонный спектр вида (6.14) сохраняется и для полуограниченной цепочки.

Кроме решений в виде бегущих волн существуют неоднородные электронные состояния, локализованные вблизи поверхности. Будем искать решение системы (6.15) в виде $b_m = C e^{ikam}$, тогда квазиимпульс k и энергия E_s такого состояния должны удовлетворять уравнениям

$$(E_0^{(0)} - E_s + \tilde{\alpha}) + \beta e^{ika} = 0$$

$$\text{и } (E_0^{(0)} - E_s + \alpha) + \beta (e^{ika} + e^{-ika}) = 0. \quad (6.16)$$

Вычитая первое уравнение из второго уравнения, находим, что разрешённые значения квазиимпульса являются решениями уравнения

$$e^{ika} = \frac{\beta}{\tilde{\alpha} - \alpha} < 0. \quad (6.17)$$

Очевидно, что уравнение (6.17) не имеет решения для действительных значений k . Будем искать решение уравнения (6.17) в виде $k = k' - iq$, где q – декремент затухания волновой функции ($q > 0$). Уравнение (6.17) можно переписать в следующем виде

$$e^{qa} \cdot (\cos k'a + i \sin k'a) = -\frac{|\beta|}{\tilde{\alpha} - \alpha}. \quad (6.18)$$

Поскольку правая часть уравнения (6.18) не имеет мнимой части, то следует положить $\sin k'a = 0$; следовательно, $\cos k'a = -1$. Таким образом, мы получаем волновой вектор и декремент затухания для поверхностного электронного состояния

$$k' = \pm \frac{\pi}{a} \quad \text{и} \quad q = \frac{1}{a} \ln \frac{|\beta|}{\tilde{\alpha} - \alpha}. \quad (6.19)$$

Отметим, что соотношение $k' = \pm\pi/a$ описывает первый брэгговский резонанс при рассеянии электронной волны на периодической структуре с периодом a . При выполнении этого условия в системе с периодическим потенциалом невозможно распространение бегущих волн постоянной амплитуды. Следовательно, в полуограниченной цепочке возможно появление поверхностных электронных состояний (6.3), соответствующих экспоненциальному затуханию амплитуды электронной волны вглубь кристалла.

Вычислим энергию поверхностного электронного состояния, подставляя (6.17) в первое уравнение системы (6.16)

$$E_s = E_0^{(0)} + \tilde{\alpha} + \frac{\beta^2}{\tilde{\alpha} - \alpha}.$$

Легко убедиться в том, что энергия этого состояния лежит выше потолка разрешённой зоны

$$\begin{aligned} E_s - E_{\text{макс}} &= E_0^{(0)} + \tilde{\alpha} + \frac{|\beta|^2}{(\tilde{\alpha} - \alpha)} - \left(E_0^{(0)} + \alpha + 2|\beta| \right) = \\ &= (\tilde{\alpha} - \alpha) + \frac{|\beta|^2}{(\tilde{\alpha} - \alpha)} - 2|\beta| = \frac{1}{(\tilde{\alpha} - \alpha)} (|\beta| - (\tilde{\alpha} - \alpha))^2 > 0. \end{aligned}$$

Иными словами, поверхностное электронное состояние имеет энергию, превышающую энергию бегущих электронных волн в разрешённой зоне объёмного кристалла – иными словами, энергия поверхностного состояния лежит в запрещённой зоне объёмного кристалла!

Таким образом, мы показали, что вблизи края одномерной периодической цепочки атомов может возникать локализованное электронное состояние, которое отсутствует в неограниченной цепочке. Физическая причина локализации электрона вблизи поверхности заключается в существовании

брэгговского отражения электронных волн от периодического потенциала, которое препятствует потоку вероятности вглубь кристалла. В этом смысле ситуация полностью аналогична экспоненциальному затуханию падающей электромагнитной волны в многослойной периодической структуре при выполнении резонансного условия (Лекция 2).

6.2 Зонный спектр и поверхностные электронные состояния в приближении слабой связи

Рассмотрим кристалл с плоской границей при $z = 0$ и предположим, что потенциальная энергия электрона может быть представлена в виде⁵

$$V(z) = \begin{cases} 0 & \text{при } z > 0, \\ V_0 + 2V_n \cos(2\pi n z/a) & \text{при } z < 0, \end{cases} \quad (6.20)$$

где a – постоянная решётки, V_0 и $2V_n$ – постоянная составляющая и амплитуда n -й фурье-гармоники внутрикристаллического потенциала.

В приближении почти свободного электронного газа решение стационарного уравнения Шрёдингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2}{dz^2} \psi(z) + V(z) \psi(z) = E \psi(z), \quad (6.21)$$

для потенциала (6.20) можно искать в виде суперпозиции двух неоднородных плоских бегущих волн (например, [6.2, гл. 9] и [6.10, гл. 5])

$$\psi(z) = A e^{ikz+qz} + B e^{ikz-i2\pi n z/a+qz}, \quad (6.22)$$

где m^* – эффективная масса электрона, $q > 0$ – декремент затухания волновой функции внутри кристалла. Такое представление является разумным, если вектор k лежит вблизи границы одной из зон Бриллюэна. Подставим предполагаемый вид решения (6.22) в уравнение (6.21) и получим

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m^*} (ik + q)^2 A e^{(ik+q)z} - \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(ik - \frac{i2\pi n}{a} + q \right)^2 B e^{(ik-i2\pi n/a+q)z} \\ & + \left(V_0 + V_n e^{i2\pi n z/a} + V_n e^{-i2\pi n z/a} \right) \left(A e^{(ik+q)z} + B e^{(ik-i2\pi n/a+q)z} \right) = \\ & = E \left(A e^{(ik+q)z} + B e^{(ik-i2\pi n/a+q)z} \right). \end{aligned} \quad (6.23)$$

⁵ Очевидно, что резкое изменение потенциальной энергии при $z = 0$ не может быть реализовано на практике. Тем не менее, рассматриваемая задача о вычислении энергий локализованных состояний вблизи скачкообразного изменения потенциала имеет методическую ценность, поскольку позволяет сосредоточиться на эффекте нарушения периодичности и обойти вниманием вопросы учёта электрического потенциала двойного слоя и поляризационные эффекты, которые частично будут рассмотрены в конце лекции.

Поскольку бегущие волны вида e^{ikz} и $e^{ik'z}$ с разными волновыми векторами являются линейно независимыми решениями, то равенство (6.23) должно выполняться покомпонентно. Это приводит нас к системе секулярных уравнений для определения амплитуд встречных волн A и B

$$A \left(V_0 - \frac{\hbar^2}{2m^*} (ik + q)^2 - E \right) + B V_n = 0, \quad (6.24a)$$

$$A V_n + B \left(V_0 - \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(ik - i \frac{2\pi n}{a} + q \right)^2 - E \right) = 0. \quad (6.24b)$$

Условием существования нетривиальных решений однородной системы уравнений (6.24) является равенство нулю детерминанта соответствующей матрицы. Это позволяет получить энергию неоднородного электронного состояния

$$E(k, q) = V_0 + \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{2m^*} \left\{ k^2 + \left(k - \frac{2\pi n}{a} \right)^2 - 2q^2 - 2iq \left(2k - \frac{2\pi n}{a} \right) \right\} \\ \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{\hbar^2}{2m^*} \right)^2 \left\{ k^2 - \left(k - \frac{2\pi n}{a} \right)^2 - 2iq \frac{2\pi n}{a} \right\}^2 + 4V_n^2}. \quad (6.25)$$

Отметим, что в общем виде зависимость E от k и q содержит мнимую часть. Это является свидетельством того, что неоднородные плоские волны (6.22) с произвольными значениями k и q не могут быть стационарными решениями уравнения Шрёдингера. Тем не менее, существуют два класса стационарных решений, для которых $\text{Im } E = 0$.

Во-первых, собственная энергия E является вещественной величиной при $q = 0$ и произвольном k :

$$E(k) \equiv E(k, q) \Big|_{q=0} = V_0 + \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{2m^*} \left\{ k^2 + \left(k - \frac{2\pi n}{a} \right)^2 \right\} \pm \\ \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{\hbar^2}{2m^*} \right)^2 \left\{ k^2 - \left(k - \frac{2\pi n}{a} \right)^2 \right\}^2 + 4V_n^2}. \quad (6.26)$$

Зависимость $E(k)$ показана на рис. 6.4 сплошной линией. Следовательно, модулированные электронные волны постоянной амплитуды являются стационарными решениями уравнения Шрёдингера (6.21) в пределах разрешённой зоны объёмного кристалла. Подставляя $k = \pi n/a$ в выражение (6.26), находим, что границы n -й запрещённой зоны в модели слабой связи

$$V_0 + \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m^* a^2} - |V_n| < E < V_0 + \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m^* a^2} + |V_n| \quad (6.27)$$

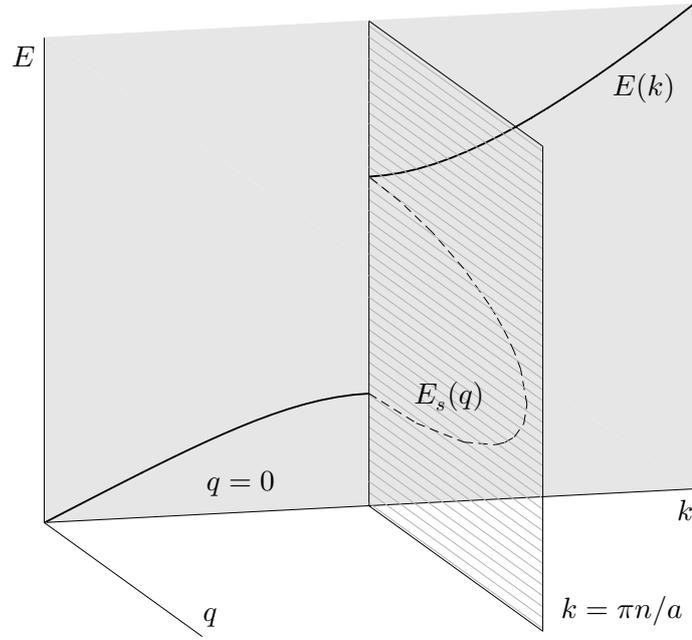


Рис. 6.4. Зависимость энергии E стационарных электронных состояний от k и q [см. соотношения (6.26)–(6.28)]. Ветка $E(k)$, соответствующая бегущим электронным волнам постоянной амплитуды, показана сплошной линией. Ветка $E_s(q)$, соответствующая поверхностным электронным состояниям, показана пунктирной линией (см. также рис. 6.5)

определяются амплитудой n -й фурье-гармоники потенциальной энергии⁶.

Во-вторых, собственная энергия E является вещественной величиной при $k = \pi n/a$ и $q < m^*a|V_n|/(\hbar^2\pi n)$:

$$E_s \equiv E(k, q) \Big|_{k=\pi n/a} = V_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_0^2 - q^2) \pm \sqrt{V_n^2 - q^2 \left(\frac{\hbar^2}{2m^*} \right)^2 \left(\frac{2\pi n}{a} \right)^2}. \quad (6.28)$$

Зависимость $E_s(q)$ показана на рис. 6.4 и 6.5 пунктирной линией. Следовательно, неоднородные электронные волны могут быть стационарными решениями уравнения Шрёдингера (6.21) при условии, что действительная часть волнового вектора равна половине вектора обратной решётки.

⁶ Подставляя $E = V_0 + \hbar^2\pi^2n^2/(2m^*a^2) - |V_n|$ и $q = 0$ (нижняя граница n -й запрещённой зоны) в уравнение (6.24а), получаем $|V_n|A + V_nB = 0$; следовательно, волновая функция $\psi(z) = A e^{i\pi n z/a} - A \cdot \text{sign} V_n \cdot e^{-i\pi n z/a}$ представляет собой стоячую электронную волну с пучностями в областях минимума потенциала. Подставляя $E = V_0 + \hbar^2\pi^2n^2/(2m_0a^2) + |V_n|$ и $q = 0$ (верхняя граница n -й запрещённой зоны) в уравнение (6.24а), получаем $-|V_n|A + V_nB = 0$; следовательно, волновая функция $\psi(z) = A e^{i\pi n z/a} + A \cdot \text{sign} V_n \cdot e^{-i\pi n z/a}$ представляет собой стоячую волну с пучностями в областях максимума потенциала.

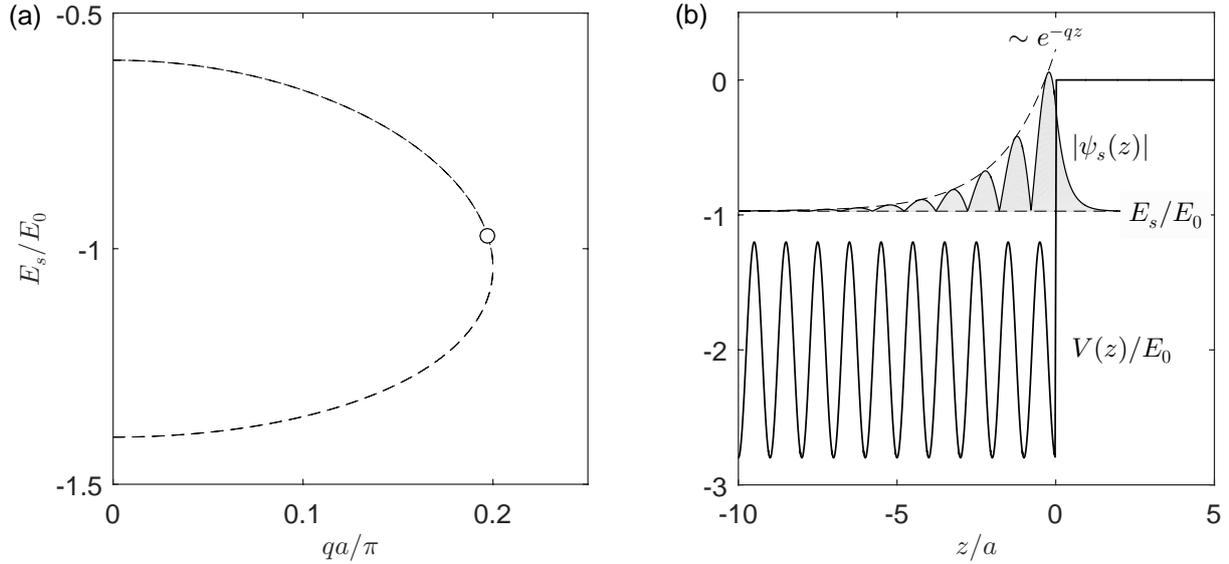


Рис. 6.5. (а) Зависимость E_s от q для поверхностных электронных состояний (также показана пунктирной линией на рис. 6.4), символ \circ показывает энергию поверхностного состояния E_s и декремент затухания волновой функции q для потенциала, показанного на рисунке (b), здесь $E_0 = \hbar^2 k^2 / (2m^*)$ – энергия свободного электрона с волновым вектором $k = \pi n/a$, соответствующим границе n -й зоны Бриллюэна. (b) Профиль потенциальной энергии $V(x)$ и волновая функция $\psi_s(z)$, соответствующая поверхностному электронному состоянию и являющаяся точным решением задачи (6.20)–(6.21)

Напомним еще раз, что это условие эквивалентно условиям дифракции Брэгга на периодической структуре (см. Лекцию 2). Очевидно, что энергия поверхностных электронных состояний лежит в пределах запрещённой зоны объёмного кристалла [сравните выражения (6.27) и (6.28)].

Для того чтобы определить параметры поверхностных электронных состояний, необходимо решить задачу согласования волновой функции внутри кристалла (6.22) при $z < 0$ и вне кристалла

$$\psi(z) = C e^{-pz} \quad (6.29)$$

при $z > 0$ вместе с первыми производными, $p > 0$ – декремент затухания волновой функции в вакууме⁷. Отметим, что согласно (6.30)–(6.31) для появления поверхностных электронных состояний необходимо рассматривать

⁷ Полное аналитическое решение задачи приведено в работе [6.8]. Если ввести вспомогательные параметры $k = \pi n/a$, $E_0 = \hbar^2 k^2 / 2m^*$ и $\cos^2 \delta = E_0 / (-V_0 - V_n)$, то для амплитуд электронных волн можно получить соотношения $A = e^{i\delta}$, $B = e^{-i\delta}$ и $C = e^{i\delta} + e^{-i\delta}$, тогда $p + q = k \operatorname{tg} \delta$,

$$q = -\frac{\pi n}{2a} \frac{V_n}{E_0} \sin 2\delta = k_0 \left(\frac{-V_n}{-V_0 - V_n} \right) \sqrt{\frac{(-V_0 - V_n)}{E_0} - 1}, \quad (6.30)$$

$$E_s = V_0 + \frac{V_0^2}{(V_0 + V_n)^2} E_0 + \frac{V_0 V_n}{(-V_0 - V_n)}. \quad (6.31)$$

потенциал с минимумом на поверхности кристалла ($V_0 < 0$ и $V_n < 0$). На рис. 6.5b представлен типичный профиль $\psi_s(z)$ для поверхностного электронного состояния в модели слабой связи.

6.3 Поверхностные электронные состояния в потенциале изображения

Скачкообразный потенциальный барьер на границе раздела «кристалл – вакуум» (6.20) является физической идеализацией, поскольку резкое изменение потенциала должно соответствовать физически нереализуемому электрическому полю бесконечной напряженности. В действительности, потенциальная энергия электрона как функция его положения должна быть плавной функцией [6.2, гл. 18]. Получим асимптотическое выражение для функции $V(z)$ на больших расстояниях от поверхности. Хорошо известно, что любая заряженная частица (в частности, электрон), расположенная вблизи проводящей поверхности, индуцирует на поверхности избыточный заряд противоположного знака, который препятствует движению пробного заряда в направлении от поверхности металла. Для вычисления силы взаимодействия между точечным зарядом и массивным проводником с плоской поверхностью можно использовать метод электрических изображений. Если пробный электрон расположен вблизи в точке $z = h$, то изображение этого заряда расположено в точке $z = -h$ (рис. 6.6a), тогда сила взаимодействия между точечными зарядами e и $-e$ на расстоянии $2h$ согласно закону Кулона равна

$$F_z(h) = -\frac{1}{\varepsilon} \frac{e^2}{(2h)^2}, \quad (6.32)$$

где ε есть диэлектрическая проницаемость вещества (для вакуума $\varepsilon = 1$). Интегрируя (6.32) по h , получаем зависимость потенциальной энергии электрона в вакууме от расстояния, отсчитываемого от поверхности, с учётом поляризационных эффектов

$$V(z) = E_{\text{вак}} - \int_z^{+\infty} F_z(h) dh = E_{\text{вак}} - \frac{1}{\varepsilon} \frac{e^2}{4z}, \quad (6.33)$$

где $E_{\text{вак}}$ есть энергия свободного электрона в вакууме. Следовательно, силы изображения понижают потенциальную энергию электрона вне металла по сравнению с идеализированным значением $E_{\text{вак}}$ (рис. 6.6b). Выражение (6.33) для потенциальной энергии предсказывает расходимость на малых расстояниях от поверхности металла (при $z = 0$), которая может быть устранена после учёта потенциала двойного заряженного слоя на поверхности кристалла [6.2, гл. 18].

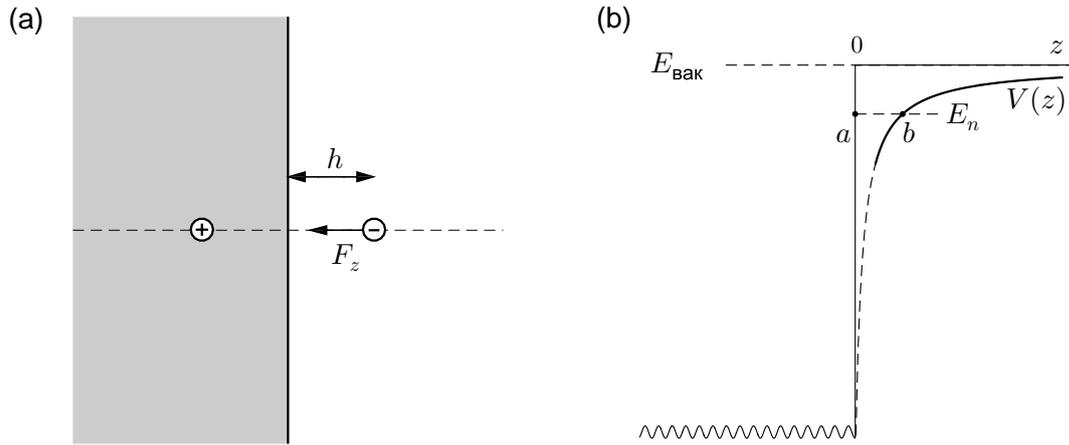


Рис. 6.6. (а) Система электрических изображений для точечного заряда вблизи проводящего полупространства с плоской поверхностью. (б) Схематическое представление зависимости потенциальной энергии электрона $V(z)$ в виде скачка потенциала (тонкая линия) и с учётом силы электрического изображения (толстая линия), a и b – классические точки поворота для состояния с энергией E_n в модели с непроницаемой стенкой при $z = 0$

Рассчитаем спектр уровней размерного квантования для электрона в потенциале изображения, используя квазиклассическое приближение Вентцеля – Крамерса – Бриллюэна (см., например, [6.10, гл. 6] и [6.11]). Для простоты будем считать, что $E_{\text{вак}} = 0$. Предположим, что энергия уровней, соответствующих поверхностным электронным состояниям, лежит в запрещённой зоне объёмного кристалла. Отсутствие распространяющихся волн в этом диапазоне энергий можно учесть дополнительным непроницаемым потенциальным барьером на поверхности кристалла. Запишем эффективный потенциал в следующем виде

$$V(z) = \begin{cases} \infty & \text{при } z < 0, \\ -e^2/4z & \text{при } z > 0, \end{cases} \quad (6.34)$$

где z – расстояние от поверхности, $a = 0$ и $b = e^2/4|E_n|$ – классические точки поворота для частицы с энергией $E_n = -|E_n|$ относительно энергии свободного электрона в вакууме (рис. 6.6b).

Полный набег фазы при распространении электронной волны по замкнутому контуру от точки a до точки b и обратно равен

$$\frac{1}{\hbar} \int_a^b p(z) dz + \varphi_b + \frac{1}{\hbar} \int_b^a (-p(z)) dz + \varphi_a = 2\pi(n - 1), \quad (6.35)$$

где φ_a и φ_b есть фазы амплитуд отражения в точках a и b , соответственно; $n = 1, 2, \dots$ – номер уровня размерного квантования. Перегруппируем слагаемые в формуле (6.35) и получаем правило квантования Бора –

Зоммерфельда

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \oint p(z) dz = n + \gamma, \quad \text{где} \quad \gamma = -\frac{\varphi_a}{2\pi} - \frac{\varphi_b}{2\pi} - 1. \quad (6.36)$$

Параметр γ учитывает сдвиг уровней размерного квантования в кулоновском потенциале из-за проникновения волновой функции в подбарьерную область (для потенциала конечной высоты при $z < 0$). Подставим $p(z) = \sqrt{2m_0(E - V(z))}$ в формулу (6.36) и после интегрирования получим

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \oint \sqrt{2m_0(E_n - U(z))} dz = \frac{e^2}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{2m_0}{|E_n|}} \frac{\pi}{8} = n + \gamma,$$

где m_0 – масса свободного электрона в вакууме. Следовательно, спектр электронных состояний, локализованных в одномерной кулоновской яме, определяется приближённым соотношением

$$E_n = -\frac{m_0 e^4}{32\hbar^2} \cdot \frac{1}{(n + \gamma)^2} = -\frac{1}{16} \frac{\text{Ry}}{(n + \gamma)^2}, \quad \text{где} \quad n = 1, 2, \dots \quad (6.37)$$

и $\text{Ry}(\text{ридберг}) \equiv m_0 e^4 / (2\hbar^2) = 13.6 \text{ эВ}$ – энергия ионизации основного состояния атома водорода. Точное решение задачи об уровнях энергии локализованных состояний в потенциале (6.34) описано в Приложении 1. Результаты численного моделирования поверхностных электронных состояний в потенциале изображения представлены в Приложении 2.

Таким образом, над поверхностью проводящего образца могут существовать поверхностные электронные состояния. В англоязычной литературе такие состояния называют *image states* или *image-potential states*. Примечательно, что спектр локализованных состояний в потенциале изображения (6.37) напоминает ридберговский спектр для водородоподобного атома $E_n = -\text{Ry}/n^2$ [6.9, §68]. Дополнительный множитель $1/16$ в формуле (6.37) связан с принятым нами способом отсчёта расстояний от поверхности образца, а от не положительного заряда, как в атоме водорода. Подчеркнём ещё раз, что природа классических поверхностных состояний Тамма – Шокли и поверхностных состояний в потенциале изображения одинакова и связана с непропусканием кристаллом электронных волн с волновым вектором, лежащим на границе одной из зон Бриллюэна. Сильное отражение электронных волн от периодического потенциала приводит к интерференции падающей и отражённой волн и формированию неоднородной стоячей волны, локализованной вблизи поверхности кристалла (см. Приложение 2).

6.4 Обобщение на трёхмерный случай

Мы показали, что при определённых условиях на краю одномерного кристалла могут возникать локализованные электронные состояния

$\psi_{s,n}(z)$, энергия которых лежит в запрещённой зоне объёмного кристалла. Полученные решения с осторожностью можно обобщить на трёхмерный случай.

Анализируя особенности электронного спектра в модели слабой связи, мы показали, что для волновых векторов в центре зоны Бриллюэна [см. соотношение (6.26)] спектр электрона в периодическом потенциале является параболическим и близким к спектру свободного электрона $E = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m_0 + V_0$. Следовательно, при анализе движения электрона в трёхмерном слабом потенциале можно считать, что волновая функция и электронный спектр имеют вид

$$\psi_n(\mathbf{r}) = A e^{ik_x x + ik_y y} \psi_{s,n}(z) \quad \text{и} \quad E_{n,\mathbf{k}_{\parallel}} = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_0} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_0} + E_n \quad (6.38)$$

при условии, что продольные компоненты волнового вектора лежат вдали от границ поверхностной (двумерной) зоны Бриллюэна. В выражении (6.38) $\psi_{s,n}(z)$ и E_n – волновая функция и собственная энергия поверхностного решения в одномерном периодическом потенциале. Если абсолютная величина продольного импульса близка к границе поверхностной зоны Бриллюэна ($|k_x| \sim \pi/a$ или $|k_y| \sim \pi/a$), то выражения (6.38) станут неприменимы, тем не менее, возможность распространения неоднородных электронных волн вдоль поверхности сохранится. Иными словами, вблизи поверхности кристалла возникает газ почти свободных электронов, которые могут обеспечить металлическую проводимость образца конечных размеров даже при криогенных температурах.

В заключение отметим, что профиль потенциальной энергии электрона вблизи поверхности реальных образцов оказывается сложнее, чем модельные профили скачкообразного изменения энергии или потенциал изображения. Часто к потенциалу изображения добавляется линейно растущий потенциал, создаваемый внешними источниками, например, иглой сканирующего туннельного микроскопа⁸. В частности, изменение формы эффективной потенциальной энергии электрона вблизи поверхности будет изменять спектр поверхностных электронных состояний (например, [6.12]), подобно сдвигу уровней энергии водородоподобного атома в постоянном электрическом поле (эффект Штарка) (см., например, [6.9, §76-§77]).

⁸ Принцип работы сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии и основы интерпретации топографических данных и спектров туннельной проводимости будут обсуждаться в Лекции 7. Там же обсудим вопросы интерференции поверхностных квазичастиц вблизи дефектов и формирования поверхностных электронных состояний в локализирующем электрическом поле, включая методики экспериментального обнаружения таких состояний.

Список литературы

- 6.1 Абрикосов А. А. *Основы теории металлов*. – М.: Мир, 1979. – 399 с.
- 6.2 Ашкрофт Н., Мермин Н. *Физика твёрдого тела*. Т. 1. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. – 519 с.
- 6.3 Papaconstantopoulos D. A. *Handbook of the band structure of elemental solids: From $Z = 1$ to $Z = 112$* . – Springer, 2015. – 655 p.
- 6.4 Волков Б. А., Панкратов О. А. *Двумерные безмассовые электроны в инверсном контакте // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики, т. 42, с. 145-148 (1985)*.
- 6.5 Hasan M. Z., Kane C. L. *Colloquium: Topological insulators // Reviews of Modern Physics, vol. 82, p. 3045–3067 (2010)*.
- 6.6 Hasan M. Z., Moore J. E. *Three-dimensional topological insulators // Annual Review of Condensed Matter Physics, vol. 2, p. 55–78 (2011)*.
- 6.7 Crommie M. F., Lutz C. P., Eigler D. M. *Imaging standing waves in a two-dimensional electronic gas // Nature, vol. 363, pp. 524-527 (1993)*.
- 6.8 Goodwin E. T. *Electronic states at the surfaces of crystals. I. The approximation of nearly free electrons // Proc. Camb. Phil. Soc., vol. 35, p. 205-220 (1939)*.
- 6.9 Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Курс теоретической физики: Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. III. Квантовая механика (нерелятивистская теория)*. – 6-е изд., испр. – М.: Физматлит, 2004. – 800 с.
- 6.10 Шикин А. М. *Формирование, электронная структура и свойства низкоразмерных структур на основе металлов*. – СПб.: ВВМ, 2011. – 432 с.
- 6.11 Echenique P. M., Pendry J. B. *The existence and detection of Rydberg states at surfaces // J. Phys. C: Solid State Phys., vol. 11, p. 2065-2075 (1978)*.
- 6.12 Aladyshkin A. Yu., Schouteden K. *Field-emission resonances in thin metallic films: Nonexponential decrease of the tunneling current as a function of the sample-to-tip distance // Journal of Physical Chemistry C, vol. 126, p. 13341–13348 (2022)*.

Приложение 1

Задача о волновых функциях и уровнях энергии водородоподобного атома в кулоновском потенциале подробно рассмотрена в монографии [6.9, §36]. Дифференциальное уравнение для радиальных функций $R(r)$ имеет вид уравнения с переменными коэффициентами

$$\frac{d^2}{dr^2}R(r) + \frac{2}{r} \cdot \frac{d}{dr}R(r) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}R(r) + \frac{2m_0}{\hbar^2}(E - U(r))R(r) = 0,$$

где $U(r) = -Ze^2/r$ – потенциал кулоновского взаимодействия электрона с зарядом $-|e|$ и ядра с зарядом $Z|e|$, ℓ – орбитальное квантовое число. Сделаем замену переменных $R(r) = f(r)/r$ и тогда для сферически-симметричного состояния ($\ell = 0$) получим дифференциальное уравнение с постоянными коэффициентами

$$f''(r) + \frac{2m_0}{\hbar^2}(E - U(r))f(r) = 0$$

$$\text{с граничным условием } f(r)\Big|_{r=0} = 0. \quad (6.39)$$

Следовательно, задача на собственные волновые функции и энергии (6.39) имеет один и тот же вид и для электрона в трёхмерном кулоновском потенциале в s -состоянии, и для электрона в одномерном кулоновском потенциале (6.34) после очевидной замены $r \rightarrow z$ и $Ze^2 \rightarrow e^2/4$. Принимая во внимание известный спектр водородоподобных состояний в размерном виде $E_n = -m_0Z^2e^4/(2\hbar^2n^2) = -Ry/n^2$ [6.9, §68], находим спектр поверхностных электронных состояний в потенциале изображения с бесконечной стенкой при $z = 0$

$$E_n = -\frac{m_0e^4}{32\hbar^2n^2} = -\frac{1}{16} \frac{Ry}{n^2}, \quad \text{где } n = 1, 2, \dots \quad (6.40)$$

Приложение 2

Дополним аналитические расчёты результатами численного моделирования. Решение задачи на собственные функции $\psi_n(z)$ и собственные значения E_n одномерного уравнения Шрёдингера (6.21) с кулоновским потенциалом изображения $V(z) = -e^2/(4z)$ и непроницаемой стенкой при $z = 0$ представлено на рис. 6.7а. Для удобства представления результатов собственные функции $|\psi_n(z)|$ смещены по вертикали на величину, пропорциональную собственной энергии E_n .

Легко видеть, что в одномерном кулоновском потенциале в самом деле возникают локализованные состояния (показаны состояния для $n = 1$ и 2), энергия которых описывается точным соотношением (6.37), в котором

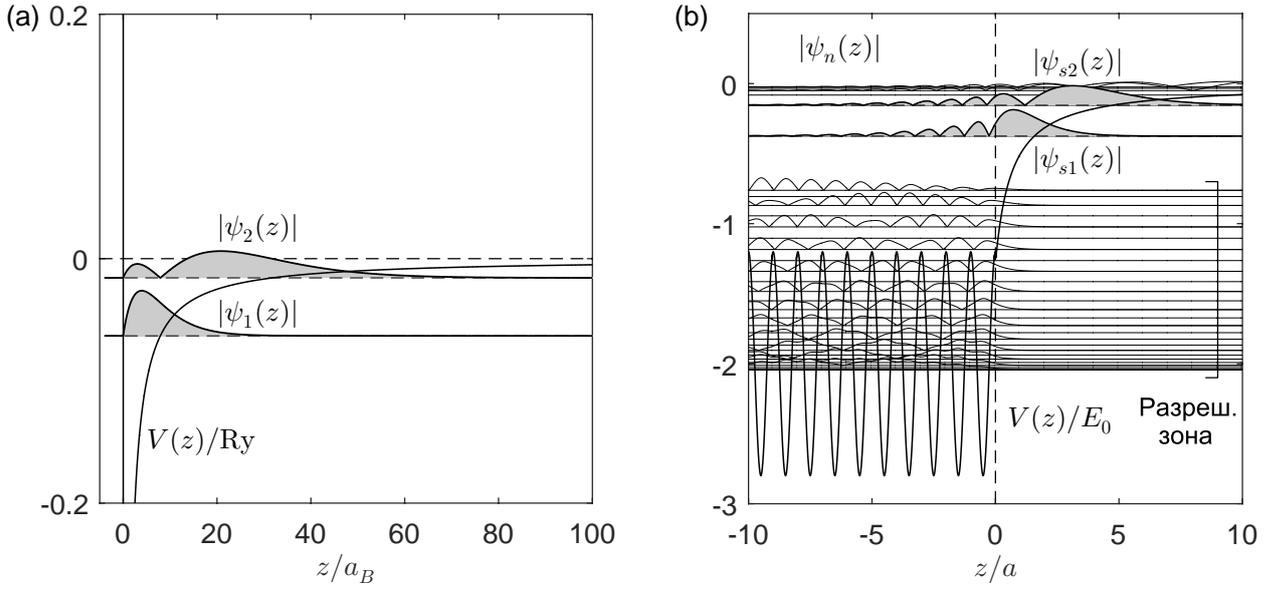


Рис. 6.7. (а) Нормированные собственные функции $\psi_1(z)$ и $\psi_2(z)$ для частицы в одномерном потенциале (6.34), представляющем собой непроницаемую стенку при $z = 0$ и кулоновский потенциал изображения при $z > 0$; спектр собственных энергий описывается соотношением $E_n = -Ry/n^2$. Потенциальная энергия $V(z)$ нормирована на 1 ридберг и показана толстой сплошной линией, $a_B = \hbar^2/(m_0e^2)$ – боровский радиус. (б) Нормированные собственные функции внутри одномерной потенциальной ямы конечной ширины с периодическим потенциалом внутри ямы и кулоновским потенциалом изображения вне ямы. Чтобы избежать загромождения рисунка, внутри разрешённой зоны показаны волновые функции для состояний с нечётными n . Потенциальная энергия $V(z)$ (показана толстой сплошной линией) нормирована на $E_0 = \hbar^2\pi^2/(2m_0a^2)$, где a – постоянная решётки. Состояния $\psi_{s1}(z)$ и $\psi_{s2}(z)$ есть поверхностные электронные состояния, лежащие внутри первой запрещённой зоны объёмного кристалла (отмечены штриховкой)

параметр γ следует положить равным нулю. Будут ли возникать локализованные состояния в кулоновском потенциале при отсутствии непроницаемой стенки? На рис. 6.7b показаны собственные функции одномерного уравнения Шрёдингера для периодического потенциала $V(z) = V_0 + 2V_1 \cos(2\pi z/a)$ при $-L < z < 0$ и $V(z) = -e^2/(4z)$ при $z > 0$, где L – ширина ямы с периодическим потенциалом, a – постоянная решётки. Поскольку модельный потенциал имеет одну фурье-компоненту, то в спектре энергий возникает одна запрещённая зона. Диапазон энергий с близко расположенными энергетическими уровнями может быть отождествлён с первой разрешённой зоной. Затухающие (при удалении от поверхности) осцилляции электронной плотности внутри кристалла с волновым вектором π/a есть универсальное свойство поверхностных состояний в периодическом потенциале. Наличие медленно меняющегося потенциала вне ямы приводит к сдвигу осциллирующей части волновой функции за границы образца таким образом, что волновые функции вне образца напоминают локализованные состояния в кулоновском потенциале [сравните рис. 6.7а

и 6.7b]. В самом деле, для состояний в потенциале изображения имеется одна полуволна электронной плотности для состояния $\psi_{s1}(z)$ вне образца, две полуволны электронной плотности для состояния $\psi_{s2}(z)$ и т. д. Отметим, что положение n -го нуля волновой локализованной функции (если считать нули со стороны вакуумной части потенциала) близко к положению поверхности образца, что оправдывает применение модели с непроницаемой стенкой на поверхности.

Лекция 7. Исследование свойств поверхности методом туннельной микроскопии и спектроскопии

Вывод общего выражения для дифференциальной проводимости туннельного перехода. Вклад s-орбиталей электронов иглы в туннельную проводимость. Интерференция поверхностных электронных волн вблизи дефектов. Восстановление энергетического спектра поверхностных состояний.

Изобретение сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) Биннигом (G. Binnig) и Рорером (H. Rohrer) в 1982 году стало важнейшим открытием в области физики поверхности, которое позднее было отмечено Нобелевской премией. Сканирующий туннельный микроскоп стал первым прибором в линейке сканирующих зондовых микроскопов, основанных на измерении параметров взаимодействия (в широком смысле) между подвижным сенсором (зондом) и образцом. Такие приборы, строго говоря, не являются микроскопами в привычном смысле и не дают прямого изображения объекта⁹.

Принцип работы сканирующего туннельного микроскопа довольно прост (см., например, монографии [7.1–7.3]). Над поверхностью проводящего образца в трёх независимых измерениях движется проводящая игла, остриё которой имеет эффективный радиус кривизны от нескольких нанометров до атомных размеров¹⁰. Как правило, такие иглы изготавливаются либо из вольфрамовой проволоки методом электрохимического травления, либо механическим разрезанием и последующим разрывом платино-иридиевой проволоки. Контролируемое перемещение иглы с точностью до 0.01 нм обеспечивается одним или несколькими пьезосканерами. В качестве параметра взаимодействия зонда и поверхности образца используется туннельный ток, поэтому методом СТМ могут быть исследованы только проводящие образцы (металлы или полупроводники). Сканирующий туннельный микроскоп обычно работает с включённой системой обратной связи – в этом случае в процессе движения иглы вдоль поверхности образца управляющий

⁹ Принцип работы всех сканирующих зондовых микроскопов напоминает алгоритм поведения незрячего человека, который последовательно ощупывает поверхность предмета участком за участком, а его мозг воссоздает целостное изображение по результатам тактильных ощущений.

¹⁰ Как правило, радиус острия иглы может быть оценён постфактум по результатам исследования тестовых монокристаллических поверхностей. Если после подготовки иглы на поверхности образца в процессе сканирования видны кристаллическая решётка и дефекты структуры (вакансии, адатомы, моноатомные ступени), то радиус кривизны иглы можно считать сравнимым с постоянной решётки и характерным размером дефектов, в противном случае игла считается «тупой» и непригодной для работы.

компьютер посредством изменения напряжения на пьезосканере приближает иглу к поверхности или отодвигает её от поверхности таким образом, чтобы средний туннельный ток оставался неизменным (рис. 7.1). Сигнал системы обратной связи, записываемый и визуализируемый управляющим компьютером, обычно интерпретируется как топографическое изображение поверхности. Топографическое изображение структуры поверхности Si(111)1 × 1–Tl было показано на рис. 3.8b, топографическое изображение реконструкции Si(111)7 × 7 представлено на вставке к рис. 7.1.

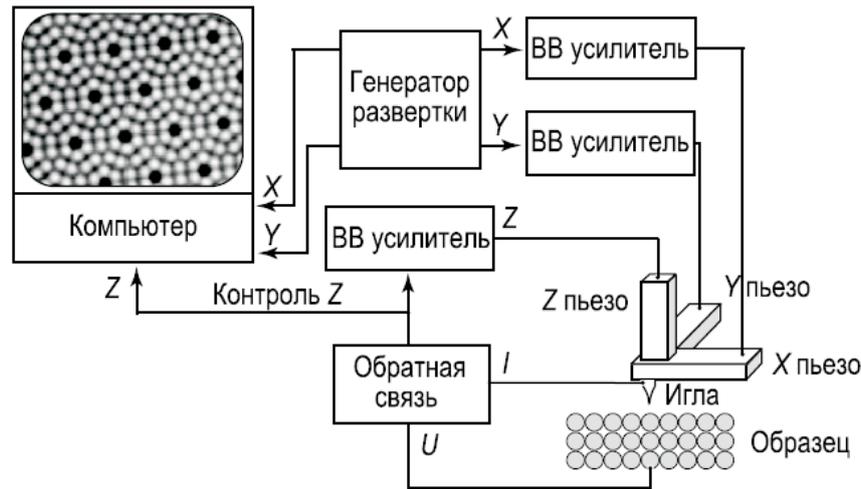


Рис. 7.1. Схематическое представление основных блоков сканирующего туннельного микроскопа в режиме заданного туннельного тока (ВВ усилитель – высоковольтный усилитель, который необходим для трансформации управляющего сигнала, генерируемого цифроаналоговым преобразователем в диапазоне ± 10 В, в сигнал, подаваемый на металлические обкладки пьезоэлемента). На вставке в левом верхнем углу показано типичное изображение реконструированной поверхности Si(111)7 × 7 (постоянная гексагональной сверхрешётки равна 2.69 нм). Рисунок заимствован из монографии [7.2]

Туннельной спектроскопией в заданной точке обычно называют процедуру измерения локальной вольт-амперной характеристики – зависимости туннельного тока I от разности потенциалов между образцом и иглой U для фиксированного положения иглы относительно поверхности образца. Посредством численного или аппаратного дифференцирования зависимости $I(U)$ получают спектр дифференциальной туннельной проводимости dI/dU как функции напряжения U . Перемещая иглу над поверхностью образца и записывая туннельные спектры в разных точках в ручном или автоматическом режимах, можно исследовать неоднородность электронных свойств образца в латеральной плоскости в зависимости от энергии. На рис. 7.2 показаны типичные спектры дифференциальной туннельной проводимости для тонких Pb(111) плёнок. Легко видеть, что перемещение иглы из области с одной фактической толщиной плёнки в область с другой

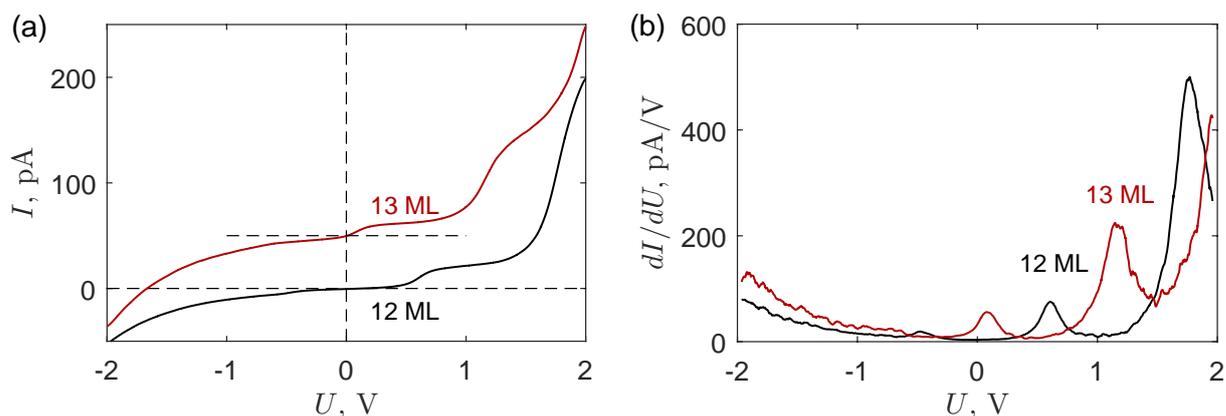


Рис. 7.2. Типичная зависимость туннельного тока I (a) и дифференциальной туннельной проводимости dI/dU (b) от напряжения U для двух участков тонкой плёнки Pb(111) с различной фактической толщиной Pb в точке измерения – 12 и 13 монослоёв (monolayers, ML). Серия почти эквидистантных пиков на зависимости dI/dU от U обусловлена когерентным резонансным туннелированием электронов из иглы в образец через уровни размерного квантования в плёнке Pb(111), спектр которых определяется локальной толщиной плёнки (иными словами, шириной квантовой ямы для электронов образца). Рисунок подготовлен по результатам работы [7.4]

толщиной приводит к существенной перестройке зависимости dI/dU от U . Метод туннельной интерферометрии позволяет определять границы террас постоянной толщины и визуализировать скрытые дефекты, такие как инородные включения, ступени монокристаллической толщины в подложке, подповерхностные дислокационные линии и внутренние напряжения [7.5]. В данной лекции мы рассмотрим основные физические принципы и процессы, лежащие в основе сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии. Такой анализ представляется необходимым для установления взаимосвязи между измеряемыми характеристиками (например, сигналом обратной связи и дифференциальной проводимостью dI/dU) и микроскопическими характеристиками (параметрами решётки и локальной плотностью состояний) для исследуемого образца.

7.1 Вывод общего выражения для дифференциальной проводимости туннельного перехода

В качестве модельной системы, которая позволяет понять основные свойства и принцип работы сканирующего туннельного микроскопа, мы рассмотрим туннельный переход из двух массивных проводящих электродов, разделённых вакуумным зазором или слоем изолятора (рис. 7.3). Далее для определенности¹¹ один электрод будем называть образцом (sample),

¹¹ С теоретической точки зрения образец и игла абсолютно равноправны, однако в СТМ-экспериментах в качестве игл стараются использовать материалы с известной зонной структурой и плотностью состояний, слабо зависящей от энергии (например, вольфрам или сплав платина-иридий). В этом случае наблюдаемые в эксперименте

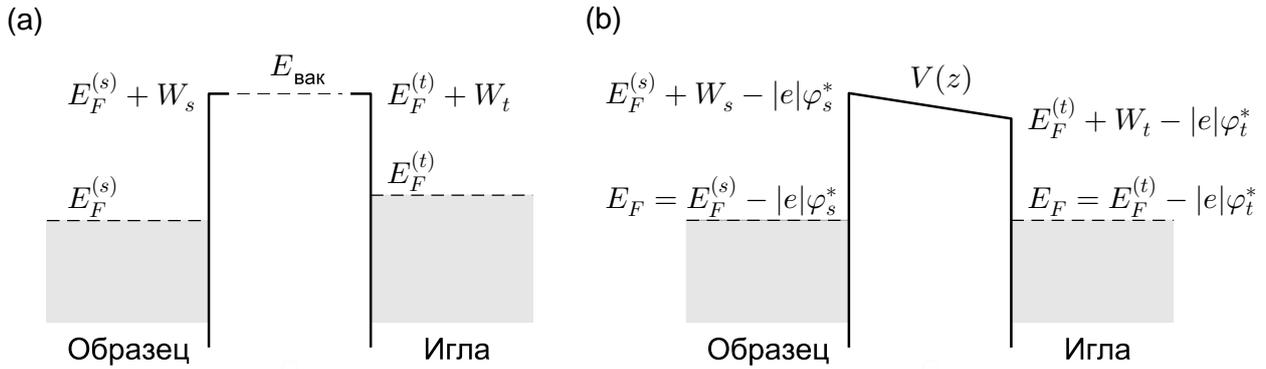


Рис. 7.3. (а) Зонная диаграмма двух металлических электродов с различными работами выхода W_s и W_t при отсутствии электрического контакта, $E_{\text{вак}}$ – энергия свободного электрона в вакууме, $E_F^{(s)} = E_{\text{вак}} - W_s$ и $E_F^{(t)} = E_{\text{вак}} - W_t$ – химические потенциалы (уровни Ферми) образца и иглы, соответственно. (б) Зонная диаграмма двух металлических электродов с различными работами выхода после установления равновесного состояния, выравнивание электрохимических потенциалов электродов возможно вследствие обмена электронами между образцом и иглой и появления контактной разности потенциалов $\varphi_s^* - \varphi_t^* = -(W_s - W_t)/|e|$

второй электрод – иглой (tip). Пусть E_F есть электрохимический потенциал системы (энергия Ферми) в состоянии равновесия с учётом контактной разности потенциалов (см. пояснения к рис. 7.3), которая определяется разностью работ выхода для электронов образца W_s и электронов иглы W_t .

Далее мы будем рассматривать реакцию системы на разность потенциалов U , создаваемую внешними источниками. Если проводимость электродов *существенно* превышает проводимость туннельного промежутка ($\sim 10^9 - 10^{12}$ Ом), то электрическое поле внутри электродов пренебрежимо мало по сравнению с полем в вакуумном зазоре, и потому можно считать, что электроды имеют заданные потенциалы $\varphi_s = 0$ и $\varphi_t = -U$ и вся разность потенциалов U падает только на туннельном барьере¹².

Если $U > 0$, то электрохимический потенциал образца E_F будет располагаться ниже электрохимического потенциала иглы $E_F + e\varphi_t = E_F + |e|U$, где $e = -|e|$ – элементарный заряд. Следовательно, при нулевой температуре электрический ток в основном будет обусловлен потоком электронов из иглы в «незаполненные» электронные состояния образца с энергиями выше уровня Ферми (рис. 7.4а). При обратной полярности напряжения ($U < 0$) основной поток электронов будет связан с переходами из «заполненных» электронных состояний образца с энергиями ниже уровня Ферми в иглу (рис. 7.4б).

особенности транспортных свойств туннельного контакта с некоторой осторожностью можно приписать электронным свойствам исследуемого образца.

¹² Подчеркнём, что в нашей модели $U = \varphi_s - \varphi_t$ – это потенциал образца относительно виртуально заземлённой иглы, однако во многих СТМ-установках заземлённым является образец.

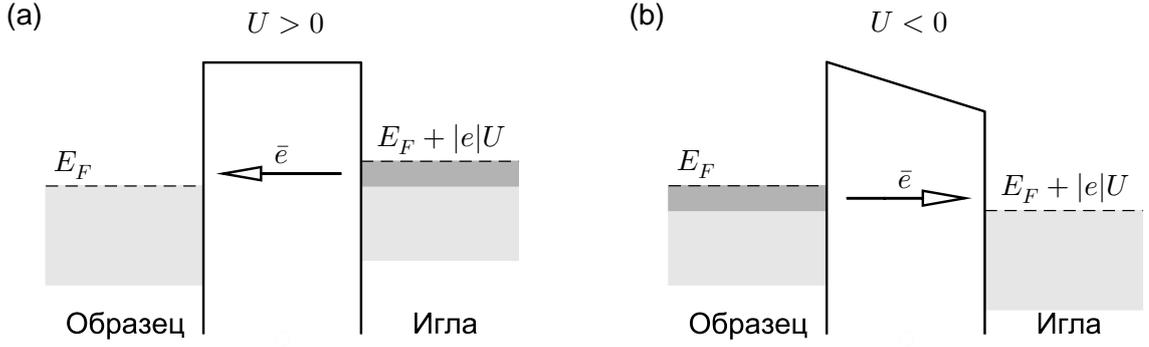


Рис. 7.4. (а) Зонная диаграмма двух металлических электродов при $U > 0$: основной вклад в туннельный ток создают электроны иглы (в полосе энергий, отмеченной тёмно-серым цветом), которые переходят в *незаполненные* электронные состояния образца выше уровня Ферми. (б) Зонная диаграмма двух металлических электродов при $U < 0$: основной вклад в туннельный ток создают электроны *заполненных* состояний образца, которые переходят в состояния иглы выше уровня Ферми

Ограничимся случаем низких температур ($k_B \Theta \ll E_F$, где k_B – постоянная Больцмана и Θ – абсолютная температура¹³) и малых напряжений, когда форму потенциального барьера можно считать независимой от потенциала внешних источников. Будем предполагать, что прозрачность туннельного барьера мала и потому возникающий туннельный ток будет слабо возмущать распределение электронов по энергиям внутри металлических электродов. Это позволяет считать, что распределение электронов по энергиям в образце и игле характеризуется равновесным распределением Ферми – Дирака с одним и тем же химическим потенциалом E_F и различными электрическими потенциалами $\varphi_s = 0$ и $\varphi_t = -U$.

Рассмотрим для определенности случай $U < 0$, когда основной поток электронов будет направлен из образца в иглу (рис. 7.4b). Пусть $T_{s \rightarrow t}$ есть матричный элемент перехода электрона из одного из заполненных электронных состояний образца, описываемого волновой функцией $\psi_s(\mathbf{r})$ и имеющего энергию E_s , в незаполненное электронное состояние иглы, описываемое волновой функцией $\psi_t(\mathbf{r})$ и имеющее энергию E_t . Далее для простоты мы будем использовать нижние индексы s и t как указания на электронную подсистему, так и для обозначения всех квантовых чисел для электронных состояний в образце и игле. Скорость квантовых переходов между любой парой состояний дискретного спектра легко найти по «золотому» правилу Ферми

$$\Gamma_{s \rightarrow t} = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{s \rightarrow t}|^2 \delta(E_s - E_t), \quad (7.1)$$

где δ -функция обеспечивает закон сохранения энергии при упругом тун-

¹³ В этой лекции мы используем обозначение Θ для абсолютной температуры для того, чтобы избежать путаницы и различать температуру (Θ), матричный элемент туннельного перехода (T) и коэффициент прохождения через потенциальный барьер (\mathcal{T}).

нелировании¹⁴. Туннельный ток, обусловленный квантовыми переходами между всеми возможными состояниями электронов образца и иглы с учётом вероятностей заполнения состояний, определяется соотношением

$$I = \sum_s \sum_t e\Gamma_{s \rightarrow t} \left\{ f_0(E_s - e\varphi_s) - f_0(E_t - e\varphi_t) \right\} = \\ = -\frac{2\pi|e|}{\hbar} \sum_s \sum_t |T_{s \rightarrow t}|^2 \left\{ f_0(E_s) - f_0(E_t - |e|U) \right\} \delta(E_s - E_t), \quad (7.2)$$

где

$$f_0(E) = \left(1 + e^{(E-E_F)/k_B\Theta} \right)^{-1}$$

есть равновесное распределение Ферми – Дирака.

При анализе электронных свойств поверхности методом сканирующей туннельной спектроскопии часто вводят дифференциальную проводимость туннельного перехода dI/dU , которая согласно соотношению (7.2) равна

$$\frac{dI}{dU} = -\frac{2\pi|e|}{\hbar} \sum_s \sum_t |T_{s \rightarrow t}|^2 \left(-\frac{d}{dU} f_0(E_t - |e|U) \right) \delta(E_s - E_t).$$

Нетрудно показать, что дифференциальная проводимость туннельного перехода при низких температурах¹⁵ может быть представлена в виде

¹⁴ Число квантовых переходов в единицу времени (шт./с) между состояниями i (initial) и f (final) дискретного спектра определяется квадратом модуля матричного элемента перехода

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{i \rightarrow f}|^2 \delta(E_f - E_i).$$

Очевидно, что размерность матричного элемента перехода должна быть равна размерности энергии, тогда $[\Gamma_{i \rightarrow f}] = [\hbar^{-1}] \cdot [|T_{i \rightarrow f}|^2] \cdot [\delta(E_f - E_i)] = (\text{Дж} \cdot \text{с})^{-1} \cdot \text{Дж}^2 \cdot \text{Дж}^{-1} = 1/\text{с}$.

¹⁵ Очевидно, что

$$\frac{d}{dU} f_0(E_s - |e|U) = \frac{|e|}{k_B\Theta} \frac{e^{(E_s - |e|U - E_F)/k_B\Theta}}{\left(1 + e^{(E_s - |e|U - E_F)/k_B\Theta} \right)^2} = \frac{|e|}{4k_B\Theta} \text{ch}^{-2} \left(\frac{E_s - |e|U - E_F}{2k_B\Theta} \right).$$

При низких температурах ($k_B\Theta \ll E_F$) функция обратного гиперболического косинуса имеет узкий пик при $E_s = E_F + |e|U$, поэтому можно приближенно считать (см. Приложение 3 к Лекции 1)

$$\frac{d}{dU} f_0(E_s - |e|U) \simeq |e| \delta(E_s - (E_F + |e|U)).$$

$$\frac{dI}{dU} \simeq \frac{2\pi|e|^2}{\hbar} \sum_s \sum_t |T_{s \rightarrow t}|^2 \delta(E_s - (E_F + |e|U)) \delta(E_t - (E_F + |e|U)). \quad (7.3)$$

Для упрощения выражения (7.3) необходимо использовать явный вид матричного элемента перехода $T_{s \rightarrow t}$.

Предположим, что прозрачность туннельного барьера, разделяющего два электронных резервуара, очень мала. Такое предположение позволяет разделить электроны в двух взаимодействующих электронных резервуарах (рис. 7.5а) на две практически невзаимодействующие системы [7.6–7.7] и ввести набор парциальных ортонормированных волновых функций электронов образца $\psi_s(z)$ (рис. 7.5б) и электронов иглы $\psi_t(z)$ (рис. 7.5с).

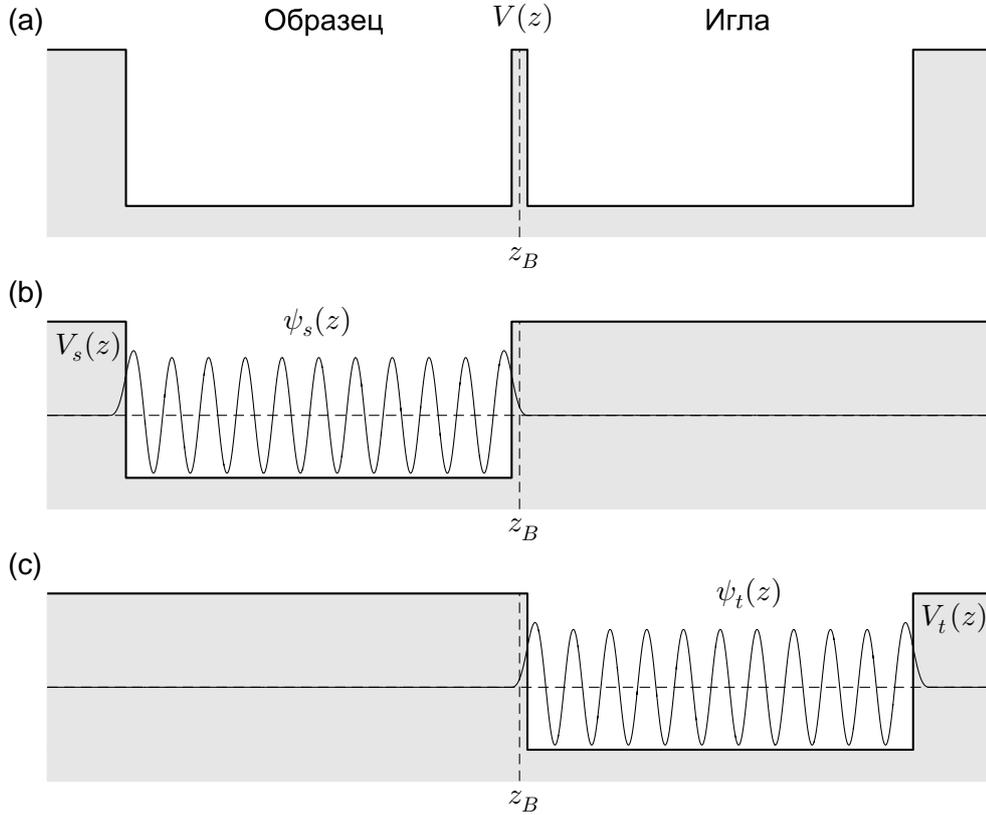


Рис. 7.5. (а) Схематическое представление профиля потенциальной энергии $V(z)$ для туннельно-связанных электронных резервуаров. (б–с) Профили эффективной потенциальной энергии $V_s(z)$ и $V_t(z)$, используемые для определения волновых функций электронов образца $\psi_s(z)$ и электронов иглы $\psi_t(z)$, соответственно

Для одномерного потенциального барьера методами нестационарной теории возмущений можно показать (например, [7.7, гл. 1]), что плотность туннельного тока в самом деле можно вычислить по формуле (7.2), если

в качестве матричного элемента перехода электронов из образца в иглу взять комбинацию парциальных волновых функций

$$T_{s \rightarrow t} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \left\{ \psi_s(z) \frac{d}{dz} \psi_t^*(z) - \psi_t^*(z) \frac{d}{dz} \psi_s(z) \right\}_{z=z_B}, \quad (7.4)$$

где m_0 – масса свободного электрона, z_B – произвольная точка внутри потенциального барьера. Соотношение (7.4) интуитивно понятно: скорость переходов определяется мерой перекрытия экспоненциально затухающих хвостов волновых функций $\psi_s(z)$ и $\psi_t(z)$ в области барьера, что в свою очередь приводит к экспоненциальной зависимости туннельного тока от ширины барьера. Вывод о том, что в выражение для матричного элемента (7.4) должна входить пространственная производная, можно сделать на основе анализа размерностей. Матричный элемент обратного перехода определяется аналогичным соотношением

$$T_{t \rightarrow s} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \left\{ \psi_t(z) \frac{d}{dz} \psi_s^*(z) - \psi_s^*(z) \frac{d}{dz} \psi_t(z) \right\}_{z=z_B}, \quad (7.5)$$

при этом $|T_{t \rightarrow s}|^2 = |T_{s \rightarrow t}|^2$.

Соотношения (7.4) и (7.5) можно обобщить на многомерный случай, рассматривая каждый локально плоский элемент разделяющей поверхности внутри барьера как одномерный потенциальный барьер и переходя к интегралу по поверхности (например, [7.3, гл. 3])

$$T_{s \rightarrow t} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \iint_{S_0} \left(\psi_s(\mathbf{r}) \nabla \psi_t^*(\mathbf{r}) - \psi_t^*(\mathbf{r}) \nabla \psi_s(\mathbf{r}) \right) \cdot d\mathbf{S}. \quad (7.6)$$

В соотношении (7.6) интегрирование выполняется по произвольной поверхности S_0 , лежащий целиком в области барьера (рис. 7.7), $d\mathbf{S} = \mathbf{n} dS$ – ориентированный элемент поверхности, \mathbf{n} – вектор локальной нормали.

7.2 Вклад s -орбиталей электронов иглы в туннельную проводимость

Следуя работам [7.8–7.9], обсудим особенности туннельной проводимости контакта, образованного проводящим полупространством с плоской поверхностью, которое будем называть образцом, и металлической иглой. Будем считать, что форма острия иглы может быть приближенно описана полусферой радиуса R_0 (рис. 7.6а). Поскольку волновые функции электронов образца и иглы экспоненциально затухают при увеличении расстояния от соответствующих поверхностей, «коническая» часть иглы будет вносить исчезающе малый вклад в туннельную проводимость контакта по сравнению с частью полусферического острия, находящегося на минимальном

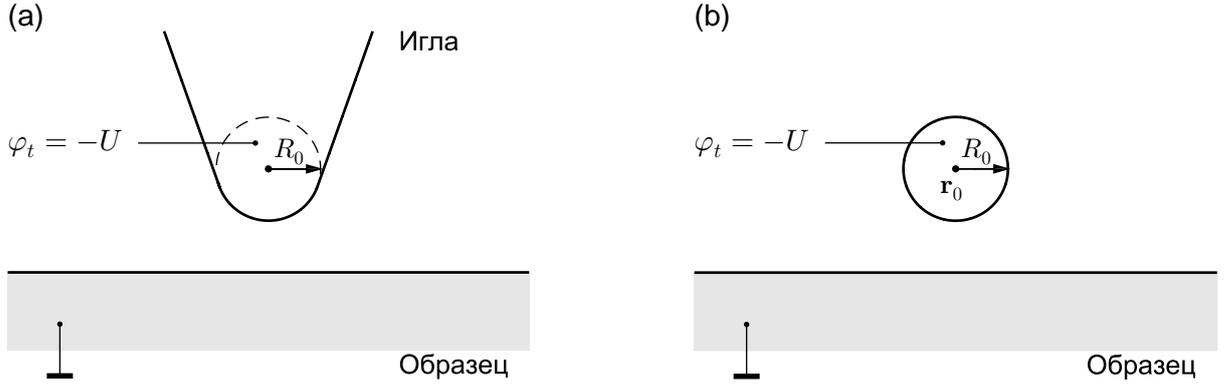


Рис. 7.6. (а) Схематическое представление конусообразной иглы с полусферическим остриём над поверхностью образца. (б) Модельная задача: металлическая сфера с потенциалом $\varphi_t = -U$ над поверхностью образца с потенциалом $\varphi_s = 0$; \mathbf{r}_0 – радиус-вектор, соответствующий координате центра кривизны иглы

расстоянии от поверхности. Это соображение позволяет упростить задачу и ограничиться анализом процесса туннелирования электронов из проводящего образца в металлическую сферу или наоборот в зависимости от напряжения (рис. 7.6b).

Волновые функции электронов образца $\psi_s(\mathbf{r})$ и электронов иглы $\psi_t(\mathbf{r})$ являются решениями стационарного трёхмерного уравнения Шрёдингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta \psi_s(\mathbf{r}) + V_s(\mathbf{r}) \psi_s(\mathbf{r}) = E_s \psi_s(\mathbf{r})$$

$$\text{и} \quad -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta \psi_t(\mathbf{r}) + V_t(\mathbf{r}) \psi_t(\mathbf{r}) = E_t \psi_t(\mathbf{r}) \quad (7.7)$$

и в общем случае неизвестны; $V_s(\mathbf{r})$ и $V_t(\mathbf{r})$ – эффективные потенциалы для электронов образца и иглы, соответственно (рис. 7.5). Далее для простоты будем считать, что электроны образца и иглы характеризуются одинаковыми эффективными массами и равными работами выхода ($W = W_s = W_t$). Пренебрегая вкладом потенциала двойного электрического слоя и потенциала изображений, запишем потенциальную энергию электрона вне образца и иглы в виде $E_F + W$. Поскольку при низких температурах основной вклад в туннельный ток вносят электроны с максимальными энергиями вблизи энергии Ферми, для которых прозрачность туннельного барьера будет наибольшей, запишем уравнения (7.7) для волновых функций электронов в туннельном промежутке с энергиями, близкими к энергии Ферми ($E_s \simeq E_F$ и $E_t \simeq E_F$), в следующем виде

$$\Delta \psi_s(\mathbf{r}) - \kappa^2 \psi_s(\mathbf{r}) = 0 \quad \text{и} \quad \Delta \psi_t(\mathbf{r}) - \kappa^2 \psi_t(\mathbf{r}) = 0, \quad (7.8)$$

где $\kappa = \sqrt{2m_0 W}/\hbar$ – масштаб локализации волновых функций электронов вблизи поверхности.

Для СТМ-иглы с остриём полусферической формы волновые функции электронов $\psi_t(\mathbf{r})$ вне иглы ($\rho > R_0$) должны удовлетворять уравнению

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial \psi_t}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi_t}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi_t}{\partial \varphi^2} \right] - \varkappa^2 \psi_t = 0, \quad (7.9)$$

где $\rho = |\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|$ есть расстояние от центра иглы до рассматриваемой точки, \mathbf{r}_0 – радиус-вектор точки, соответствующий центру кривизны иглы (рис. 7.6b).

Волновые функции электронов иглы могут быть разложены по сферическим функциям, подобно волновым функциям частицы в центрально-симметричном поле (например, [7.10, §32])

$$\psi_t(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} C_{lm} R_l(\rho) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (7.10)$$

где коэффициенты C_{lm} должны быть выбраны таким образом, чтобы обеспечить нормировку функции $\psi_t(\mathbf{r})$; θ и φ есть угловая часть сферических координат; l – орбитальное квантовое число, характеризующее величину углового момента, и m – магнитное квантовое число, характеризующее проекцию углового момента на ось z .

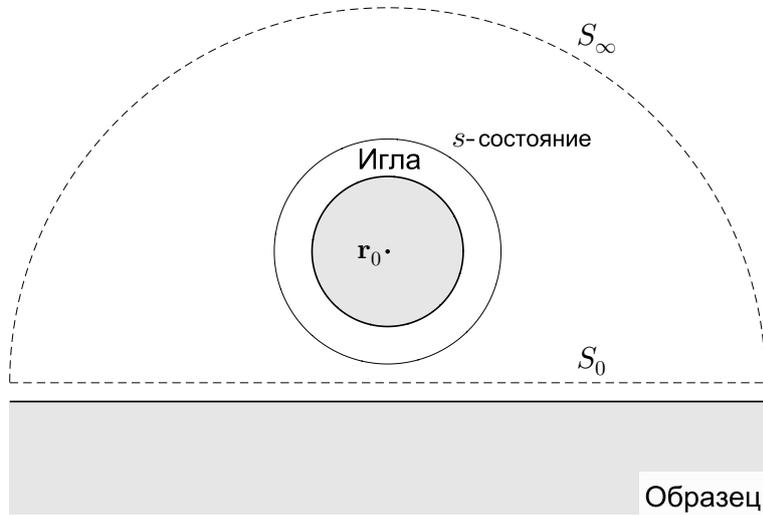


Рис. 7.7. Схематическое представление поверхностей S_0 и S_∞ (пунктирные линии), которые используются для вычисления интеграла (7.14). Окружность с центром в точке \mathbf{r}_0 , показанная тонкой линией, соответствует контуру постоянной плотности вероятности для волновой функции электронов иглы в s -состоянии

Обсудим вопрос о вкладе сферически симметричного состояния электронов иглы, которое соответствует параметрам $l = 0$ и $m = 0$, в дифференциальную проводимость туннельного контакта. Волновая функция

такого состояния, которое по аналогии с атомом водорода может быть названо s -орбиталью, может быть записана в виде

$$\psi_t^{(s)}(\mathbf{r}) = C \frac{e^{-\varkappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|}}{\varkappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|}. \quad (7.11)$$

Будем считать, что постоянная C автоматически учитывает нормировку волновой функции, следовательно, она зависит от радиуса кривизны иглы. Отметим, что волновая функция (7.11) может быть выражена через функцию Грина $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) = -e^{-\varkappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|}/(4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|)$ уравнения Гельмгольца с мнимым волновым числом (см. Приложение 1 к Лекции 1)

$$\psi_t^{(s)}(x, y, z) = -\frac{4\pi C}{\varkappa} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0); \quad (7.12)$$

следовательно, волновая функция s -состояния также является решением уравнения

$$\Delta\psi_t^{(s)}(\mathbf{r}) - \varkappa^2 \psi_t^{(s)}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi C}{\varkappa} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0). \quad (7.13)$$

Учтём, что $(\psi_t^{(s)}(\mathbf{r}))^* = \psi_t^{(s)}(\mathbf{r})$, и запишем выражение для матричного элемента перехода (7.6) в следующем виде

$$T_{s \rightarrow t}^{(s)} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \iint_{S_0} \left\{ \psi_t^{(s)}(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial n} \psi_s(\mathbf{r}) - \psi_s(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial n} \psi_t^{(s)}(\mathbf{r}) \right\} dS. \quad (7.14)$$

Для вычисления интеграла (7.14) воспользуемся упрощающим соображением. Рассмотрим полусферическую поверхность S_∞ бесконечно большого радиуса, внутри которой располагается остриё иглы (рис. 7.7). Поскольку функции $\psi_s(\mathbf{r})$ и $\psi_t^{(s)}(\mathbf{r})$ затухают экспоненциально при удалении от поверхности образца и иглы, то интеграл (7.14) по такой поверхности S_∞ будет равен нулю. Это позволяет перейти к вычислению интеграла по замкнутой поверхности и воспользоваться теоремой Грина¹⁶. Такие сооб-

¹⁶ Вторая теорема Грина устанавливает соответствие между интегралом по замкнутой поверхности и интегралом по объёму, ограниченному этой поверхностью (здесь Δ – оператор Лапласа)

$$\oint_S \left\{ u \frac{\partial v}{\partial n} - v \frac{\partial u}{\partial n} \right\} dS = \iiint_V \left\{ u \Delta v - v \Delta u \right\} dV.$$

ражения позволяют получить следующее выражение

$$\begin{aligned}
T_{s \rightarrow t}^{(s)} &= -\frac{\hbar^2}{2m_0} \oint_{S_0+S_\infty} \left\{ \psi_t^{(s)}(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial n} \psi_s(\mathbf{r}) - \psi_s(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial n} \psi_t^{(s)}(\mathbf{r}) \right\} dS \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m_0} \iiint_{z>0} \left\{ \psi_t^{(s)}(\mathbf{r}) \Delta \psi_s(\mathbf{r}) - \psi_s(\mathbf{r}) \Delta \psi_t^{(s)}(\mathbf{r}) \right\} dV. \quad (7.15)
\end{aligned}$$

Принимая во внимание свойства волновых функций электронов образца (7.8) и электронов иглы (7.13), получаем

$$\begin{aligned}
T_{s \rightarrow t}^{(s)} &= -\frac{\hbar^2}{2m_0} \iiint_{z>0} \left\{ \psi_t^{(s)}(\mathbf{r}) \varkappa^2 \psi_s(\mathbf{r}) - \psi_s(\mathbf{r}) \varkappa^2 \psi_t^{(s)}(\mathbf{r}) - \right. \\
&\quad \left. - \psi_s(\mathbf{r}) \frac{4\pi C}{\varkappa} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \right\} dV = \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{4\pi C}{\varkappa} \psi_s(\mathbf{r}_0). \quad (7.16)
\end{aligned}$$

Таким образом, квадрат модуля матричного элемента перехода в рассматриваемом приближении определяется вероятностью обнаружения электрона образца в данном квантовом состоянии в центре иглы

$$\left| T_{s \rightarrow t}^{(s)} \right|^2 = \left(\frac{\hbar^2}{2m_0} \right)^2 \left(\frac{4\pi}{\varkappa} \right)^2 |C|^2 \cdot |\psi_s(\mathbf{r}_0)|^2. \quad (7.17)$$

Влияние p -орбиталей электронов иглы на матричный элемент туннельного перехода проанализировано в Приложении 1. Можно показать, что в этом случае квадрат модуля матричного элемента перехода $|T_{s \rightarrow t}^{(p)}|^2$ будет пропорционален линейной комбинации частных производных $|\partial \psi_s(\mathbf{r}_0)/\partial x|^2$, $|\partial \psi_s(\mathbf{r}_0)/\partial y|^2$ и $|\partial \psi_s(\mathbf{r}_0)/\partial z|^2$, а не $|\psi_s(\mathbf{r}_0)|^2$ как для s -орбиталей. Это обстоятельство существенно усложняет модельное описание и интерпретацию экспериментальных результатов.

Ограничиваясь вкладом s -орбиталей и суммируя по всем возможным состояниям электронов образца и иглы, согласно соотношению (7.3) получаем дифференциальную туннельную проводимость контакта при $U < 0$, когда основной поток электронов направлен из образца в иглу

$$\begin{aligned}
\left(\frac{dI}{dU} \right)^{(s)} &= \frac{2\pi e^2}{\hbar} \left(\frac{\hbar^2}{2m_0} \right)^2 \left(\frac{4\pi}{\varkappa} \right)^2 |C|^2 \times \\
&\quad \times \left(\sum_s |\psi_s(\mathbf{r}_0)|^2 \delta(E_s - (E_F + |e|U)) \right) \times \\
&\quad \times \left(\sum_t \delta(E_t - (E_F + |e|U)) \right). \quad (7.18)
\end{aligned}$$

Интегральная плотность электронных состояний иглы без учёта спинового вырождения определяется соотношением (например, [7.11, гл. 8])

$$\rho_t(E) = \sum_t 1 \cdot \delta(E_t - E), \quad (7.19)$$

где E – полная энергия. Определим локальную плотность электронных состояний (local density of states, LDOS) электронов образца на заданной энергии E без учёта спинового вырождения как сумму вероятностей обнаружения всех электронных состояний в центре иглы

$$\rho_s(\mathbf{r}_0, E) = \sum_s |\psi_s(\mathbf{r}_0)|^2 \delta(E_s - E). \quad (7.20)$$

Следовательно, дифференциальная туннельная проводимость контакта пропорциональна локальной плотности электронных состояний образца в центре иглы для энергий $E = E_F + |e|U$

$$\left(\frac{dI}{dU} \right)^{(s)} \simeq \text{const} \cdot \rho_s(\mathbf{r}_0, E_F + |e|U) \cdot \rho_t(E_F). \quad (7.21)$$

В соотношении (7.21) мы учли, что плотность состояний для иглы обычно слабо зависит от энергии и потому её можно заменить на плотность состояний на уровне Ферми.

Соотношение (7.21) является основой для интерпретации экспериментальных данных, получаемых методом сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии. В самом деле, соотношение (7.21) устанавливает связь между спектрами или картами дифференциальной проводимости, получаемых экспериментально, и энергетической или пространственной структурой локальной плотности состояний, являющихся результатом модельных расчётов.

7.3 Интерференция поверхностных электронных волн вблизи дефектов

В Лекции 6 мы показали, что на поверхности кристаллов могут возникать состояния, которые соответствуют почти свободному движению неоднородных электронных волн вдоль поверхности кристалла. В этой лекции мы покажем, что интерференция поверхностных электронных волн на поверхностных дефектах может приводить к формированию стоячих электронных волн, свойства которых могут быть исследованы методом сканирующей туннельной спектроскопии.

Рассмотрим двумерный газ свободных электронов, который помещён в одномерную потенциальную яму ширины L_x с бесконечно высокими стенками (рис. 7.8а). В качестве стенок ямы, которые ограничивают свободное

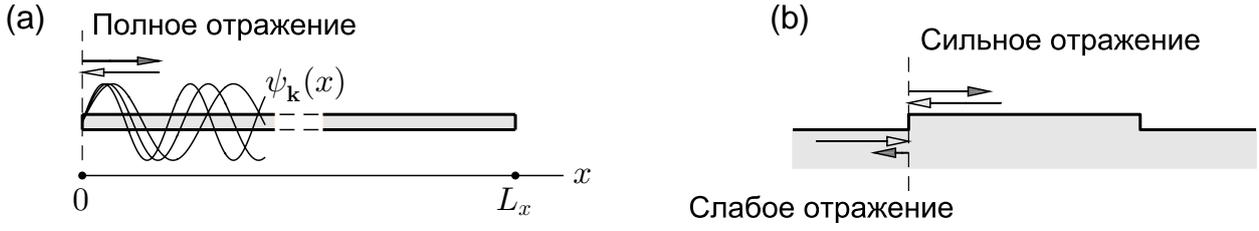


Рис. 7.8. Модельные системы для анализа интерференции двумерных квазичастиц на одномерных дефектах: (а) полоса двумерного электронного газа с непроницаемыми стенками при $x = 0$ и $x = L_x$; схематично показаны волновые функции, обращающиеся в нуль на левой стенке; (б) атомарно-гладкие террасы на поверхности кристалла, разделённые ступенями монокристаллической высоты. Наиболее выраженные осцилляции локальной плотности состояний будут наблюдаться на краях террас большей высоты, на которых будет происходить отражение поверхностных электронных волн с большей амплитудой (см. рис. 7.11b)

движение электронов вдоль оси x , могут выступать моно- и мультиатомные ступени на поверхности кристалла (рис. 7.8b). Для того чтобы правильно оценить число состояний, будем считать, что движение электронов вдоль оси y также ограничено областью шириной L_y , и рассматривать периодические граничные условия Борна – Кармана. Нормированные волновые функции, имеющие узлы на левой стенке потенциальной ямы при $x = 0$, можно представить в виде

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2}{L_x L_y}} \cdot \sin k_x x \cdot e^{ik_y y}, \quad (7.22)$$

где $\mathbf{k} = k_x \mathbf{e}_x + k_y \mathbf{e}_y$ – волновой вектор вдоль поверхности, $E_{\mathbf{k}}$ – энергия состояния с волновым вектором \mathbf{k} . Согласно определению (7.20), локальная плотность состояний для волновых функций (7.22) без учёта спинового вырождения равна

$$\rho(\mathbf{r}, E) = \frac{2}{L_x L_y} \sum_{\mathbf{k}} \sin^2 k_x x \cdot \delta(E_{\mathbf{k}} - E).$$

Предположим, что размеры области, доступной для движения электронов, очень велики ($L_x \gg a$ и $L_y \gg a$, где a – постоянная решётки). Это позволяет пренебречь квантованием волновых векторов k_x и k_y , стандартным образом перейти от суммирования к интегрированию и получить профиль локальной плотности состояний вблизи левой стенки одномерной потенциальной ямы (рис. 7.8a)

$$\rho(\mathbf{r}, E) = \frac{1}{2\pi^2} \iint \sin^2 k_x x \cdot \delta(E_{\mathbf{k}} - E) dk_x dk_y. \quad (7.23)$$

Предположим, что спектр поверхностных частиц является изотропным: $E_{\mathbf{k}} = f(k)$, где $k = |\mathbf{k}| = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ – модуль волнового вектора. Очевидно,

что подынтегральное выражение (7.23) отлично от нуля только на окружности радиуса k_0 , где $k_0 = k_0(E)$ есть корень уравнения $E_{\mathbf{k}} - E = 0$. Функцию $E_{\mathbf{k}} - E$ вблизи нуля можно разложить в ряд Тейлора

$$E_{\mathbf{k}} - E \simeq \left(\frac{dE_{\mathbf{k}}}{dk} \right)_{k=k_0} \cdot (k - k_0) \quad \text{при} \quad k \simeq k_0.$$

Воспользуемся правилом преобразования δ -функций от сложного аргумента (см. Приложение 3 к Лекции 1) и получим

$$\delta(E_{\mathbf{k}} - E) = \delta \left[\left(\frac{dE_{\mathbf{k}}}{dk} \right)_{k=k_0} \cdot (k - k_0) \right] = \left(\frac{dE_{\mathbf{k}}}{dk} \right)_{k=k_0}^{-1} \cdot \delta(k - k_0).$$

Следовательно, независимо от вида энергетического спектра локальная плотность состояний вблизи непроницаемой стенки описывается соотношением¹⁷

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, E) &= \frac{1}{2\pi^2} \iint \sin^2(kx \cos \theta) \cdot \left(\frac{dE_{\mathbf{k}}}{dk} \right)_{k=k_0}^{-1} \cdot \delta(k - k_0) k dk d\theta = \\ &= \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{dE_{\mathbf{k}}}{dk} \right)_{k=k_0}^{-1} \cdot k_0 \cdot \left\{ \int_{-\pi}^{\pi} d\theta - \int_{-\pi}^{\pi} \cos(2k_0 x \cos \theta) d\theta \right\} = \\ &= \frac{1}{2\pi} \left(\frac{dE_{\mathbf{k}}}{dk} \right)_{k=k_0}^{-1} \cdot k_0 \cdot \left\{ 1 - J_0(2k_0 x) \right\}, \quad (7.24) \end{aligned}$$

где $J_0(x)$ – функция Бесселя нулевого порядка. Используя асимптотическое представление функции Бесселя при больших значениях аргумента ($2k_0 x \gg 1$), получаем

$$\rho(\mathbf{r}, E) \simeq \frac{1}{2\pi} \left(\frac{dE_{\mathbf{k}}}{dk} \right)_{k=k_0}^{-1} \cdot k_0 \cdot \left\{ 1 - \frac{1}{\sqrt{\pi k_0 x}} \cos\left(2k_0 x - \frac{\pi}{4}\right) \right\}. \quad (7.25)$$

Иными словами, локальная плотность состояний газа свободных электронов вблизи одномерного дефекта осциллирует в пространстве с волновым вектором $2k_0$, равным удвоенному волновому вектору поверхностного электронного состояния для данной энергии E . Такое универсальное осцилляторное поведение плотности состояний вблизи дефектов

¹⁷ Для вычисления интеграла (7.23) мы используем полярную систему координат ($k_x = k \cos \theta$, $k_y = k \sin \theta$ и $dk_x dk_y = k dk d\theta$), тригонометрическое тождество $\sin^2 \alpha = (1 - \cos 2\alpha)/2$ и табличный интеграл

$$\int_{-\pi}^{\pi} \cos(a \cos x) \cos nx dx = 2\pi \cos(n\pi/2) J_n(a).$$

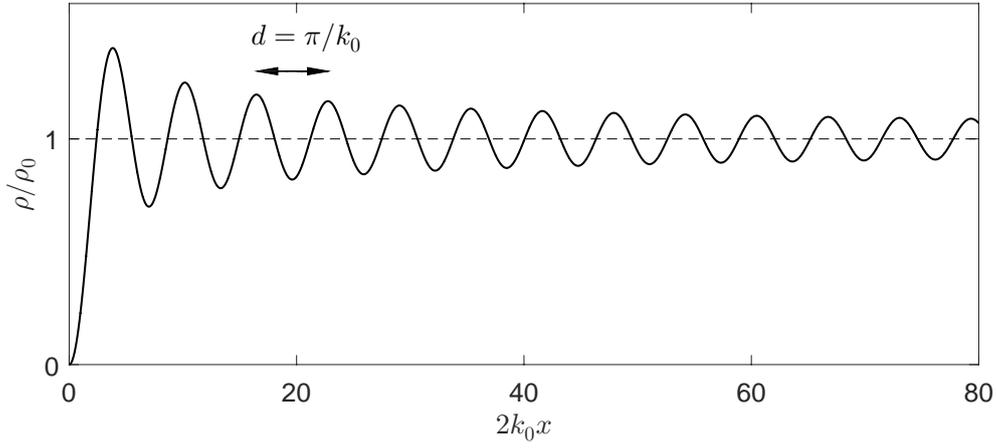


Рис. 7.9. Универсальные осцилляции локальной плотности состояний ρ двумерного электронного газа вблизи непроницаемой стенки при $x = 0$, где $\rho_0 = m^*/(2\pi\hbar^2)$ – невозмущённая плотность состояний двумерного электронного газа для одной подзоны размерного квантования. Пространственный период осцилляций локальной плотности состояний равен π/k_0 , где k_0 есть корень уравнения $E_{\mathbf{k}} - E = 0$

(рис. 7.9) в современной литературе называют квазичастичной интерференцией (quasiparticle interference, QPI) или осцилляциями Фриделя. Нетрудно показать, что период осцилляций не зависит от размерности дефектов на поверхности кристалла.

Для электронов с постоянной эффективной массой m^* зависимость собственной энергии $E_{\mathbf{k}}$ от волнового вектора \mathbf{k} описывается параболической функцией $E_{\mathbf{k}} = E_0 + \hbar^2\mathbf{k}^2/2m^*$ (при условии $|k| \ll \pi/a$). Поскольку корень уравнения $E_{\mathbf{k}} - E = 0$ есть $k_0 = \sqrt{2m^*(E - E_0)}/\hbar$, получаем $(dE_{\mathbf{k}}/dk)_{k=k_0}^{-1} \cdot k_0 = m^*/\hbar^2$ и

$$\rho(\mathbf{r}, E) = \frac{m^*}{2\pi\hbar^2} \left\{ 1 - J_0(2k_0 x) \right\}. \quad (7.26)$$

Отметим, что согласно соотношению (7.26) локальная плотность состояний, возмущённая присутствием непроницаемой стенки, на больших расстояниях от дефекта $2k_0x \gg 1$ выходит на правильное значение $\rho_0 = m^*/(2\pi\hbar^2)$, соответствующее плотности состояний свободного двумерного электронного газа без учёта спинового вырождения.

На рис. 7.10 представлены классические результаты по исследованию интерференции электронных волн, рассеиваемых точечными примесями на поверхности монокристаллов благородных металлов. Легко видеть, что единичный адсорбированный атом (так называемый адатом) является источником стоячих concentрических электронных волн на поверхности, различимых даже на топографических изображениях, полученных в режиме постоянного тока (рис. 7.10а). Если создать кольцо из адатомов такого размера, чтобы на диаметре такого кольца укладывалось целое чис-

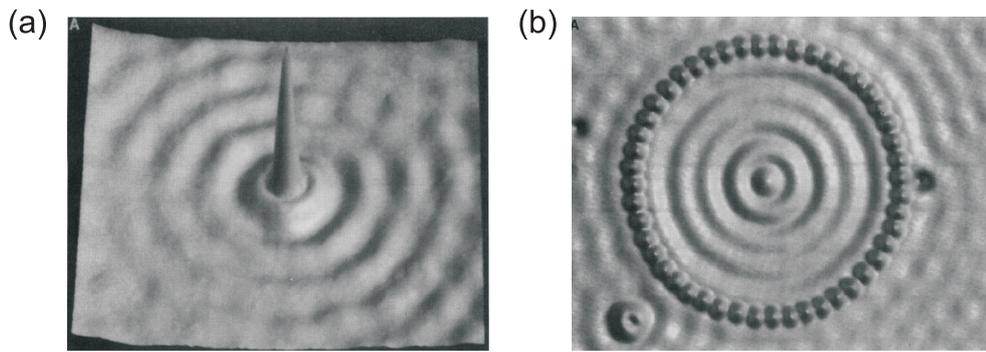


Рис. 7.10. (а) Топографическое СТМ-изображение атома Fe и созданных им стоячих электронных волн на поверхности Cu(111) в изометрическом представлении (размер кадра $13 \times 13 \text{ нм}^2$, $U = 0.02 \text{ В}$, $I = 1 \text{ нА}$). (б) Стоячие электронные волны внутри кольца из 48 атомов Fe на поверхности Cu(111) (диаметр кольца 14.3 нм , $U = 10 \text{ мВ}$, $I = 1 \text{ нА}$). Наблюдаемый период осцилляций 0.157 нм соответствует продольному волновому числу $k_0 \simeq 2 \text{ нм}^{-1}$ (см. рис. 7.11d). Рисунки заимствованы из работы [7.12]

ло электронных полуволен, то в таком резонаторе нанометрового масштаба можно обнаружить стоячие концентрические волны (рис. 7.10b). Такие искусственно создаваемые системы из адатомов, перемещаемых иглой туннельного микроскопа, получили название квантовых коралей (corrals) или квантовых бассейнов.

Бóльшей разрешающей способности можно достичь, если параллельно с получением топографического изображения исследовать пространственное распределение дифференциальной туннельной проводимости dI/dU . На рис. 7.11b представлено возмущение локальной плотности состояний, индуцированное точечным дефектом (в виде концентрических волн) и протяженным дефектом – ступенькой монокристаллической поверхности на поверхности Cu(111) (в виде плоских волн, фронты которых параллельны краю террасы). Отметим, что интерференция поверхностных электронных волн, связанная с рассеянием волн на ступеньке монокристаллической поверхности, особенно выражена вблизи края террасы бóльшей высоты (сравните с рис. 7.8b).

7.4 Восстановление энергетического спектра поверхностных состояний

Изучение пространственной структуры стоячих электронных волн имеет большое практическое значение в качестве метода исследования дисперсионных характеристик поверхностных электронных волн в благородных металлах и топологических изоляторах (см. Лекцию 6).

На рис. 7.11c показаны типичные распределения локальной плотности состояний dI/dU в зависимости от расстояния x до края монокристаллической ступени и напряжения U . Оценка периода интерференционных полос d позволяет определить модуль продольного волнового числа $k_0 = \pi/d$ для данной

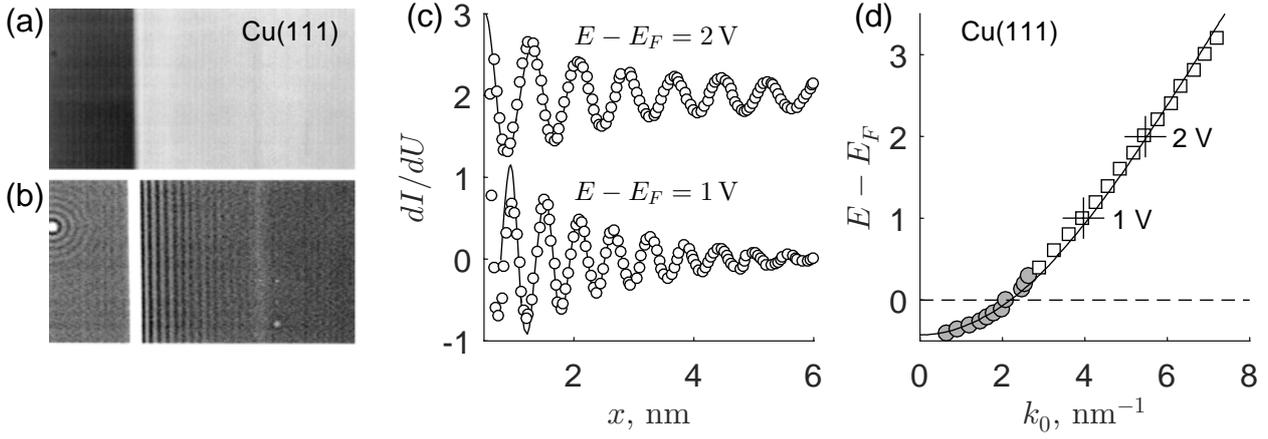


Рис. 7.11. (а) Топографическое СТМ-изображение поверхности Cu(111) со ступенькой молатомной высоты и точечным дефектом на нижней террасе (размер кадра $28 \times 13.8 \text{ нм}^2$, $U = 1.4 \text{ В}$, $I = 7 \text{ нА}$). (б) Карта вариаций дифференциальной туннельной проводимости dI/dU (\circ), полученная одновременно с топографическим изображением. (с) Вариации дифференциальной проводимости dI/dU в зависимости от расстояния x , измеренного от края террасы, для $U = 1$ и 2 В . Рисунки (а – с) заимствованы из работы [7.13]. (d) Восстановленный спектр поверхностных состояний – зависимость энергии E от продольного волнового числа $k_0 = \pi/d$ для монокристаллов Cu(111), где d – период интерференционных полос. Сплошной линией показан спектр $E(k_0)$, рассчитанный для Cu(111) в приближении сильной связи. По материалам работ [7.13] (\square) и [7.14] (\bullet)

энергии $E = E_F + |e|U$. Легко видеть, что период осцилляций уменьшается при увеличении напряжения. Повторяя измерения периода осцилляций от напряжения, можно получить связь энергии состояний $E - E_F$ и $k_0(E)$ (рис. 7.11d). По форме зависимости $E(k_0)$ можно сделать вывод о смене функциональной зависимости от параболической при малых k_0 к линейной зависимости при больших k_0 для поверхностных электронных состояний в монокристаллах Cu(111) [7.13–7.14].

В отличие от предсказываемого простейшей теорией (7.25) медленного (степенного) затухания амплитуды возмущений локальной плотности состояний ($\sim 1/\sqrt{x}$), в эксперименте наблюдается более быстрое (экспоненциальное) подавление осцилляций. Этот эффект может быть связан с процессами неупругого рассеяния, которые частично разрушают интерференцию электронных волн. Такие процессы, а также неидеальное отражение от молатомных ступеней могут быть учтены феноменологически. В ряде работ (например, [7.13]) рассматривается следующее выражение для локальной плотности состояний

$$\rho(x, E) \simeq \rho_0 + \frac{m^*}{\pi \hbar^2} \left\{ 1 - r(E) e^{-2x/L_\phi} J_0(2k_0 x) \right\}, \quad (7.27)$$

где ρ_0 – слагаемое, учитывающее вклад объёмной плотности состояний в измеряемый сигнал, $r(E)$ – подгоночный множитель для учёта зависимости амплитуды отражения электронной волны от дефектов, L_ϕ – длина сбоя фазы. Аппроксимация экспериментальных спектров туннельной проводи-

мости dI/dU зависимостью (7.27), которая соответствует сплошным линиям на рис. 7.11с, позволяет получить длину сдвоя фазы и исследовать её температурную зависимость [7.13].

Список литературы

- 7.1 Voigtländer B. *Scanning probe microscopy. Atomic force microscopy and scanning tunneling microscopy*. – Springer, 2015. – 382 p.
- 7.2 Оура К., Лифшиц В. Г., Саранин А. А., Зотов А. В., Катаяма М. *Введение в физику поверхности*. – Москва: Наука, 2006. – 490 с.
- 7.3 Chen C. J. *Introduction to scanning tunneling microscopy*. – Oxford University Press. – 1993. – 412 p.
- 7.4 Уставщиков С. С., Путилов А. В., Аладышкин А. Ю. *Туннельная интерферометрия и измерение толщины ультратонких металлических плёнок Pb(111) // Письма в ЖЭТФ, т. 106, 476-482 (2017)*.
- 7.5 Аладышкин А. Ю. *Эффекты размерного квантования и локализованной сверхпроводимости в гибридных металлических наноструктурах*. – Дисс. ... д-ра физ.-мат. наук. – Н. Новгород, 2020.
- 7.6 Bardeen J. *Tunnelling from a many-particle point of view // Physical Review Letters, vol. 6, pp. 57-59 (1961)*.
- 7.7 Бурштейн, Э., Лундквист, С. (ред.) *Туннельные явления в твёрдых телах*. – М.: Мир. – 1973. – 424 с.
- 7.8 Tersoff J. and Hamann D. R. *Theory and application for the scanning tunneling microscope // Physical Review Letters, vol. 50, pp. 1998-2001 (1983)*.
- 7.9 Tersoff J. and Hamann D. R. *Theory of the scanning tunneling microscope // Physical Review B, vol. 31, pp. 805-813 (1985)*.
- 7.10 Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Курс теоретической физики: Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. III. Квантовая механика (нерелятивистская теория)*. – 6-е изд., испр. – М.: Физматлит, 2004. – 800 с.
- 7.11 Ашкрофт Н., Мермин Н. *Физика твёрдого тела. Т. 1*. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. – 519 с.
- 7.12 Crommie M. F., Lutz C. P., Eigler D. M. *Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface // Science, vol. 262, pp. 218-220 (1993)*.

7.13 Bürgi L., Jeandupeux O., Brune H., Kern K. *Probing hot-electron dynamics at surfaces with a cold scanning tunneling microscope* // *Physical Review Letters*, vol. 82, pp. 4516-4519 (1999).

7.14 Crommie M. F., Lutz C. P., Eigler D. M. *Imaging standing waves in a two-dimensional electronic gas* // *Nature*, vol. 363, pp. 524-527 (1993).

Приложение 1

Обсудим вопрос о влиянии p -орбиталей электронов иглы на туннельную проводимость контакта «образец – игла».

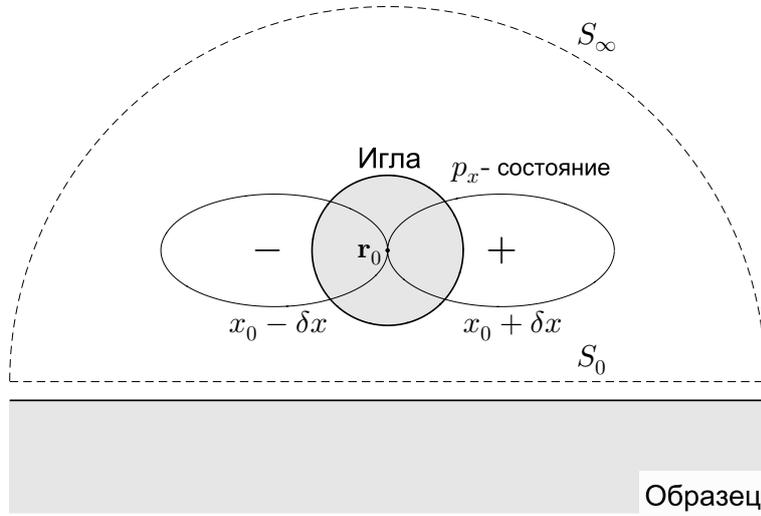


Рис. 7.12. Схематическое представление поверхностей S_0 и S_∞ (пунктирные линии), которые используются для вычисления интеграла (7.29). Гантелеобразная кривая с центром в точке \mathbf{r}_0 , показанная тонкой линией, соответствует контуру постоянной плотности вероятности для волновой функции электронов иглы в p_x -состоянии

Нетрудно показать, что решения уравнения (7.9), соответствующие состояниям с $l = 1$ и $m = -1, 0$ и 1 , могут быть представлены в виде вещественных функций и выражены в виде частных производных от функции Грина $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) = -e^{-\kappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|}/(4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|)$

$$\psi_t^{(p_x)}(\mathbf{r}) = C \left(\frac{1}{\kappa\rho} + \frac{1}{(\kappa\rho)^2} \right) e^{-\kappa\rho} \sin\theta \cos\varphi = -\frac{4\pi C}{\kappa} \frac{\partial}{\partial x_0} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0),$$

$$\psi_t^{(p_y)}(\mathbf{r}) = C \left(\frac{1}{\kappa\rho} + \frac{1}{(\kappa\rho)^2} \right) e^{-\kappa\rho} \sin\theta \sin\varphi = -\frac{4\pi C}{\kappa} \frac{\partial}{\partial y_0} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0),$$

$$\psi_t^{(p_z)}(\mathbf{r}) = C \left(\frac{1}{\kappa\rho} + \frac{1}{(\kappa\rho)^2} \right) e^{-\kappa\rho} \cos\theta = -\frac{4\pi C}{\kappa} \frac{\partial}{\partial z_0} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0).$$

Для определённости рассмотрим вклад p_x -орбиталей электронов иглы в дифференциальную проводимость туннельного контакта. Легко показать, что волновая функция $\psi_t^{(p_x)}(\mathbf{r})$ вне иглы является решением уравнения

$$\Delta\psi_t^{(p_x)}(\mathbf{r}) - \varkappa^2\psi_t^{(p_x)}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi C}{\varkappa}\delta'(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0). \quad (7.28)$$

Принимая во внимание интегральное свойство δ -функций

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta'(x - x_0)dx = -f'(x_0),$$

получаем матричный элемент туннельного перехода

$$\begin{aligned} T_{s \rightarrow t}^{(p_x)} &= -\frac{\hbar^2}{2m_0} \oint_{S_0+S_\infty} \left\{ \psi_t^{(p_x)}(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial n} \psi_s(\mathbf{r}) - \psi_s(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial n} \psi_t^{(p_x)}(\mathbf{r}) \right\} dS = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_0} \iiint_{z>0} \left\{ \psi_t^{(p_x)}(\mathbf{r}) \Delta\psi_s(\mathbf{r}) - \psi_s(\mathbf{r}) \Delta\psi_t^{(p_x)}(\mathbf{r}) \right\} dV = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_0} \int_{z>0} \left\{ \psi_t^{(p_x)}(\mathbf{r}) \varkappa^2\psi_s(\mathbf{r}) - \psi_s(\mathbf{r}) \varkappa^2\psi_t^{(p_x)}(\mathbf{r}) - \right. \\ &\quad \left. - \psi_s(\mathbf{r}) \frac{4\pi C}{\varkappa} \delta'_{x_0}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \right\} dV = \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{4\pi C}{\varkappa} \frac{\partial}{\partial x_0} \psi_s(\mathbf{r}_0). \quad (7.29) \end{aligned}$$

Полученный результат легко объяснить качественно [7.3, гл. 3]. Допустим, полусферическое остриё иглы в рассматриваемой модели или крайний атом на конце иглы имеет ярко выраженную p_x -орбиталь гантелеобразной формы с двумя лепестками, на которых волновая функция имеет разную фазу (иными словами, разный знак волновой функции). Если игла находится в точке $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$, то лепесток p_x -орбитали, который напоминает s -орбиталь и имеет положительный знак волновой функции будет располагаться в точке $x_0 + \delta x$ (рис. 7.12). Следовательно, туннельный матричный элемент, обусловленный перекрытием волновых функций электронов образца и «положительного» лепестка, будет пропорционален $\psi_s(x_0 + \delta x, y_0, z_0)$. Рассуждая аналогичным образом, получим, что вклад туннельный матричный элемент, перекрытием волновых функций электронов образца и «отрицательного» лепестка, будет равен $-\psi_s(x_0 - \delta x, y_0, z_0)$. Следовательно, полный вклад в туннельные переходы будет определяться соотношением

$$T_{s \rightarrow t}^{(p_x)} \propto \psi_s(x_0 + \delta x, y_0, z_0) - \psi_s(x_0 - \delta x, y_0, z_0)$$

или $T_{s \rightarrow t}^{(p_x)} \propto \frac{\partial}{\partial x_0} \psi_s(\mathbf{r}_0)$.

Аналогично можно показать, что наличие p_y - и p_z -орбиталей для электронов иглы приведет к появлению множителей вида $\partial\psi_s/\partial y_0$ и $\partial\psi_s/\partial z_0$ в выражении для матричного элемента туннельного перехода. В любом случае, квадрат модуля матричного элемента перехода будет определяться комбинацией

$$\left| \frac{\partial}{\partial x_0} \psi_s(\mathbf{r}_0) \right|^2, \quad \left| \frac{\partial}{\partial y_0} \psi_s(\mathbf{r}_0) \right|^2 \quad \text{и} \quad \left| \frac{\partial}{\partial z_0} \psi_s(\mathbf{r}_0) \right|^2,$$

а не параметром $|\psi_s(\mathbf{r}_0)|^2$, как это было для случая доминирующего вклада s -орбиталей.

Таким образом, если туннельный ток будет в значительной степени определяться туннелированием электронов из образца в иглу через p -орбитали, то дифференциальная проводимость перехода уже не будет определяться локальной плотностью состояний для электронов образца подобно соотношению (7.21). Это обстоятельство может существенно затруднить интерпретацию экспериментальных результатов.

Лекция 8. Поверхностная и прикраевая сверхпроводимость

Функционал свободной энергии и уравнения Гинзбурга – Ландау. Зарождение сверхпроводимости в массивных сверхпроводниках и второе критическое поле. Поверхностная (прикраевая) сверхпроводимость и третье критическое поле. Доменная сверхпроводимость в гибридных наноструктурах «сверхпроводник – ферромагнетик». Локализованная сверхпроводимость на плоскостях двойникования.

Основной целью этой лекции является теоретический анализ условий формирования неоднородных сверхпроводящих состояний, локализованных вблизи одно- и двумерных дефектов, таких как границы образца, неоднородности кристаллической структуры и неоднородности магнитного поля. Мы покажем, что критическая температура возникновения локализованных сверхпроводящих состояний вблизи дефектов может превышать критическую температуру появления сверхпроводимости в однородном кристалле вдали от дефектов. Следовательно, при определенных условиях часть образца вблизи внешних и внутренних границ раздела сможет перейти в сверхпроводящее состояние, а остальная часть образца останется в нормальном (несверхпроводящем) состоянии. Эти выводы подтверждаются результатами измерений проводимости, магнитной восприимчивости и намагниченности в сильных магнитных полях, а также результатами исследования локальных сверхпроводящих свойств методами сканирующей зондовой микроскопии и спектроскопии.

8.1 Функционал свободной энергии и уравнения Гинзбурга – Ландау

Для описания равновесных сверхпроводящих свойств образцов введём комплексную функцию – параметр порядка $\Psi(\mathbf{r})$, квадрат модуля которой характеризует локальную плотность сверхпроводящего конденсата¹⁸

$$|\Psi(\mathbf{r})|^2 \equiv \frac{n_s(\mathbf{r})}{2}, \quad (8.1)$$

где $n_s(\mathbf{r})/2$ – плотность куперовских пар. Согласно феноменологической теории сверхпроводимости Гинзбурга – Ландау плотность свободной энергии сверхпроводника при заданной температуре и при наличии магнитного

¹⁸ Согласно вероятностной трактовке квантовой механики величина $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 dV$ есть вероятность обнаружения частицы в элементе объёма dV , а $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$ – локальная плотность материи [8.1, §2]. По аналогии с квантовой механикой часто (но не совсем корректно) параметр порядка $\Psi(\mathbf{r})$ называют волновой функцией сверхпроводящего конденсата.

поля внутри образца можно записать в виде разложения по чётным степеням модуля параметра порядка и низшим пространственным производным параметра порядка (см., например, [8.2, §17.1] и [8.3, §14])

$$f_s = f_{n,0} + \alpha |\Psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4 + \frac{1}{4m^*} \left| \left(-i\hbar\nabla - \frac{2e}{c} \mathbf{A} \right) \Psi \right|^2 + \frac{\mathbf{B}^2}{8\pi}, \quad (8.2)$$

где $f_{n,0}$ – плотность свободной энергии в нормальном состоянии в нулевом магнитном поле, $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ – векторный потенциал, $\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \text{rot } \mathbf{A}(\mathbf{r})$ – магнитная индукция, $2e$ и $2m^*$ – заряд и эффективная масса куперовской пары. Следует подчеркнуть, что параметр разложения α зависит от температуры и эта зависимость вблизи критической температуры сверхпроводящего перехода T_{c0} имеет линейный характер

$$\alpha = \tilde{\alpha} \cdot (T - T_{c0}), \quad (8.3)$$

при этом коэффициенты $\tilde{\alpha} > 0$ и $\beta > 0$ можно считать не зависящими от температуры. При тех же условиях плотность свободной энергии нормального (немагнитного) металла, помещённого в магнитное поле, можно представить в виде

$$f_n = f_{n,0} + \frac{\mathbf{B}^2}{8\pi}. \quad (8.4)$$

Соотношение (8.4) можно получить, подставляя $\Psi = 0$ в выражение (8.2).

Согласно соотношениям (8.2) и (8.4), разность плотностей свободной энергии в однородном сверхпроводящем состоянии ($\Psi(\mathbf{r}) = \Psi_0$) и в однородном нормальном состоянии ($\Psi(\mathbf{r}) = 0$) в отсутствие магнитных полей и токов определяется выражением

$$\delta f \equiv f_s - f_n = \alpha |\Psi_0|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi_0|^4. \quad (8.5)$$

Если $T > T_{c0}$, то $\alpha > 0$ и минимуму δf соответствует состояние с $|\Psi_0| = 0$; следовательно, появление сверхпроводимости при $T > T_{c0}$ является энергетически невыгодным. Если $T < T_{c0}$, то $\alpha < 0$ и минимум δf соответствует ненулевому значению параметра порядка: $|\Psi_0^*| = \sqrt{-\alpha/\beta}$ (рис. 12.3).

Далее для удобства описания сверхпроводящего состояния мы будем использовать параметр порядка $\psi(\mathbf{r}) \equiv \Psi(\mathbf{r})/|\Psi_0^*|$, нормированный на модуль равновесного значения параметра порядка при данной температуре в нулевом магнитном поле.

При наличии внешнего магнитного поля¹⁹ $\mathbf{H}_0(\mathbf{r})$ удобно ввести плот-

¹⁹ Будем считать, что внешнее поле $\mathbf{H}_0(\mathbf{r})$ удовлетворяет стационарным уравнениям Максвелла $\text{rot } \mathbf{H}_0 = (4\pi/c)\mathbf{j}_{\text{вн}}$ и $\text{div } \mathbf{H}_0 = 0$, где $\mathbf{j}_{\text{вн}}$ – плотность сторонних токов, которые определяются внешними источниками и потому не зависят от наличия сверхпроводимости и магнетизма в образце. Подчеркнём, что внешнее магнитное поле не обязано быть однородным.

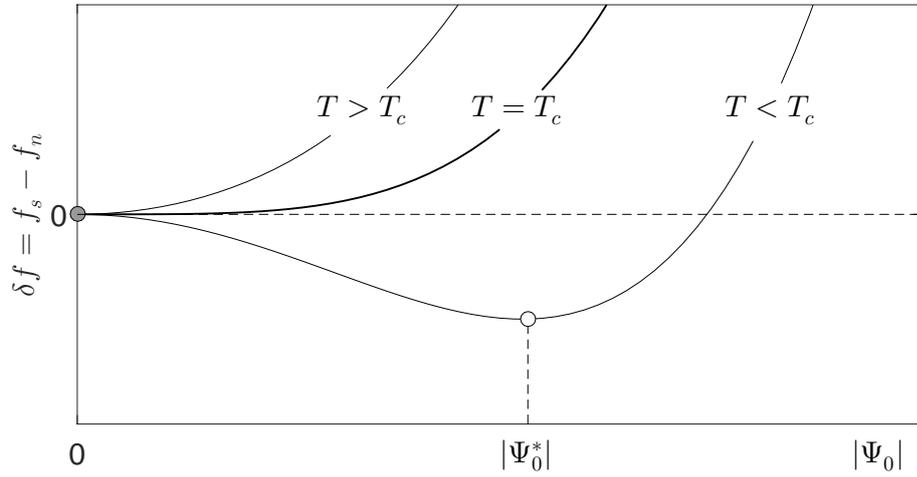


Рис. 8.1. Зависимость разности свободных энергий однородного сверхпроводящего состояния и нормального состояния, описываемой уравнением (8.5), от модуля параметра порядка и температуры

ность термодинамического потенциала ([8.2, §17.1] и [8.3, §14])

$$g_{s,H_0} = f_{n,0} + \alpha |\Psi_0|^2 |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi_0|^4 |\psi|^4 + \frac{|\Psi_0|^2}{4m} \left| \left(-i\hbar\nabla - \frac{2e}{c} \mathbf{A} \right) \psi \right|^2 + \frac{\text{rot}^2 \mathbf{A}}{8\pi} - \frac{\text{rot} \mathbf{A} \cdot \mathbf{H}_0}{4\pi} \quad (8.6)$$

и полный термодинамический потенциал сверхпроводника

$$G_s \equiv \iiint g_{s,H_0} dV = \iiint f_{n,0} dV + \iiint \frac{\Phi_0^2}{32\pi^3 \lambda^2 \xi^2} \left\{ -|\psi|^2 + \frac{1}{2} |\psi|^4 + \xi^2 \left| \left(-i\nabla + \frac{2\pi}{\Phi_0} \mathbf{A} \right) \psi \right|^2 + \frac{\text{rot}^2 \mathbf{A}}{8\pi} - \frac{\text{rot} \mathbf{A} \cdot \mathbf{H}_0}{4\pi} \right\} dV. \quad (8.7)$$

Интегрирование в формуле (8.7) выполняется по объёму сверхпроводника. В соотношении (8.7) мы ввели следующие размерные параметры: $\Phi_0 = \pi\hbar c/|e| = 2 \cdot 10^{-7} \text{ Гс}\cdot\text{см}^2$ – квант магнитного потока, $\lambda = \sqrt{m^*c^2\beta/(8\pi e^2|\alpha|)}$ – лондоновская глубина проникновения магнитного поля, $\xi = \sqrt{\hbar^2/(4m^*|\alpha|)}$ – длина когерентности. Принимая во внимание температурную зависимость коэффициента α [см. выражение (8.3)], можно заключить, что вблизи критической температуры сверхпроводящего перехода ($T \lesssim T_{c0}$) для параметров λ и ξ справедливы универсальные зависимости

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 - T/T_{c0}}} \quad \text{и} \quad \xi = \frac{\xi_0}{\sqrt{1 - T/T_{c0}}}, \quad (8.8)$$

где λ_0 и ξ_0 — глубина проникновения магнитного поля и длина когерентности при $T = 0$, соответственно.

Минимизируя G_s по ψ^* и \mathbf{A} , можно получить систему дифференциальных уравнений второго порядка с переменными коэффициентами для нормированного параметра порядка (уравнения Гинзбурга – Ландау)

$$\xi^2 \left(-i\nabla + \frac{2\pi}{\Phi_0} \mathbf{A} \right)^2 \psi - \psi + |\psi|^2 \psi = 0, \quad (8.9a)$$

$$\text{rot rot } \mathbf{A} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_s + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_{\text{вн}}, \quad (8.9b)$$

где

$$\mathbf{j}_s = \frac{|\psi|^2}{\lambda^2} \left(\frac{2\pi}{\Phi_0} \nabla\theta - \mathbf{A} \right) \quad (8.10)$$

есть плотность сверхпроводящего тока, $\theta(\mathbf{r}) = \arg \psi(\mathbf{r})$ – фаза параметра порядка; $\mathbf{j}_{\text{вн}}$ – плотность сторонних токов, которые определяются внешними источниками. При минимизации функционала (8.7) естественным образом возникают граничные условия ([8.2, §17.1] и [8.3, §14]). В частности, если сверхпроводник граничит с вакуумом или диэлектриком, то граничным условием будет

$$\left(-i\nabla + \frac{2\pi}{\Phi_0} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right)_{\mathbf{n}} \psi(\mathbf{r}) = 0, \quad (8.11)$$

где \mathbf{n} – вектор нормали к поверхности сверхпроводника.

Полученные выражения для свободной энергии сверхпроводника (8.7) и уравнения Гинзбурга – Ландау (8.9a)–(8.9b) будут использованы в Лекции 14 при обсуждении экранирующих свойств сверхпроводников и энергии границы раздела «сверхпроводник – нормальный металл».

8.2 Зарождение сверхпроводимости в массивных сверхпроводниках и второе критическое поле

Очевидно, что на начальной стадии формирования сверхпроводимости нормированную плотность сверхпроводящего конденсата можно считать малой величиной: $|\psi|^2 \ll 1$. Согласно соотношению (8.9b) плотность сверхпроводящего тока \mathbf{j}_s пропорциональна $|\psi|^2$. Следовательно, вблизи линии фазового перехода «сверхпроводник – нормальный металл» мы можем пренебречь как нелинейным членом $|\psi|^2\psi$ в уравнении (8.9a), так и поправками к векторному потенциалу, обусловленными сверхпроводящими токами,

в уравнении (8.9b). Эти допущения позволяют перейти к линейаризованному уравнению Гинзбурга – Ландау

$$\begin{aligned} \left(-i \frac{\partial}{\partial x} + \frac{2\pi}{\Phi_0} A_x\right)^2 \psi + \left(-i \frac{\partial}{\partial y} + \frac{2\pi}{\Phi_0} A_y\right)^2 \psi + \\ + \left(-i \frac{\partial}{\partial z} + \frac{2\pi}{\Phi_0} A_z\right)^2 \psi = \frac{1}{\xi^2} \psi \end{aligned} \quad (8.12)$$

в заданном магнитном поле, описываемом векторным потенциалом \mathbf{A}

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \iiint \frac{\mathbf{j}_{\text{вн}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad \text{и} \quad \text{rot } \mathbf{A} = \mathbf{H}_0.$$

Следует подчеркнуть, что на начальной стадии формирования сверхпроводимости магнитное поле внутри образца равно внешнему магнитному полю. Эффекты экранировки внешнего поля сверхпроводниками будут разобраны в Лекции 14.

Уравнение (8.12) представляет собой задачу Штурма – Лиувилля для определения собственных функций $\psi_n(\mathbf{r})$ и собственных значений $E_n = (1/\xi^2)_n$ оператора $\hat{H}_{\text{эфф}} = \left(-i\nabla + 2\pi \mathbf{A}/\Phi_0\right)^2$, который является аналогом оператора Гамильтона для уравнения (8.12). Тот факт, что длина когерентности зависит от температуры [см. соотношение (8.8)], означает, что каждому собственному решению $\psi_n(\mathbf{r})$ соответствует некоторая критическая температура²⁰

$$T_n \equiv T_{c0} \cdot \left\{1 - \xi_0^2 \cdot (1/\xi^2)_n\right\}, \quad (8.13)$$

где T_{c0} – критическая температура сверхпроводящей плёнки в нулевом магнитном поле. Разумно определить критическую температуру сверхпроводящего перехода как максимальное значение среди всех возможных T_n

$$T_c \equiv \max T_n = T_{c0} \cdot \left\{1 - \xi_0^2 \cdot \min (1/\xi^2)_n\right\}. \quad (8.14)$$

Иными словами, критическая температура сверхпроводящего перехода определяется минимальным собственным значением задачи (8.12).

²⁰ При $T = T_n$ собственная функция $\psi_n(\mathbf{r})$ является стационарным решением уравнения Гинзбурга – Ландау и описывает появление сверхпроводящего зародыша бесконечно малой амплитуды в окружении нормального металла. При $T < T_n$ собственное решение становится неустойчивым: энергия сверхпроводящей системы (8.7) будет понижаться по мере увеличения амплитуды такого состояния. Такой процесс соответствует переходу нормального металла в состояние с развитой сверхпроводимостью вблизи точки фазового перехода второго рода. Похожая задача будет рассмотрена в Лекции 12 при описании процесса формирования доменной структуры в твёрдых растворах.

Отметим, что линейризованное уравнение Гинзбурга – Ландау (8.12) совпадает со стационарным уравнением Шрёдингера²¹ для свободной бесспиновой частицы во внешнем магнитном поле. Такая формальная аналогия позволяет установить соответствие между свойствами локализованных решений задач квантовой механики и локализованных сверхпроводящих состояний.

Начнём с анализа особенностей зарождения сверхпроводимости внутри массивных сверхпроводников в однородном магнитном поле, пренебрегая граничными эффектами. Выберем ось z параллельно внешнему магнитному полю ($\mathbf{H}_0 = H_0 \mathbf{e}_z$), тогда векторный потенциал можно записать в виде $\mathbf{A} = H_0 x \mathbf{e}_y$. Поскольку для данного выбора системы координат оператор Гамильтона $\hat{H}_{\text{эфф}}$ будет инвариантен относительно параллельных переносов вдоль осей y и z , соответствующие компоненты импульса являются хорошими квантовыми числами; следовательно, без ограничения общности решение уравнения (8.12) можно искать в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = f(x) \cdot e^{-iky} \cdot e^{-iqz}. \quad (8.16)$$

В этом разделе мы ограничимся исследованием условий появления решений, локализованных во внутренней области сверхпроводника и исчезающих при $x \rightarrow \pm\infty$, что соответствует объёмной сверхпроводимости вдали от границ. Краевая задача для функции $f(x)$ может быть записана в виде

$$-f''(x) + \left(\frac{2\pi}{\Phi_0} H_0 x - k \right)^2 f(x) = \left(\frac{1}{\xi^2} - q^2 \right) f(x) \quad \text{при условии} \quad f(x) \Big|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0. \quad (8.17)$$

Краевая задача (8.17) совпадает с задачей определения волновых функций гармонического осциллятора в параболической потенциальной яме $U(x) = (2\pi H_0 x / \Phi_0 - k)^2 = (2\pi H_0 / \Phi_0) (x - x_0)^2$, центр которой сдвинут из начала координат на величину $x_0 = \Phi_0 k / (2\pi H_0)$ (рис. 8.2а). Поскольку энергия частицы в потенциальной яме не должна зависеть от положения центра ямы, мы заключаем, что собственные значения задачи (8.17) не

²¹ Напомним, что стационарное уравнение Шрёдингера для волновой функции бесспиновой частицы с энергией E , массой m^* и зарядом e в неоднородном потенциале $U(\mathbf{r})$ при наличии магнитного поля, описываемого векторным потенциалом $\mathbf{A}(\mathbf{r})$, имеет вид [8.1, §17 и §111]

$$\frac{1}{2m^*} \left(-i\hbar \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right)^2 \psi + U(\mathbf{r}) \psi = E \psi. \quad (8.15)$$

должны зависеть от параметров k или x_0 ²².

Воспользуемся известным решением задачи о линейном осцилляторе [8.1, §23] для определения критических параметров формирования сверхпроводимости в объёмном сверхпроводнике. Уравнение Шрёдингера для линейного осциллятора имеет вид

$$-\psi''(x) + \frac{2m}{\hbar^2} \cdot \frac{m\omega^2 x^2}{2} \psi(x) = \frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x), \quad (8.18)$$

при этом собственная энергия частицы в параболической яме равна $E_n = \hbar\omega (n + 1/2)$. Чтобы второе слагаемое в левой части уравнения (8.18) приняло вид второго слагаемого в уравнении (8.17), необходимо положить $\omega = (\hbar/m) (2\pi|H_0|/\Phi_0)$. При этом условия собственные значения уравнения (8.17)

$$\left(\frac{1}{\xi^2}\right)_n - q^2 = \frac{1}{\xi_0^2} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{c0}}\right) - q^2 \quad (8.19)$$

будут определяться значениями нормированной собственной энергии частицы в параболической яме

$$\frac{2mE_n}{\hbar^2} = \frac{2\pi|H_0|}{\Phi_0} (2n + 1). \quad (8.20)$$

Приравнявая правые части выражений (8.19) и (8.20), находим связь между температурой появления состояния, соответствующего n -му энергетическому уровню частицы в эффективной потенциальной яме, и амплитудой внешнего магнитного поля

$$1 - \frac{T}{T_{c0}} = \frac{2\pi\xi_0^2}{\Phi_0} |H_0| (2n + 1) + \xi_0^2 q^2. \quad (8.21)$$

Для сверхпроводника при заданной температуре соотношение (8.21) можно использовать для определения так называемого второго (или верхнего) критического поля ²³, которое можно приложить к массивному сверхпроводнику без полного разрушения сверхпроводящего состояния по всему

²² Независимость собственных значений $(1/\xi^2)_n$ уравнения (8.17) от k (или x_0) соответствует известному в квантовой механике бесконечнократному вырождению задачи об уровнях энергии электрона в однородном магнитном поле по центрам циклотронных орбит [8.1, §112]. Следствием такого вырождения является необходимость учёта нелинейных слагаемых в уравнениях Гинзбурга – Ландау для определения амплитуды параметра порядка, что, в свою очередь, приводит к формированию регулярной вихревой решётки (как правило, гексагональной) в сверхпроводниках второго рода [8.2, §18.2].

²³ В физике сверхпроводников первым (или нижним) критическим полем H_{c1} называют внешнее магнитное поле такой величины, при которой полная энергия сверхпроводника (8.7) в безвихревом (или мейсснеровском) состоянии, для которого $\text{rot } \nabla\theta = 0$, будет превышать энергию состояния со сверхпроводящими вихрями ($\text{rot } \nabla\theta \neq 0$). Для

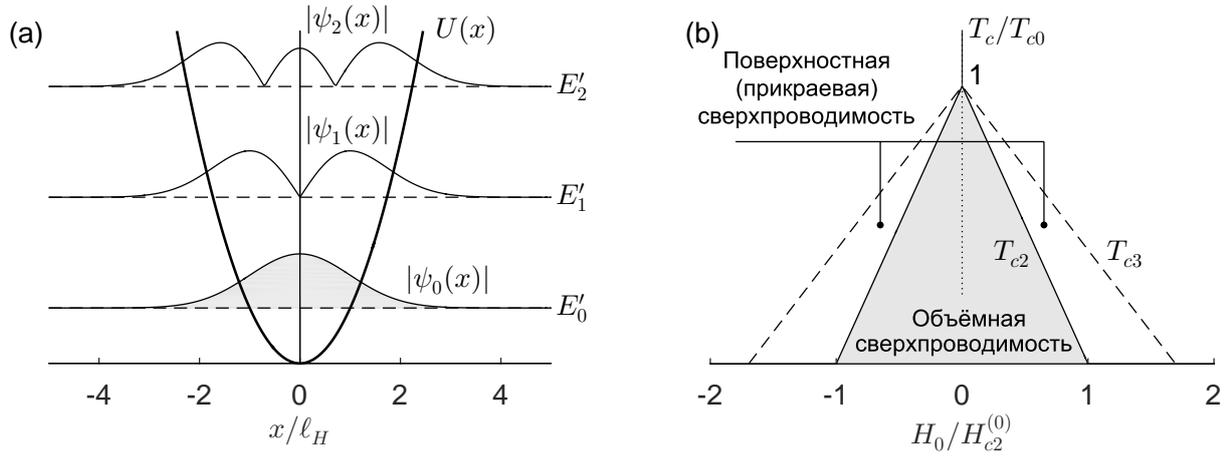


Рис. 8.2. (а) Собственные функции параметра порядка $\psi_n(x)$ в эффективном параболическом потенциале $U(x) = \ell_H^{-2}(x - x_0)^2$ для системы, неограниченной по оси x , $E'_n = \ell_H^2/\xi^2 -$ нормированная собственная энергия, ℓ_H – магнитная длина [см. определение (8.26)]. (б) Области существования объёмной и поверхностной сверхпроводимости на плоскости внешнее магнитное поле (H_0) – температура (T). Сплошная линия соответствует зависимости $T_{c2}(H_0)$ [см. соотношение (8.23)] и описывает линию фазового перехода для формирования объёмной сверхпроводимости. Пунктирная линия соответствует зависимости $T_{c3}(H_0)$ [см. соотношение (8.29)] и описывает линию фазового перехода для формирования поверхностной сверхпроводимости

объёму. Максимальной величине внешнего магнитного поля соответствуют параметры $n = 0$ и $q = 0$, поэтому

$$H_{c2} = H_{c2}^{(0)} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{c0}}\right), \quad (8.22)$$

где $H_{c2}^{(0)} = \Phi_0/(2\pi\xi_0^2)$ – второе критическое поле при нулевой температуре. Для сверхпроводника в заданном однородном магнитном поле можно определить критическую температуру сверхпроводящего перехода, при которой возникает (или исчезает) сверхпроводимость в глубине массивного

массивного сверхпроводника в параллельном магнитном поле можно получить оценку [8.3, §30]

$$H_{c1} \simeq \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda^2} \cdot \left(\ln \frac{\lambda}{\xi} + 0.50\right).$$

Для сверхпроводников второго рода с параметром Гинзбурга – Ландау $\kappa \equiv \lambda/\xi > 1$ (см. Лекцию 14) $H_{c2} > H_{c1}$. Следовательно, при монотонном увеличении амплитуды внешнего магнитного поля H_0 сверхпроводник второго рода, помещённый в магнитное поле, параллельное поверхности, последовательно проходит следующие состояния: безвихревое (или мейсснеровское) состояние при $H_0 < H_{c1}$, вихревое (или смешанное) состояние с гексагональной решёткой абрикосовских вихрей при $H_{c1} < H_0 < H_{c2}$, состояние поверхностной сверхпроводимости при $H_{c2} < H_0 < H_{c3}$ и нормальное состояние при $H_0 > H_{c3}$. Третье критическое поле (или критическое поле поверхностной сверхпроводимости) H_{c3} будет определено далее [см. соотношение (8.28)].

сверхпроводника (рис. 8.2b)

$$1 - \frac{T_{c2}}{T_{c0}} = \frac{|H_0|}{H_{c2}^{(0)}}. \quad (8.23)$$

Легко видеть, что критическая температура формирования объёмной сверхпроводимости линейно уменьшается при увеличении внешнего магнитного поля и обращается в нуль при $|H_0| = H_{c2}^{(0)}$.

8.3 Поверхностная (прикраевая) сверхпроводимость и третье критическое поле

Рассмотрим вопрос об определении критической температуры и критического магнитного поля, соответствующих зарождению сверхпроводимости в виде локализованного зародыша бесконечно малой амплитуды в сверхпроводнике с плоской поверхностью при $x = 0$. Выберем ось z параллельно внешнему магнитному полю ($\mathbf{H}_0 = H_0 \mathbf{e}_z$) и запишем векторный потенциал в виде $\mathbf{A} = H_0 x \mathbf{e}_y$. Симметрия задачи по-прежнему позволяет искать решение линеаризованного уравнения Гинзбурга – Ландау (8.12) в виде (8.16). Поставленная нами задача сводится к поиску наименьшей собственной энергии краевой задачи

$$-f''(x) + \left(\frac{2\pi}{\Phi_0} H_0 x - k \right)^2 f(x) = \left(\frac{1}{\xi^2} - q^2 \right) f(x)$$

при условии $\left. \frac{df}{dx} \right|_{x=0} = 0$ и $f(x) \Big|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0$. (8.24)

К сожалению, аналитически задача (8.24) не решается, поэтому можно применять либо численные алгоритмы, либо приближённые методы интегрирования дифференциальных уравнений.

Для решения задачи используем метод пробных функций [8.2, §18.4]. Отметим, что линеаризованное уравнение Гинзбурга – Ландау (8.12) может быть записано в виде уравнения Шрёдингера $\hat{H}_{\text{эфф}} \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})$. Умножим обе части этого уравнения на $\psi^*(\mathbf{r})$ слева, проинтегрируем по доступному пространству V и получим оценку собственной энергии задачи (8.24) в виде²⁴

$$E_{\text{прибл}} = \frac{\int \psi^*(\mathbf{r}) \hat{H}_{\text{эфф}} \psi(\mathbf{r}) dV}{\int \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) dV}.$$

²⁴ Можно показать [8.1, §20], что минимальное значение $E_{\text{прибл}}$ совпадает с истинной собственной энергией E исходного уравнения Шрёдингера $\hat{H}_{\text{эфф}} \psi = E \psi$.

Будем искать решение краевой задачи (8.24) в виде гауссова колокола $f(x) = e^{-x^2/2a^2}$ с максимумом на поверхности сверхпроводника (рис. 8.3а), так что пробная функция задачи о поверхностной сверхпроводимости

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{-x^2/2a^2} \cdot e^{-iky} \cdot e^{-iqz} \quad (8.25)$$

содержит три подгоночных параметра a , k , и q . Для удобства введем так называемую магнитную длину

$$\ell_H \equiv \sqrt{\frac{\Phi_0}{2\pi|H_0|}} \quad (8.26)$$

и перепишем выражение для оценки собственной энергии²⁵ в компактном виде

$$E_{\text{прибл}}(a, k, q) \equiv \frac{\mathcal{I}_1}{\mathcal{I}_2} = \frac{1}{2a^2} + \frac{1}{\ell_H^4} \frac{a^2}{2} - \frac{ka}{\ell_H^2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} + k^2 + q^2.$$

Предлагаем читателю самостоятельно убедиться в том, что минимум функции $E_{\text{прибл}}(k, q, a)$ на рассматриваемом классе функций (8.25) достигается при следующих значениях подгоночных параметров

$$a_{\text{мин}} = \ell_H \sqrt[4]{\frac{\pi}{(\pi - 2)}}, \quad k_{\text{мин}} = \frac{1}{\ell_H} \sqrt[4]{\frac{1}{\pi(\pi - 2)}} \quad \text{и} \quad q_{\text{мин}} = 0,$$

при этом минимальное значение оценки собственной энергии равно

$$E_{\text{мин}} \equiv E_{\text{прибл}}(a_{\text{мин}}, k_{\text{мин}}, q_{\text{мин}}) = \frac{\sqrt{(\pi - 2)/\pi}}{\ell_H^2} \simeq \frac{0.603}{\ell_H^2}.$$

²⁵ Далее мы используем табличные интегралы

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2/a^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}a}{2}, \quad \int_0^{\infty} x e^{-x^2/a^2} dx = \frac{a^2}{2} \quad \text{и} \quad \int_0^{\infty} x^2 e^{-x^2/a^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}a^3}{4}.$$

Несложно получить следующие соотношения для интегралов на единицу площади поверхности

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_1 &\equiv \int_0^{\infty} f^*(x) \hat{H}_{\text{эфф}} f(x) dx = \int_0^{\infty} e^{-x^2/2a^2} \left\{ -\frac{d^2}{dx^2} + \left(\frac{2\pi}{\Phi_0} H_0 x - k \right)^2 + q^2 \right\} e^{-x^2/2a^2} dx = \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{4a} + \left(\frac{2\pi}{\Phi_0} H_0 \right)^2 \frac{\sqrt{\pi}a^3}{4} - 2k \left(\frac{2\pi}{\Phi_0} H_0 \right) \frac{a^2}{2} + k^2 \frac{\sqrt{\pi}a}{2} + q^2 \frac{\sqrt{\pi}a}{2}, \end{aligned}$$

$$\mathcal{I}_2 \equiv \int_0^{\infty} f^*(x) f(x) dx = \int_0^{\infty} e^{-x^2/a^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}a}{2}.$$

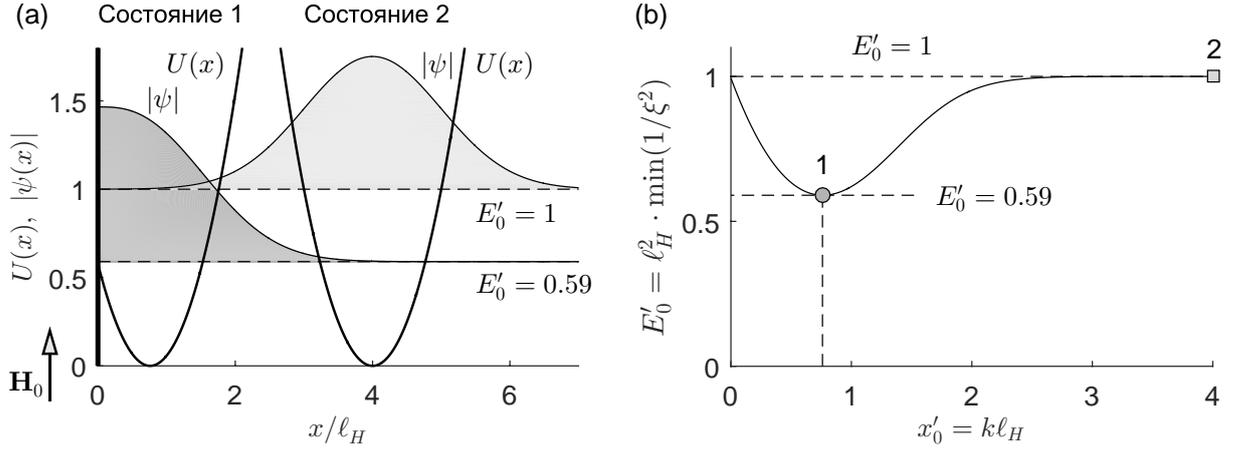


Рис. 8.3. (а) Параметр порядка $\psi(x)$ и эффективная потенциальная энергия $U(x)$, соответствующие поверхностной сверхпроводимости в параллельном магнитном поле (состояние 1) и объёмной сверхпроводимости (состояние 2). Толстая вертикальная линия указывает на положение поверхности образца ($x = 0$). (б) Зависимость минимальной собственной энергии краевой задачи (8.24) от положения минимума потенциальной ямы x_0 . Минимум на зависимости $E_0(k)$ соответствует поверхностной сверхпроводимости (состояние 1), плато – объёмной сверхпроводимости (состояние 2)

Точное численное решение задачи (8.24) даёт коэффициент 0.590 (рис. 8.3b), который менее, чем на 2.5%, отличается от полученного нами приближённого решения. Далее мы будем использовать правильный коэффициент.

Возвращаясь к связи минимальной собственной энергии $E_{\text{мин}}$ и $1/\xi^2$ [см. определение (8.14)], получаем соотношение между температурой и внешним магнитным полем, соответствующее линии фазового перехода

$$1 - \frac{T}{T_{c0}} \simeq 0.590 \frac{2\pi\xi_0^2}{\Phi_0} |H_0|. \quad (8.27)$$

Для массивного сверхпроводника с плоской поверхностью можно ввести так называемое третье критическое поле или критическое поле поверхностной сверхпроводимости

$$H_{c3} \simeq 1.695 H_{c2}^{(0)} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{c0}}\right). \quad (8.28)$$

Легко убедиться в том, что в диапазоне полей $H_{c2}(T) < |H_0| < H_{c3}(T)$ объёмная сверхпроводимость окажется полностью подавленной, а сверхпроводимость вблизи границы – подавленной частично. Такое состояние в литературе получило название поверхностной сверхпроводимости. Для массивного сверхпроводника в заданном внешнем поле соотношение (8.27) можно использовать для определения критической температуры появления (или исчезновения) поверхностной сверхпроводимости (рис. 8.2b)

$$1 - \frac{T_{c3}}{T_{c0}} = 0.590 \frac{|H_0|}{H_{c2}^{(0)}}. \quad (8.29)$$

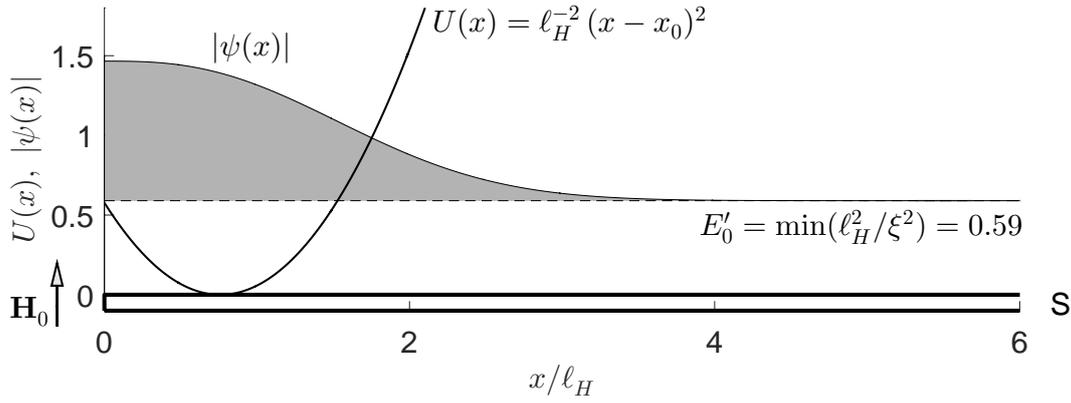


Рис. 8.4. Параметр порядка $\psi(x)$ и эффективная потенциальная энергия $U(x)$, соответствующие прикраевой сверхпроводимости в тонких плёнках в перпендикулярном магнитном поле. Распределение параметра порядка совпадает с распределением $|\psi(x)|$, показанным на рис. 8.3 для состояния 1

Таким образом, на плоскости $H_0 - T$ существует область параметров (рис. 8.2b), внутри которой возможно существование неоднородной сверхпроводимости, локализованной вблизи поверхности образца в области шириной порядка $\xi(T)$ (рис. 8.3a).

Перейдем к обсуждению вопроса о зарождении локализованной сверхпроводимости в микро- и наноструктурах в *перпендикулярном* магнитном поле. Предположим, что плоскость тонкоплёночной сверхпроводящей структуры совпадает с плоскостью (x, y) и её край располагается при $x = 0$ (рис. 8.4).

Запишем внешнее магнитное поле и векторный потенциал в виде $\mathbf{H}_0 = H_0 \mathbf{e}_z$ и $\mathbf{A} = H_0 x \mathbf{e}_y$. Легко убедиться в том, что симметрия задачи позволяет искать решение уравнения (8.12) в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = f(x) \cdot e^{-iky} \cdot (A \cos qz + B \sin qz),$$

следовательно, формирование локализованной сверхпроводимости вблизи края тонкой плёнки конечной толщины D в перпендикулярном магнитном поле будет описываться краевой задачей

$$-f''(x) + \left(\frac{2\pi}{\Phi_0} H_0 x - k \right)^2 f(x) + q^2 f(x) = \frac{1}{\xi^2} f(x),$$

при условии $\left. \frac{\partial \psi}{\partial x} \right|_{x=0} = 0$, $\psi(x, y, z) \Big|_{x \rightarrow \infty} = 0$ и $\left. \frac{\partial \psi}{\partial z} \right|_{z=\pm D/2} = 0$.

(8.30)

Очевидно, что однородное по толщине плёнки сверхпроводящее состояние ($q = 0$) удовлетворяет как дополнительным граничным условиям $\partial \psi / \partial z = 0$ на верхней и нижней поверхностях плёнки, так и минимуму

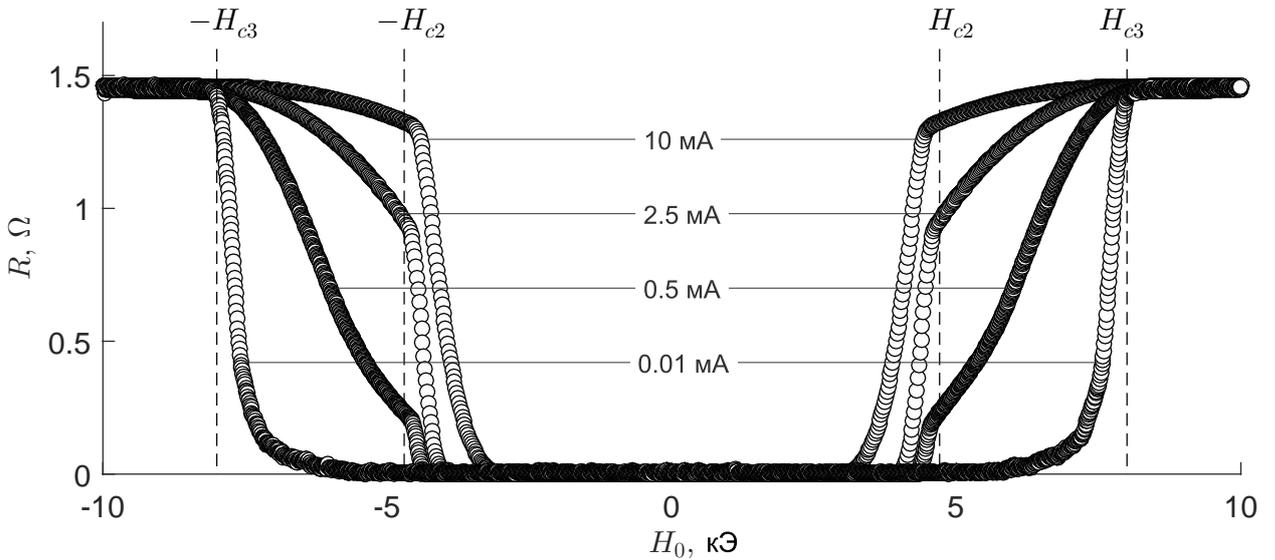


Рис. 8.5. Зависимость сопротивления R сверхпроводящего Nb микроострия шириной 40 мкм от внешнего магнитного поля H_0 , ориентированного перпендикулярно плоскости микроострия, и измерительного тока при температуре $T = 4.2$ К, где $R_n \simeq 1.45 \Omega$ – сопротивление микроострия в нормальном состоянии. Вертикальные пунктирные линии указывают значения критических полей H_{c2} и H_{c3} для данной температуры. Рисунок взят из работы [8.5]

собственной энергии $1/\xi^2$. При условии $q = 0$ задача (8.30), описывающая зарождение прикраевой сверхпроводимости в тонкой плёнке в перпендикулярном магнитном поле, совпадает с задачей (8.24) о поверхностной сверхпроводимости в параллельном магнитном поле (рис. 8.4). Формальное сходство задач (8.24) и (8.30) означает, что критическое поле и критическая температура зарождения прикраевой сверхпроводимости будут описываться теми же соотношениями (8.28) и (8.29), что и критические параметры поверхностной сверхпроводимости.

Покажем, что поверхностная сверхпроводимость действительно может оказывать влияние на результаты измерений. На рис. 8.5 представлены типичные зависимости сопротивления R сверхпроводящего Nb микроострия от внешнего магнитного поля H_0 для разных значений измерительного тока I в диапазоне от 0.01 до 10 мА. Было обнаружено, что резистивный переход происходит в две стадии с быстрым и медленным изменением R как функции $|H_0|$. Есть все основания считать, что резистивное состояние с большим наклоном $dR/d|H_0|$ соответствует режиму течения потока в состоянии с развитой объёмной сверхпроводимостью. Следовательно, излом на зависимости $R(H_0)$ должен соответствовать переходу от режима с развитой объёмной сверхпроводимостью к режиму с подавленной объёмной сверхпроводимостью и происходить *вблизи* верхнего критического поля H_{c2} . Отметим, что сопротивление микроострия в точке излома увеличивается с ростом тока от $0.1 R_n$ для $I = 0.5$ мА до $0.9 R_n$ для $I = 10$ мА. При уменьшении измерительного тока излом практически исчезает и резистивный переход

затягивается вплоть до полей, близких к критическому полю прикраевой сверхпроводимости H_{c3} при данной температуре. В самом деле, поскольку прикраевые сверхпроводящие каналы способны обеспечить бездиссипативное протекание тока, то состояние с нулевым или почти нулевым сопротивлением будет сохраняться в диапазоне полей $H_{c2} < |H_0| < H_{c3}$. Отметим, что независимо от величины измерительного тока все кривые $R(H_0)$ выходят на нормальное значение, равное R_n , при одном и том же поле, которые мы интерпретируем как критическое поле поверхностной сверхпроводимости, при этом $H_{c3} \approx 1.7 H_{c2}$.

8.4 Доменная сверхпроводимость в гибридных наноструктурах «сверхпроводник – ферромагнетик»

Обсудим вопрос о зарождении локализованной сверхпроводимости в тонкой сверхпроводящей плёнке, неограниченной в латеральном направлении, в неоднородном магнитном поле, создаваемом доменной структурой²⁶ в ферромагнитной плёнке или кристалле. Такое неоднородное сверхпроводящее состояние в литературе часто называют доменной сверхпроводимостью (domain-wall superconductivity). Будем считать, что взаимодействие между сверхпроводником и ферромагнетиком осуществляется через поля рассеяния (электромагнитный или орбитальный эффект), а диффузия электронов и, соответственно, обменное взаимодействие между сверхпроводящей и ферромагнитной подсистемами полностью подавлено из-за присутствия тонкой изолирующей плёнки на поверхности ферромагнетика.

Для простоты предположим, что по-первых, толщина ферромагнитной плёнки D_f существенно превышает ширину магнитных доменов L и, во-вторых, намагниченность ферромагнетика $\mathbf{M} = M_0 f(x) \mathbf{e}_z$ ориентирована перпендикулярно поверхности (рис. 8.6а), где M_0 – величина остаточной намагниченности. В этом случае z -компонента магнитного поля вблизи поверхности ферромагнетика и внутри сверхпроводящей плёнки будет иметь вид меандра с амплитудой $B_0 \simeq 2\pi M_0$. Если ширина доменов намного больше характерной длины локализации параметра порядка в однородном магнитном поле $\ell_B = \sqrt{\Phi_0/(2\pi B_0)}$, то зарождение сверхпроводимости в областях скачкообразного изменения магнитного поля (т. е. вблизи магнитных доменных стенок) будет происходить практически независимо. Это позволяет перейти к рассмотрению особенностей зарождения локализованной сверхпроводимости в тонкой сверхпроводящей плёнке вблизи уединённой доменной стенки и считать, что неоднородное магнитное поле имеет вид ступеньки: $B_z(x) = B_0 \operatorname{sgn} x$ (рис. 8.6б). Запишем векторный потен-

²⁶ Обзор экспериментальных и теоретических работ по исследованию особенностей зарождения сверхпроводимости в неоднородном магнитном поле представлен в работе [8.4].

циал в виде $\mathbf{A} = B_0|x| \mathbf{e}_y$ и будем искать решение задачи (8.12) в виде $\psi(\mathbf{r}) = f(x) e^{-iky}$. Очевидно, что функция $f(x)$ должна быть решением уравнения

$$-f''(x) + \left(\frac{2\pi}{\Phi_0} B_0 |x| - k \right)^2 f(x) = \frac{1}{\xi^2} f(x),$$

при условии $f(x) \Big|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0$. (8.31)

При записи уравнения (8.31) мы уже учли, что наибольшей критической температуре тонкой сверхпроводящей плёнки будет соответствовать однородное по толщине распределение параметра порядка ($q = 0$).

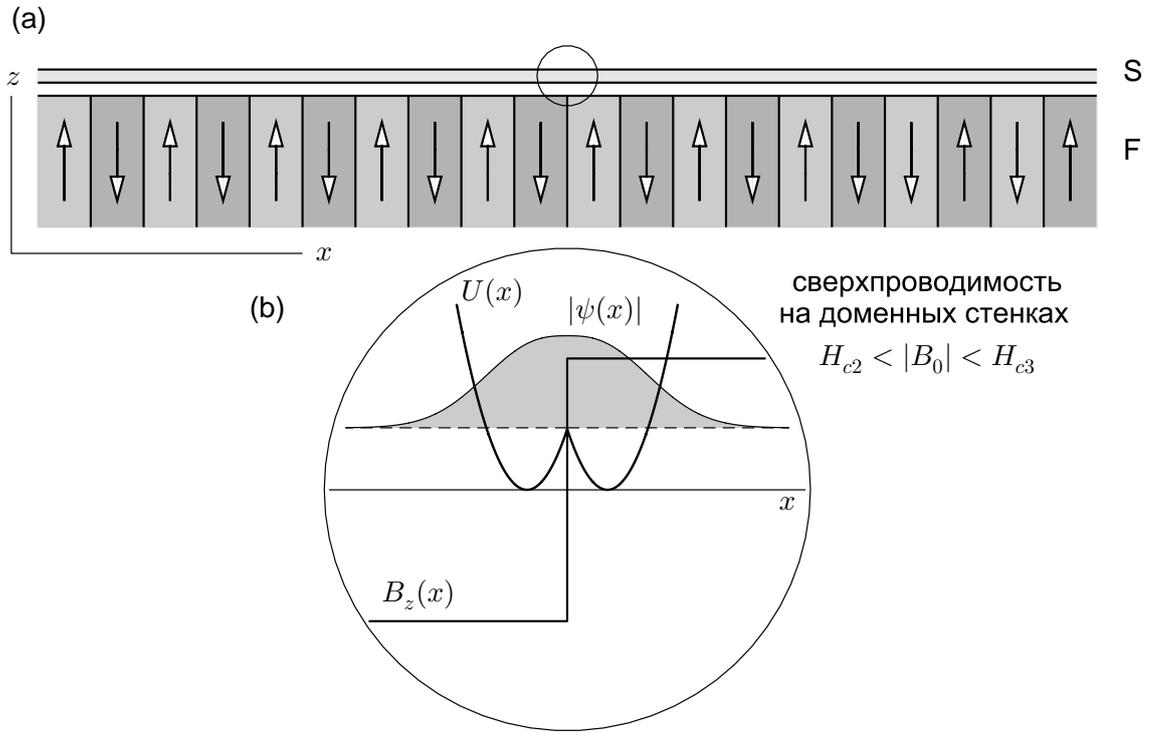


Рис. 8.6. (а) Схематическое представление гибридной структуры, состоящей из тонкой сверхпроводящей плёнки и ферромагнетика с одномерной доменной структурой. (б) При условии $H_{c2} < B_0 < H_{c3}$ в сверхпроводящей плёнке возможно формирование доменной сверхпроводимости вблизи нуля z -компоненты магнитного поля, здесь B_0 есть амплитуда z -компоненты магнитного поля, H_{c2} и H_{c3} есть верхнее критическое поле и критическое поле поверхностной сверхпроводимости при данной температуре. Распределения параметра порядка $\psi(x)$ и эффективной потенциальной энергии $U(x)$ совпадают с распределениями, показанными на рис. 8.3 для состояния 1 (с учётом зеркального отображения относительно плоскости $x = 0$)

Легко видеть, что краевая задача (8.31) не изменяет вида при пространственной инверсии ($x \rightarrow -x$), следовательно, функция $f(x)$ должна быть чётной функцией переменной x . Поскольку собственная функция основного состояния для одномерных задач квантовой механики не может иметь

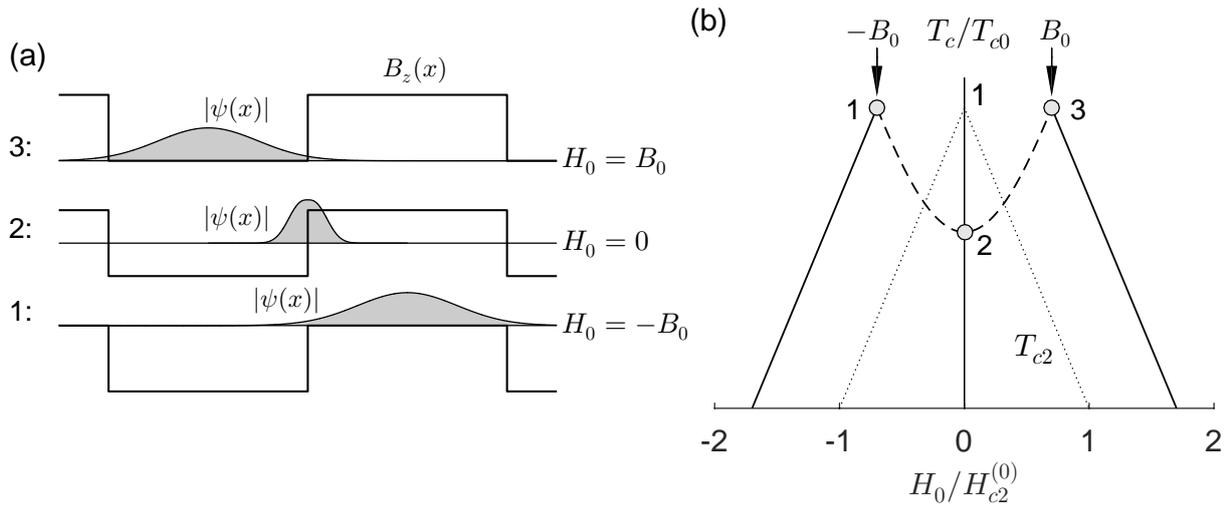


Рис. 8.7. (а) Схематическое представление различных режимов формирования локализованной сверхпроводимости в неоднородном магнитном поле: компенсированной сверхпроводимости над доменами с положительной намагниченностью (состояние 1), доменной сверхпроводимости (состояние 2) и компенсированной сверхпроводимости над доменами с отрицательной намагниченностью (состояние 3); B_0 – амплитуда модуляции z -компоненты магнитного поля и H_0 – внешнее магнитное поле, ориентированное перпендикулярно поверхности. (б) Типичная зависимость сверхпроводящей критической температуры T_c от внешнего магнитного поля H_0 для сверхпроводящей плёнки в поле мелкомасштабной доменной структуры. Пунктирная линия соответствует линии фазового перехода для доменной сверхпроводимости и описывается зависимостью (8.33)

нулей [8.1, §20], производная параметра порядка при $x = 0$ должна обращаться в нуль. Эти соображения позволяют перейти к задаче, определённой для $x \geq 0$

$$-f''(x) + \left(\frac{2\pi}{\Phi_0} B_0 x - k \right)^2 f(x) = \frac{1}{\xi^2} f(x),$$

при условии $\left. \frac{df}{dx} \right|_{x=0} = 0$ и $f(x) \Big|_{x \rightarrow \infty} = 0$. (8.32)

Очевидно, что краевая задача (8.32) совпадает с формулировкой задачи (8.30) о зарождении прикраевой сверхпроводимости в тонких сверхпроводящих плёнках, если вместо внешнего поля H_0 подставить амплитуду z -компоненты «встроенного» магнитного поля B_0 и положить $q = 0$. Следовательно, при наличии пространственно модулированного магнитного поля с нулевым средним сверхпроводимость в тонких плёнках будет возникать вблизи доменных стенок [при условии $H_{c2}(T) < B_0 < H_{c3}(T)$] подобно прикраевой сверхпроводимости в однородном внешнем поле (рис. 8.6b).

При наличии внешнего магнитного поля формальная эквивалентность задач о зарождении прикраевой сверхпроводимости и зарождении локализованной сверхпроводимости в поле доменной стенки нарушается. Тем не менее, можно показать, что при условии $|H_0| \leq B_0$ энергетически выгодным является решение с максимумом параметра порядка вблизи доменной

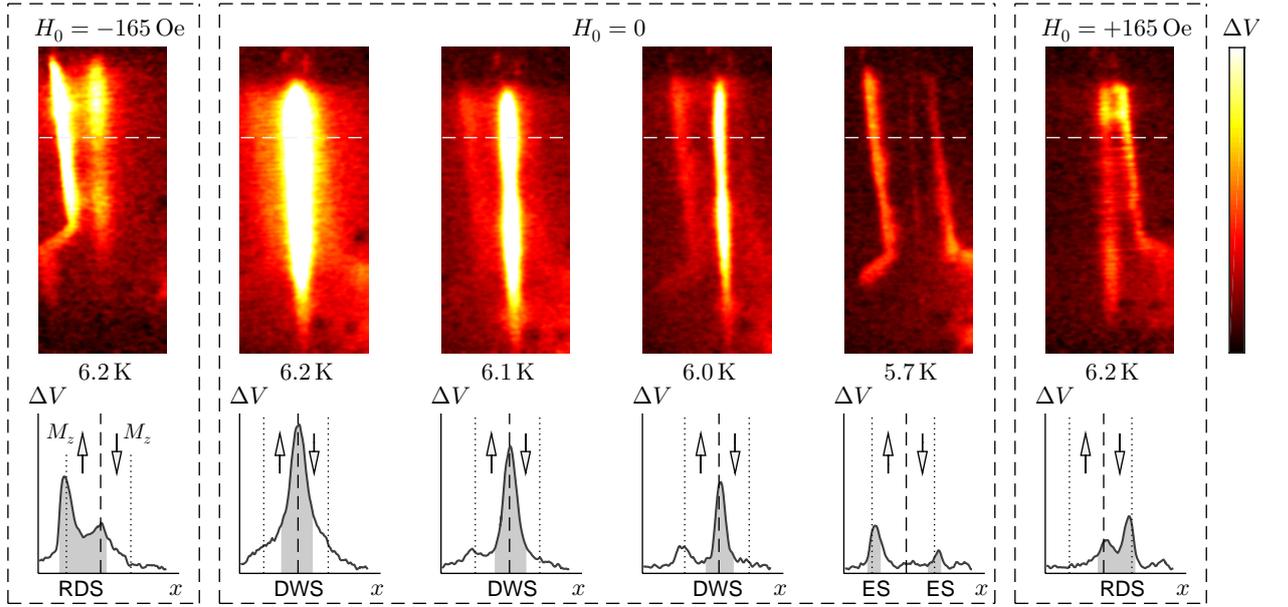


Рис. 8.8. Верхний ряд – индуцированная лазерным лучом разность потенциалов ΔV как функция положения центра пучка (x, y) для микроустройства $\text{Pb}/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ с изолированной доменной стенкой, идущей вдоль медианной линии, при различных T и H_0 (указаны на рисунке). Нижний ряд – сечения зависимости $\Delta V(x, y)$ вдоль пунктирных линий. Поля рассеяния кристалла $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ способны обеспечить формирование доменной сверхпроводимости при $H_0 \simeq 0$, при этом изменение внешнего поля способно вызвать перемещение сверхпроводящей области из левой половины микроустройства при $H_0 = -165 \text{ Э}$ в правую половину (при $H_0 = +165 \text{ Э}$). Используемые обозначения: DWS (domain-wall superconductivity) – доменная сверхпроводимость, RDS (reverse-domain superconductivity) – компенсированная сверхпроводимость над доменами обратной полярности по отношению к внешнему полю, ES (edge superconductivity) – прикраевая сверхпроводимость. Рисунок построен по материалам работы [8.7]

стенки. Типичные зависимости критической температуры T_c от H_0 для ферромагнитных сверхпроводников в режиме доменной сверхпроводимости представлены на рис. 8.7b. В работе [8.6] было получено приближённое выражение для зависимости $T_c(H_0)$ для тонкой сверхпроводящей плёнки в знакопеременном поле вида $B_z(x) = B_0 \text{sgn } x + H_0$ при $|H_0| < B_0$

$$1 - \frac{T_c^{DWS}}{T_{c0}} \simeq \frac{B_0}{H_{c2}^{(0)}} \cdot \left\{ 0.59 - 0.70 \left(\frac{H_0}{B_0} \right)^2 + 0.09 \left(\frac{H_0}{B_0} \right)^4 \right\}. \quad (8.33)$$

Трансформация локализованных состояний при изменении внешнего магнитного поля показана на рис. 8.7а.

Локализованные сверхпроводящие состояния, такие как компенсированная сверхпроводимость над доменами с обратной полярностью (по отношению к внешнему полю), прикраевая и доменная сверхпроводимость, могут быть визуализированы методом сканирующей лазерной микроскопии (см. работы [8.5] и [8.7]). Идея метода состоит в детектировании изменения сопротивления микроустройства, индуцированного локальным нагревом с помощью перемещаемого лазерного луча, в зависимости от положения центра

луча (x, y) . Локальный нагрев сверхпроводящей области может существенно ухудшить её локальные характеристики и привести к существенному перераспределению сверхпроводящего тока и вызвать переключение образца из состояния с меньшим сопротивлением в состояние с большим сопротивлением. Иными словами, получаемая таким методом карта $\Delta V(x, y)$ может указывать на наличие пространственно неоднородных сверхпроводящих состояний (здесь ΔV – индуцированное лучом изменение напряжения на образце). На рис. 8.8 представлены результаты исследования переходов между состояниями доменной сверхпроводимости и компенсированной сверхпроводимости над доменами различной полярности при изменении температуры и приложенного магнитного поля.

Таким образом, мы показали, что доменная сверхпроводимость в гибридных структурах «сверхпроводник – ферромагнетик» является аналогом поверхностной (или прикраевой) сверхпроводимости в сверхпроводящих кристаллах и тонких плёнках. В отличие от наноструктурированных сверхпроводящих систем с фиксированными границами гибридные системы «сверхпроводник – ферромагнетик» позволяют создавать локализованные сверхпроводящие состояния и управлять формой и положением таких каналов, воздействуя на магнитную подсистему [8.4].

8.5 Локализованная сверхпроводимость на плоскостях двойникования

В заключение кратко обсудим вопрос о возможности формирования локализованной сверхпроводимости вблизи дефектов кристаллической структуры. Поскольку длина когерентности для низкотемпературных сверхпроводников ($\xi \sim 10 - 100$ нм) значительно превышает постоянную решётки ($a \sim 0.3$ нм), точечные дефекты не будут оказывать заметного влияния на критическую температуру сверхпроводника. Однако протяжённые дефекты, такие как плоскости двойникования, способны существенно изменить условия для формирования сверхпроводимости.

Можно показать (как теоретически, так и экспериментально), что наличие плоскостей двойникования внутри монокристаллических сверхпроводников приводит к появлению локализованной сверхпроводимости (superconductivity at twin boundaries) при температурах, превышающих критическую температуру сверхпроводящего перехода для однородного массивного кристалла (см. Приложение 1). Подробное изложение модели и особенностей проведения эксперимента можно найти в обзоре [8.8].

Список литературы

- 8.1 Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Курс теоретической физики: Учеб. пособие: Для вузов. В 10 т. Т. III. Квантовая механика (нерелятивистская теория)*. – 6-е изд., испр. – М.: Физматлит, 2004. – 800 с.
- 8.2 Абрикосов А. А. *Основы теории металлов*. – М.: Мир, 1979. – 399 с.
- 8.3 Шмидт В. В. *Введение в физику сверхпроводников*. – М.: МЦНМО, 2000. – 402 с.
- 8.4 Аладышкин А. Ю. *Эффекты размерного квантования и локализованной сверхпроводимости в гибридных металлических наноструктурах*. – Дисс. ... д-ра физ.-мат. наук. – Н. Новгород, 2020.
- 8.5 Werner R., Aladyshkin A. Yu., Nefedov I. M., Putilov A. V., Kemmler M., Bothner D., Loerincz A., Ilin K., Siegel M., Kleiner R., Koelle D. *Edge superconductivity in Nb thin film microbridges revealed by electric transport measurements and visualized by scanning laser microscopy // Superconductor Science and Technology, vol. 26, 095011 (2013)*.
- 8.6 Aladyshkin A. Yu., Buzdin A. I., Fraerman A. A., Mel'nikov A. S., Ryzhov D. A., Sokolov A. V. *Domain-wall superconductivity in hybrid superconductor-ferromagnetic structures // Physical Review B, vol. 68, 184508 (2003)*.
- 8.7 Werner R., Aladyshkin A. Yu., Guénon S., Fritzsche J., Nefedov I. M., Moshchalkov V. V., Kleiner R., Koelle D. *Domain-wall and reverse-domain superconducting states of a Pb thin-film bridge on a ferromagnetic BaFe₁₂O₁₉ single crystal // Physical Review B, vol. 84, 020505(R) (2011)*.
- 8.8 Хлюстикова И. Н., Буздин А. И. *Локализованная сверхпроводимость в двойниковых металлических кристаллах // Успехи физических наук, т. 155, с. 47-88 (1988)*.

Приложение 1

Наличие в монокристаллических сверхпроводниках плоскости двойникования, стимулирующей появление локализованной сверхпроводимости, можно феноменологически описать с помощью дополнительного слагаемого

$$\Delta G = - \iiint \gamma |\Psi(\mathbf{r})|^2 \delta(x) dV \quad (8.34)$$

в функционале свободной энергии (8.6). Здесь параметр $\gamma > 0$ учитывает локальное понижение энергии вблизи плоскости двойникования ($x = 0$) и, тем самым, позволяет описать изменение критической температуры сверхпроводника. Минимизация модифицированного функционала свободной энергии $G + \Delta G$ по $\Psi^*(\mathbf{r})$ приводит к краевой задаче для определения критической температуры в однородном магнитном поле

$$-f''(x) + \left(\frac{2\pi}{\Phi_0} H_0 x - k\right)^2 f(x) - \frac{4m\gamma}{\hbar^2} \delta(x) f(x) = \frac{1}{\xi^2} f(x),$$

при условии $f(x)\Big|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0$. (8.35)

Таким образом, нарушение периодичности кристалла вблизи плоскости двойникования в рассматриваемой модели может быть описано дополнительным потенциалом в виде дельта-функции $\Delta U = -4m\gamma\hbar^{-2} \delta(x)$ (рис. 8.9b).

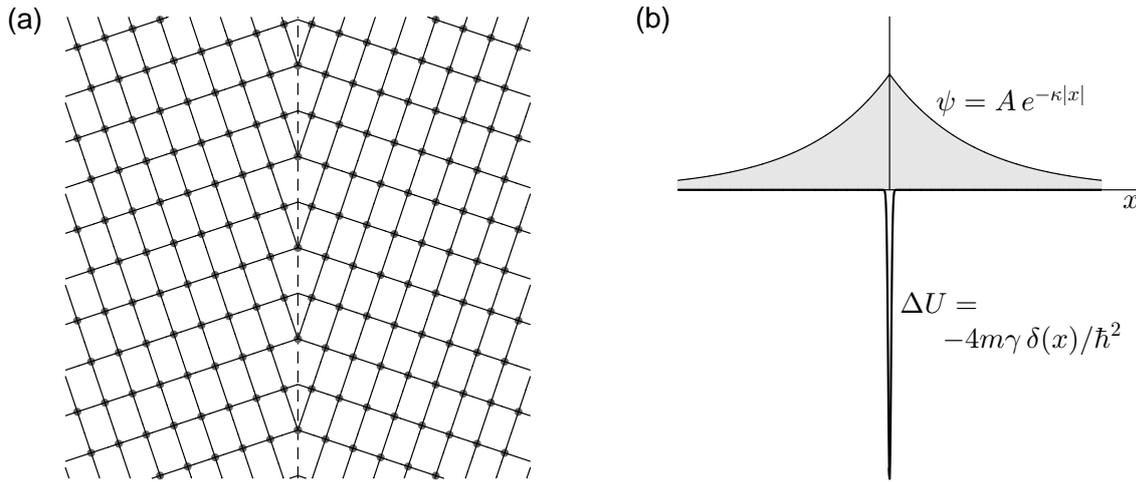


Рис. 8.9. (а) Модель плоскости двойникования для двумерной кристаллической решётки с прямоугольной элементарной ячейкой. (б) Эффективный потенциал $\Delta U(x)$ и волновая функция локализованного состояния $\psi(x)$, соответствующая сверхпроводимости на плоскостях двойникования

Ограничимся простейшим случаем формирования локализованной сверхпроводимости на плоскости двойникования в нулевом внешнем поле ($H_0 = 0$). Легко видеть, что краевая задача (8.35) для $H_0 = 0$ эквивалентна задаче определения функции Грина уравнения

$$f''(x) - k^2 f(x) + \frac{1}{\xi^2} f(x) = -\frac{4m\gamma}{\hbar^2} \delta(x) f(x). \quad (8.36)$$

Очевидно, что решением уравнения (8.36) является функция $f(x) = A e^{-\varkappa|x|}$, где A – неизвестная постоянная, $\varkappa \equiv \sqrt{k^2 - 1/\xi^2}$ (рис. 8.9b). Поскольку скачок производной $f'(x)$ при $x = 0$, с одной стороны, определяется декрементом затухания волновой функции, с другой – правой частью

уравнения (8.36), получаем

$$f'|_{x \rightarrow 0^+} - f'|_{x \rightarrow 0^-} = -2A\kappa = -\frac{4mA\gamma}{\hbar^2}, \quad (8.37)$$

откуда следует $\kappa = 2m\gamma/\hbar^2$ или

$$\frac{1}{\xi_0^2} \left(1 - \frac{T_c}{T_{c0}}\right) = k^2 - \left(\frac{2m\gamma}{\hbar^2}\right)^2. \quad (8.38)$$

Поскольку наибольшей критической температуре соответствует состояние с $k = 0$, получаем связь критической температуры и параметра γ

$$\frac{T_c}{T_{c0}} = 1 + \xi_0^2 \left(\frac{2m\gamma}{\hbar^2}\right)^2. \quad (8.39)$$

Таким образом, критическая температура локализованного решения в нулевом магнитном поле может превышать критическую температуру объёмной сверхпроводимости. Можно показать [8.8], что такое же соотношение сохраняется при наличии внешнего магнитного поля.

Глава 3

Равновесные свойства поверхности и рост кристаллов

Лекция 9. Равновесная форма кристаллов и структура поверхности

Равновесная форма кристаллов: теорема Вульфа. Смачивание и краевого угол Юнга. Режимы роста тонких плёнок. Фазовый переход поверхности в шероховатое состояние при конечной температуре. Механизмы релаксации поверхности к равновесной форме.

9.1 Равновесная форма кристаллов: теорема Вульфа

Хорошо известно, что кристаллы, выращенные в равновесных или почти равновесных условиях, имеют форму правильных многогранников. В этой лекции мы обсудим причины возникновения равновесной огранки кристаллов и механизмы релаксации поверхности к равновесной форме.

«Движущей» силой процесса установления равновесной формы является стремление системы к минимизации полной свободной энергии, включая поверхностную энергию кристалла. Избыточная поверхностная энергия (или поверхностное натяжение) обусловлена разорванными химическими связями для приповерхностных атомов (рис. 9.1). Поверхностное натяжение для монокристаллических поверхностей зависит от ориентации плотноупакованных участков поверхности (также называемых как террасы или фасетки) относительно кристаллографических осей [9.1, §154]. На рис. 9.1 представлен фрагмент двумерной решётки. Легко видеть, что каждый атом, расположенный на гранях типа $\{10\}$ обладает одной разорванной связью в отличие от приповерхностных атомов на гранях типа $\{11\}$ с двумя разорванными связями, поэтому островок на рис. 9.1b должен обладать бóльшей энергией по сравнению с островком на рис. 9.1a. Конеч-

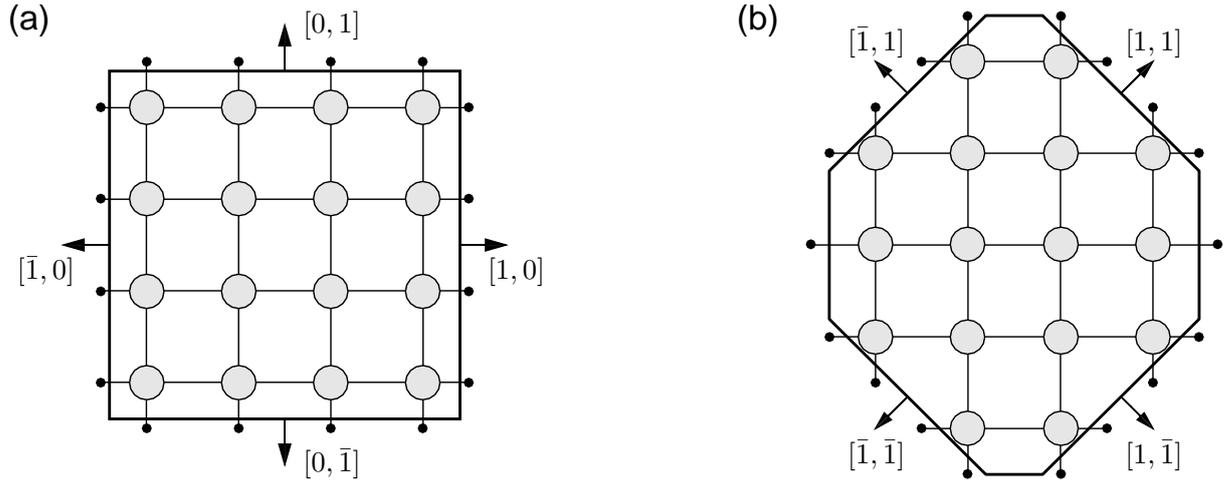


Рис. 9.1. Кристаллическая структура и форма двух гипотетических двумерных островков одинаковой площади с одинаковым числом атомов: (а) для островка квадратной формы с гранями типа $\{10\}$ имеется 16 оборванных химических связей, обозначенных чёрными точками; (б) для островка в виде усеченного квадрата для гранями типа $\{11\}$ имеется 18 оборванных химических связей, поэтому такой островок должен обладать большей энергией, чем островок на рисунке (а). Кристаллографические индексы направлений указаны в квадратных скобках

но, говорить о разорванных связях в случае когезии металлического типа нужно с известной осторожностью, хотя и в этом случае представление об эффективном поверхностном натяжении полезно.

Рассмотрим задачу о равновесной форме кристалла [9.1, §155]. Пусть равновесная поверхность кристалла задана уравнением $z = z(x, y)$. Будем считать, что поверхностное натяжение σ для каждой плотноупакованной грани кристалла известным образом зависит от индексов Миллера для семейства атомных плоскостей, которые также определяют компоненты вектора локальной нормали \mathbf{n} . Запишем выражение для единичного вектора внешней нормали \mathbf{n} в следующем виде

$$\mathbf{n} = -\frac{p}{\sqrt{1+p^2+q^2}}\mathbf{e}_x - \frac{q}{\sqrt{1+p^2+q^2}}\mathbf{e}_y + \frac{1}{\sqrt{1+p^2+q^2}}\mathbf{e}_z, \quad (9.1)$$

где мы ввели вспомогательные обозначения для частных производных $p \equiv \partial z/\partial x$ и $q \equiv \partial z/\partial y$ (например, [9.2, гл. III] и [9.3, гл. 5]). Равновесная форма поверхности кристалла определяется минимумом поверхностной энергии

$$E_s = \iint \sigma(\mathbf{n}) dS \quad (9.2)$$

при дополнительном условии постоянства объёма кристалла

$$V = \iint z(x, y) dx dy = \text{const}. \quad (9.3)$$

Принимая во внимание, что $\sigma(\mathbf{n}) = \sigma(p, q)$ и элемент криволинейной поверхности равен

$$dS = \sqrt{1 + p^2 + q^2} dx dy \quad (9.4)$$

(см., например, [9.2, гл. III] и [9.3, гл. 5]), мы приходим к задаче об определении безусловного экстремума для эффективного функционала

$$I = \iint \mathcal{F}(p, q) dx dy - 2\lambda \int z dx dy, \quad (9.5)$$

где λ – неопределённый множитель Лагранжа, имеющий размерность объёмной плотности энергии, и

$$\mathcal{F}(p, q) \equiv \sigma(p, q) \sqrt{1 + p^2 + q^2} \quad (9.6)$$

есть вспомогательная неизвестная функция.

Вычислим вариационную производную¹ для функционала (9.5)

$$\frac{\delta I}{\delta z} = -2\lambda - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial p} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial q} \right). \quad (9.7)$$

¹ Предположим, что для некоторой поверхности $z_0(x, y)$ частные производные равны p_0 и q_0 . Если поверхность немного изменилась ($z(x, y) = z_0(x, y) + \delta z(x, y)$), тогда изменения частных производных будут равны

$$p = \frac{\partial z}{\partial x} = p_0 + \frac{\partial}{\partial x} \delta z \quad \text{и} \quad q = \frac{\partial z}{\partial y} = q_0 + \frac{\partial}{\partial y} \delta z.$$

Вследствие изменения аргументов подынтегральная функция $\mathcal{F}(p, q)$ также изменится на величину

$$\delta \mathcal{F} = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial p} \delta p + \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial q} \delta q = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial p} \frac{\partial}{\partial x} \delta z + \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial q} \frac{\partial}{\partial y} \delta z.$$

Вычислим приращение функционала (9.5) при небольшом изменении формы поверхности, считая, что на границе кристалла $\delta z = 0$

$$\begin{aligned} \delta I &= \iint \delta \mathcal{F} dx dy - 2\lambda \iint \delta z dx dy = \\ &= \iint \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial p} \frac{\partial}{\partial x} \delta z + \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial q} \frac{\partial}{\partial y} \delta z \right) dx dy - 2\lambda \iint \delta z dx dy. \end{aligned}$$

После интегрирования по частям первого слагаемого получаем

$$\begin{aligned} \delta I &= - \iint \delta z \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial p} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial q} \right) dx dy - 2\lambda \iint \delta z dx dy = \\ &= \iint \delta z \left(-2\lambda - \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial p} - \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial q} \right) dx dy. \end{aligned}$$

По определению вариационной производной $\delta I / \delta z$ называется линейная по δz часть полученного подынтегрального выражения, что приводит нас к соотношению (9.7).

Для поверхности, соответствующей экстремуму функционала, вариационная производная $\delta I/\delta z$ должна быть равна нулю, что приводит нас к дифференциальному уравнению первого порядка в частных производных

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial p} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial q} \right) + 2\lambda = 0. \quad (9.8)$$

Легко убедиться прямой подстановкой², что функция

$$\mathcal{F}(p, q) = -\lambda \cdot (px + qy - z)$$

является решением уравнения (9.8). Принимая во внимание определение (9.6), заключаем, что для кристалла оптимальной формы с минимальной поверхностной энергией и заданным объёмом должно выполняться соотношение

$$\sigma(p, q) = -\lambda \cdot \frac{(-px - qy + z)}{\sqrt{1 + p^2 + q^2}} = \lambda (\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}), \quad (9.9)$$

где \mathbf{n} – единичный вектор внешней нормали к поверхности [см. формулу (9.1)] и $\mathbf{r} = x \mathbf{e}_x + y \mathbf{e}_y + z \mathbf{e}_z$ – радиус-вектор, идущий из условного центра кристалла к точкам на его поверхности. Соотношение (9.9) представляет собой математическую формулировку теоремы Вульфа, которая говорит о том, что кристалл должен быть ограничен системой плоскостей, расстояние до которых от центра кристалла пропорционально поверхностному натяжению соответствующей атомной плоскости.

Начнём обсуждение со случая изотропного коэффициента поверхностного натяжения: $\sigma(p, q) = \sigma_0$, тогда теорема Вульфа может быть записана в виде $\sigma_0 = \lambda |\mathbf{n}| |r| \cos$ или

$$h \equiv |r| \cos \theta = \frac{\sigma_0}{\lambda}, \quad (9.10)$$

где θ – угол между векторами \mathbf{n} и \mathbf{r} , h – расстояние от условного центра кристалла до плоскости (см. рис. 9.2а). Из уравнения (9.10) следует, что расстояние от центра кристалла до произвольной плоскости, ограничивающей кристалл, будет постоянным и равным σ_0/λ . Следовательно, сферическая поверхность с постоянным радиусом кривизны и является поверхностью с минимальной поверхностной энергией.

²В самом деле,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial}{\partial p} (-\lambda) \cdot (px + qy - z) \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial}{\partial q} (-\lambda) \cdot (px + qy - z) \right) + 2\lambda = \\ \frac{\partial}{\partial x} (-\lambda) x + \frac{\partial}{\partial y} (-\lambda) y + 2\lambda = -\lambda - \lambda + 2\lambda = 0, \end{aligned}$$

что и требовалось доказать.

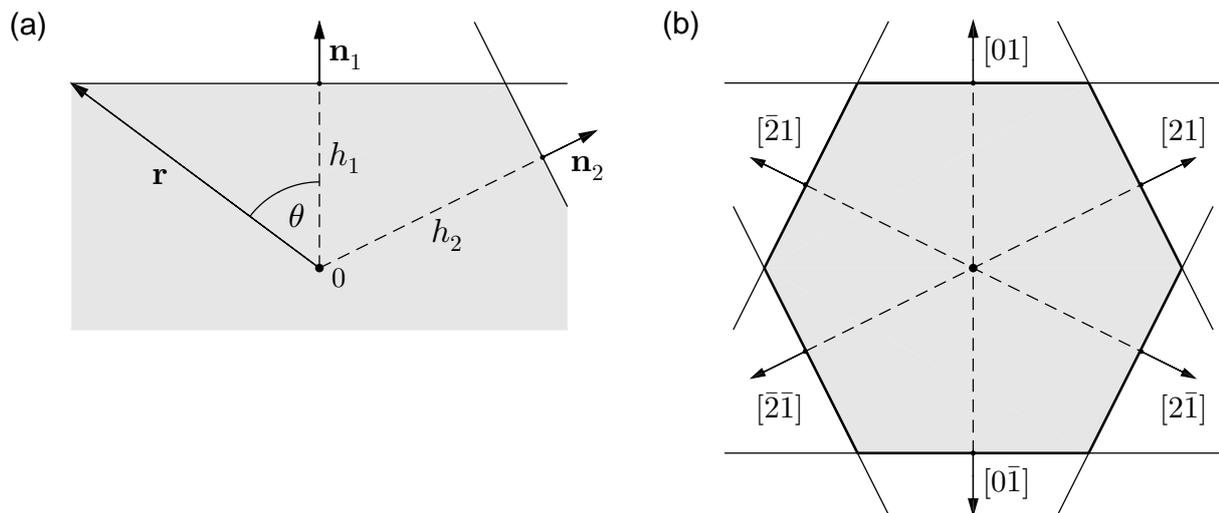


Рис. 9.2. (а) Элементы построения для определения равновесной формы кристалла согласно теореме Вульфа. (б) Пример построения Вульфа для определения равновесной формы двумерного островка на подложке с гексагональной решёткой

Перейдем к обсуждению равновесной формы кристаллов с учётом анизотропии поверхностного натяжения. Выберем некоторую грань с вектором нормали \mathbf{n}_1 , для которой поверхностное натяжение равно σ_1 , тогда согласно (9.9) получаем расстояние от начала координат до некоторой атомной плоскости выбранного семейства плоскостей $h_1 = \sigma_1/\lambda$, где θ – угол между радиусом-вектором и вектором нормали \mathbf{n}_1 (рис. 9.2а). Если выбрать другое семейство плоскостей с вектором нормали \mathbf{n}_2 и поверхностным натяжением σ_2 и повторить рассуждения, то можно получить расстояние от начала координат до некоторой атомной плоскости выбранного семейства плоскостей $h_2 = \sigma_2/\lambda$. После перебора всех возможных направлений и определения всех секущих плоскостей, можно определить часть пространства, которая лежит к началу координат ближе, чем любая из ограничивающих плоскостей³. Полученная область соответствует равновесной форме кристалла с минимальной поверхностной энергией. Построение Вульфа для двумерного островка с гексагональной решёткой показано на рис. 9.2б. Легко видеть, что граница островка должна иметь вид правильного шестиугольника. Можно сказать, что равновесная форма кристалла является макроскопическим проявлением симметрии его кристаллической элементарной ячейки. При повышении температуры характерные изломы на границе двумерных островков будут сглаживаться, в результате чего островки будут все больше напоминать диски (например, [9.7]).

³ Построение Вульфа напоминает построение элементарной ячейки Вигнера – Зейтца или первой зоны Бриллюэна в физике твёрдого тела.

9.2 Смачивание и краевой угол Юнга

Отметим, что теорема Вульфа несправедлива для неоднородных (иначе говоря, гетерогенных) систем. Классическим примером является задача о равновесной форме капли на поверхности подложки (рис. 9.3). Будем различать поверхностное натяжение на границе «капля-газ» σ_{13} , «подложка-газ» σ_{23} и поверхностную энергию границы «капля-подложка» σ_{12} . Как и в задаче об определении равновесной формы кристалла, мы должны определить изменение свободной энергии системы при образовании капли.

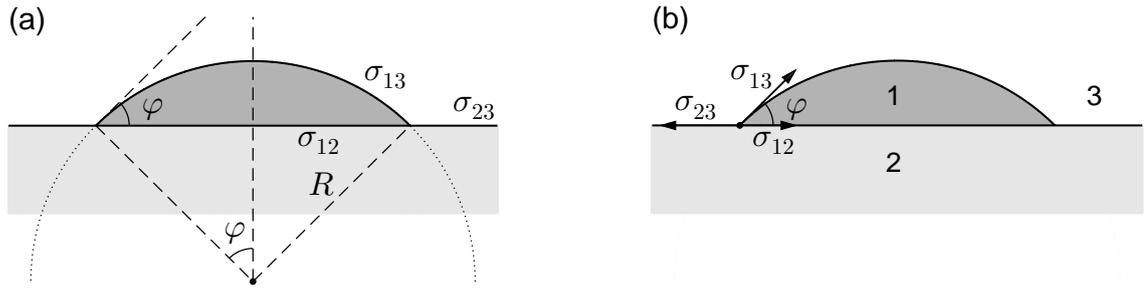


Рис. 9.3. (а) Представление свободной поверхности капли на плоской поверхности как шарового сегмента, где R – радиус кривизны и φ – краевой угол. (б) Баланс сил поверхностного натяжения, действующих вдоль поверхностей раздела, который даёт формулу Юнга (9.14)

Будем предполагать, что капля имеет форму шарового сегмента радиуса R с углом при основании φ (рис. 9.3а). В этом случае эффективную свободную энергию для капли заданного объёма можно записать в виде

$$F = \sigma_{13} S + (\sigma_{12} - \sigma_{23}) S_0 - \lambda V, \quad (9.11)$$

где λ – неопределённый множитель Лагранжа,

$$S = 2\pi R^2 (1 - \cos \varphi) \quad \text{и} \quad S_0 = \pi R^2 \sin^2 \varphi$$

есть площади поверхности шарового сегмента и его основания, соответственно;

$$V = \frac{\pi R^3}{3} \left(2(1 - \cos \varphi) - \sin^2 \varphi \cos \varphi \right)$$

есть объём шарового сегмента. Определяя минимум энергии F по независимым переменным R и φ , получаем систему нелинейных уравнений

$$4\sigma_{13}(1 - \cos \varphi) + 2(\sigma_{12} - \sigma_{23}) \sin^2 \varphi - \lambda R \left(2(1 - \cos \varphi) - \sin^2 \varphi \cos \varphi \right) = 0, \quad (9.12a)$$

$$2\sigma_{13} \sin \varphi + 2(\sigma_{12} - \sigma_{23}) \sin \varphi \cos \varphi - \lambda R \sin^2 \varphi \sin \varphi = 0. \quad (9.12b)$$

Очевидно, что система уравнений (9.12) имеет тривиальное решение

$$\sin \varphi = 0 \quad (9.13)$$

независимо от параметров задачи. Такое решение соответствует идеальному смачиванию и формированию ультратонкой плёнки, растекающейся по всей поверхности подложки подобно капле масла или бензина на поверхности воды.

Предполагая $\sin \varphi \neq 0$ и исключая из уравнений (9.12) слагаемые, содержащие λ , получаем уравнение для определения краевого угла (или угла смачивания) φ

$$4\sigma_{13}(1 - \cos \varphi) + 2(\sigma_{12} - \sigma_{23}) \sin^2 \varphi - \left(2\sigma_{13} + 2(\sigma_{12} - \sigma_{23}) \cos \varphi\right) \left(\frac{2(1 - \cos \varphi)}{\sin^2 \varphi} - \cos \varphi\right) = 0.$$

С помощью подстановки легко убедиться, что решением этого уравнения является

$$\cos \varphi = \frac{\sigma_{23} - \sigma_{12}}{\sigma_{13}}. \quad (9.14)$$

Соотношение (9.14) известно как формула Юнга (Т. Young).

Можно предложить простую механическую интерпретацию формулы Юнга [9.4–9.6]. Как известно из курса общей физики, коэффициент поверхностного натяжения пропорционален силе, которая действует на любой контур, ограничивающий поверхность, по касательной к поверхности. Записывая баланс сил поверхностного натяжения, действующих на точку соприкосновения трех фаз вдоль поверхности (рис. 9.3b), получаем

$$\sigma_{13} \cdot \cos \varphi + \sigma_{12} - \sigma_{23} = 0. \quad (9.15)$$

Очевидно, что соотношение (9.15) эквивалентно (9.14).

9.3 Режимы роста тонких плёнок

Следуя монографиям [9.4–9.6], обсудим основные режимы роста плёнок, основываясь на формулах для краевого угла (9.13) и (9.14).

В случае $\sigma_{23} - \sigma_{12} < \sigma_{13}$ условие (9.14) может быть реализовано за счёт правильного выбора краевого угла φ . В этом случае реализуется островковый механизм роста, также именуемый механизмом Фольмера – Вебера (Vollmer – Weber), который является полным аналогом процесса образования капель жидкости на поверхности для системы «твёрдое тело – жидкость – пар» (рис. 9.4а). Атомы осаждаемого вещества в данном случае

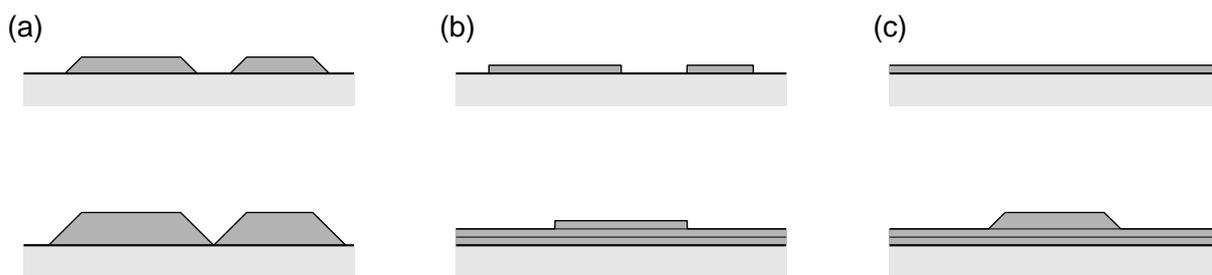


Рис. 9.4. Схематическое представление последовательных стадий для трёх основных механизмов роста гомо- и гетероэпитаксиальных структур: (а) островковый рост Фольмера – Вебера, (b) послойный рост Франка – Ван дер Мерве, (c) послойно-островковый рост Странского – Крастанова. Рисунок адаптирован из монографии 9.4

связаны друг с другом сильнее, чем с подложкой. В островковом механизме роста островки с самого начала растут в трёх измерениях, превращаясь в большие трёхмерные островки и, после заполнения промежутков между ними, образуют сплошную шероховатую плёнку (см. Лекцию 11).

В противоположном случае $\sigma_{23} - \sigma_{12} > \sigma_{13}$ равенство (9.14) не может быть удовлетворено ни для какого значения краевого угла, поэтому следует рассматривать второе тривиальное решение $\varphi = 0$, соответствующее режиму идеального смачивания. Здесь возможны два сценария роста.

Во-первых, плёнка адсорбата может все время расти послойно, покрывая полностью поверхность кристалла, что позволяет исключить условие механического равновесия (9.15) на поверхности из анализа. В этом случае атомы осаждаемого вещества связаны с подложкой сильнее, чем друг с другом. При послойном росте островки растут в двух измерениях и их слияние приводит к образованию двумерных тонких плёнок моноатомной толщины⁴. Если новые двумерные островки возникают только на полностью сформированном атомарно гладком предыдущем слое, то говорят о чисто послойном росте, или о росте по механизму Франка – Ван дер Мерве (Frank – van der Merve). Если островки могут образовываться на частично заполненном предыдущем слое, то говорят о полислоном росте (рис. 9.4b). Обычно чисто послойный рост наблюдается при высоких температурах при развитой поверхностной диффузии, полислоный рост – при низких температурах поверхности и подавленной поверхностной диффузии.

Во-вторых, в ряде случаев может реализоваться промежуточный механизм роста, или механизм Странского – Крастанова (Stranski – Krastanov). В этом случае несколько первых монослоёв растут послойно, а затем происходит смена механизма роста на островковый (рис. 9.4c). Причина смены механизма роста всегда связана с изменением поверхностного натяжения

⁴ Отметим, что при гомоэпитаксиальном росте $\alpha_{12} = 0$ и $\alpha_{13} \simeq \alpha_{23}$, поэтому $\cos \varphi = 1$ и $\varphi = 0$; следовательно, гомоэпитаксиальные плёнки должны расти послойно.

после формирования смачивающего слоя. Одним из важнейших примеров роста по механизму Странского – Крастанова являются гетероэпитаксиальные системы с рассогласованием по параметру решётки. В рассогласованных системах смена механизма роста объясняется более эффективной релаксацией упругих напряжений в трёхмерных островках. В результате, при достижении некоторой критической толщины смачивающего слоя, трёхмерный рост становится более энергетически выгодным, чем послойный (см. Лекцию 10).

9.4 Фазовый переход поверхности в шероховатое состояние при конечной температуре

Рассмотрим влияние температуры на микроскопическую структуру равновесной поверхности кристалла и покажем, что при повышении температуры плотноупакованная грань кристалла может перейти в шероховатое состояние. Строгое математическое описание перехода поверхности в шероховатое состояние представляет собой довольно сложную задачу и выходит за рамки этих лекций (см., например, [9.8]), поэтому мы ограничимся рассмотрением простой модели, передающей суть явления.

Предположим, что на поверхности кристалла находится слой мономолекулярной толщины из N_1 адсорбированных атомов (адатомов), при этом число доступных для размещения мест равно N ; следовательно, степень заполнения (или покрытие) $\theta \equiv N_1/N$ может изменяться от нуля до единицы. В рамках этой модели значения $\theta = 0$ и 1 соответствуют идеально гладкой поверхности, а $\theta = 1/2$ – наиболее⁵ шероховатой.

Как известно из курса термодинамики, равновесному состоянию системы при конечной температуре T соответствует минимум свободной энергии $F \equiv U - TS$, где U – внутренняя энергия системы и S – энтропия. Оценим внутреннюю энергию поверхности кристалла, которая должна быть пропорциональна числу оборванных связей

$$U \simeq \varepsilon_0 N_1 Z (1 - \theta) \simeq \varepsilon_0 N Z \theta (1 - \theta), \quad (9.16)$$

где ε_0 – энергия одной оборванной связи, Z – разность координационных чисел для атома внутри плотноупакованной грани и для атома на поверхности, фактор $1 - \theta$ определяет вероятность найти разорванную связь на поверхности кристалла рядом с данным дефектом упаковки.

Перейдем к оценке энтропии системы по формуле Больцмана

$$S = k_B \ln W, \quad (9.17)$$

⁵ Реальный переход поверхности в шероховатое состояние вследствие разрыва химических связей будет захватывать несколько приповерхностных слоёв, что и создает проблемы для теоретического описания такого процесса. Для простоты мы будем считать, что частично заполненным являются только два верхних слоя.

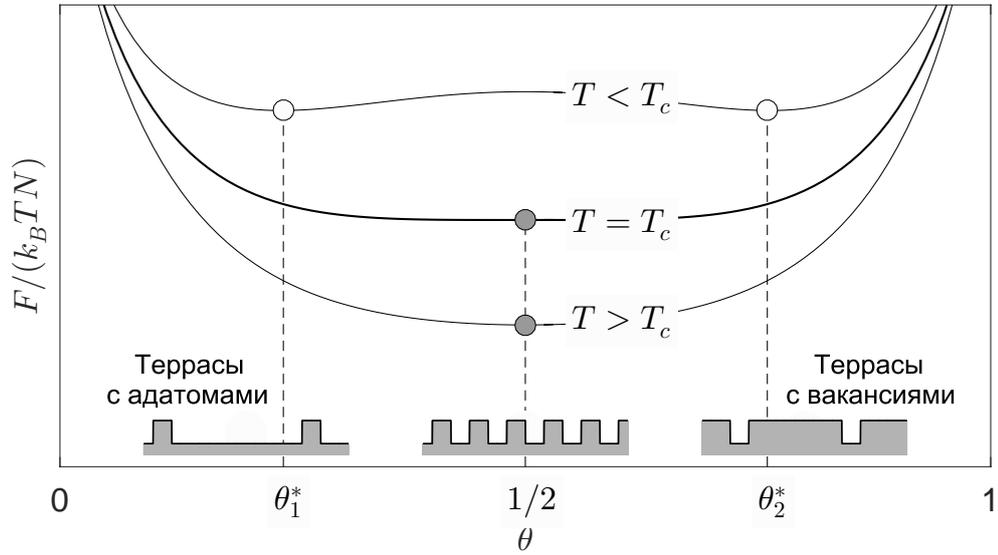


Рис. 9.5. Зависимость нормированной свободной энергии, описываемой уравнением (9.23), от покрытия θ и температуры, а также схематическое представление равновесной структуры поверхности

где k_B – постоянная Больцмана и

$$W = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} \quad (9.18)$$

есть число способов размещения N_1 частиц по N ячейкам. Далее мы будем предполагать, что в каждом узле может разместиться не более одного атома. Подставляя выражение (9.18) в формулу (9.17), получаем⁶

$$S \simeq k_B N \left\{ \ln N - \frac{N_1}{N} \ln N_1 - \left(1 - \frac{N_1}{N}\right) \ln (N - N_1) \right\}. \quad (9.19)$$

Это выражение можно привести к виду

$$\begin{aligned} S &= k_B N \left\{ \ln N - \theta \ln \theta - \theta \ln N - (1 - \theta) \ln (1 - \theta) - (1 - \theta) \ln N \right\} = \\ &= -k_B N \left\{ \theta \ln \theta + (1 - \theta) \ln (1 - \theta) \right\}. \end{aligned} \quad (9.20)$$

Легко видеть, что энтропия для полностью упорядоченных состояний $\theta = 0$ и $\theta = 1$ минимальна и достигает максимума при $\theta = 1/2$. Подчеркнём, что увеличение энтропии для шероховатого состояния компенсирует увеличение внутренней энергии из-за разрыва связей, что делает переход в неупорядоченное состояние при конечной температуре энергетически выгодным.

Объединяя соотношения (9.16) и (9.19), получаем выражение для нормированной свободной энергии

$$F' \equiv \frac{F}{k_B T N} = \eta \theta (1 - \theta) + \theta \ln \theta + (1 - \theta) \ln (1 - \theta), \quad (9.21)$$

⁶ Напоминаем формулу Стирлинга $\ln N! \simeq N \ln N$, которая используется для упрощения выражения (9.19).

где $\eta \equiv Z\varepsilon_0/(k_B T)$ – параметр, равный отношению эффективной энергии связи к средней тепловой энергии. Приравнявая нулю производную $dF'/d\theta$, находим, что покрытия, соответствующие экстремумам свободной энергии, являются решениями уравнения

$$\eta(1 - 2\theta^*) + \ln\left(\frac{\theta^*}{1 - \theta^*}\right) = 0. \quad (9.22)$$

Легко показать, что один экстремум зависимости F от θ всегда находится при $\theta^* = 1/2$ и в зависимости от параметра η является либо локальным минимумом (при $\eta > 2$), либо локальным максимумом (при $\eta < 2$) (рис. 9.5). Кроме этого при условии $\eta > 2$ появляются два минимума при θ_1^* и $\theta_2^* = 1 - \theta_1^*$, расположенных симметрично относительно точки $\theta = 1/2$. Эти решения соответствуют состояниям с почти гладкой поверхностью с малыми и большими значениями покрытия.

В нашей модели малые значения параметра η соответствуют малым энергиям связи и/или высоким температурам; большие значения η – большим энергиям связи и/или низким температурам. Иными словами, при повышении температуры должен происходить переход поверхности из почти упорядоченного состояния в неупорядоченное состояние с развитой шероховатостью. Используя критическое значение параметра нормированной энергии связи $\eta_c = 2$, определим критическую температуру перехода

$$T_c \equiv \frac{Z\varepsilon_0}{k_B \eta_c} = \frac{Z\varepsilon_0}{2k_B}$$

и перепишем выражение для нормированной свободной энергии (9.23) в виде

$$F' = \frac{2T_c}{T} \cdot \theta(1 - \theta) + \theta \ln \theta + (1 - \theta) \ln(1 - \theta). \quad (9.23)$$

Типичные зависимости свободной энергии от покрытия и температуры показаны на рис. 9.5. Для реальных твёрдых тел значение критической температуры перехода в шероховатое состояние лежит, как правило, вблизи температуры плавления.

Зависимость равновесного покрытия, соответствующего минимуму свободной энергии, от температуры показана на рис. 9.6.

В пределе высоких температур, близких к критической температуре ($T \rightarrow T_c$), можно рассмотреть два симметричных решения $\theta_1^* = 1/2 - \varepsilon$ и $\theta_2^* = 1/2 + \varepsilon$, где $\varepsilon \rightarrow 0$. Раскладывая логарифмическую функцию в соотношении (9.22) в ряд Тейлора по параметру ε , получаем

$$\ln\left(\frac{\theta_1^*}{1 - \theta_1^*}\right) = \ln\left(\frac{1 - 2\varepsilon}{1 + 2\varepsilon}\right) = \ln(1 - 2\varepsilon) - \ln(1 + 2\varepsilon) \simeq -4\varepsilon - \frac{16}{3}\varepsilon^3.$$

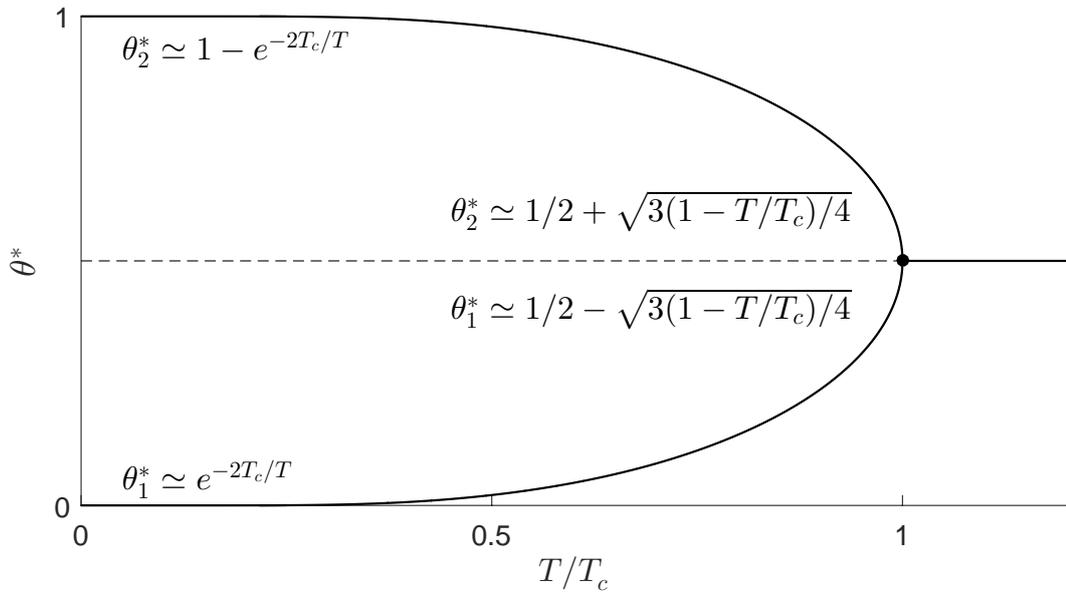


Рис. 9.6. Зависимость равновесных значений покрытия от температуры согласно соотношению (9.22), где $\eta = 2T_c/T$

Подставляя это разложение в уравнение (9.22), получаем квадратное уравнение относительно ε

$$4 \left(1 - \frac{T_c}{T}\right) + \frac{16}{3} \varepsilon^2 = 0,$$

откуда следует

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{3}{4} \left(\frac{T_c}{T} - 1\right)} \quad \text{и} \quad \theta_{1,2}^* \simeq \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{3}{4} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)}.$$

В пределе низких температур ($T \ll T_c$) следует ожидать, что $\theta_1^* \rightarrow 0$ и $\theta_2^* \rightarrow 1$. В этом случае уравнение (9.22) может быть записано как $2T_c/T + \ln \theta_1^* = 0$, решением которого является

$$\theta_1^* = e^{-2T_c/T} = \exp\left(-\frac{Z\varepsilon_0}{k_B T}\right) \quad \text{и} \quad \theta_2^* = 1 - \exp\left(-\frac{Z\varepsilon_0}{k_B T}\right).$$

Эти оценки показывают, что на поверхности кристалла при низкой, но конечной температуре всегда существуют дефекты (адатомы или вакансии) даже при идеальных условиях проведения эксперимента и подготовки образцов.

9.5 Механизмы релаксации поверхности к равновесной форме

Рассмотрим процесс релаксации поверхности к равновесной форме. Предположим, что поверхность кристалла, которая в состоянии равновесия при низких температурах должна быть атомарно гладкой, в результате внешних воздействий (неоднородностей температуры и/или потока

осаждаемого вещества) перешла в состояние с крупномасштабными шероховатостями (рис. 9.7).

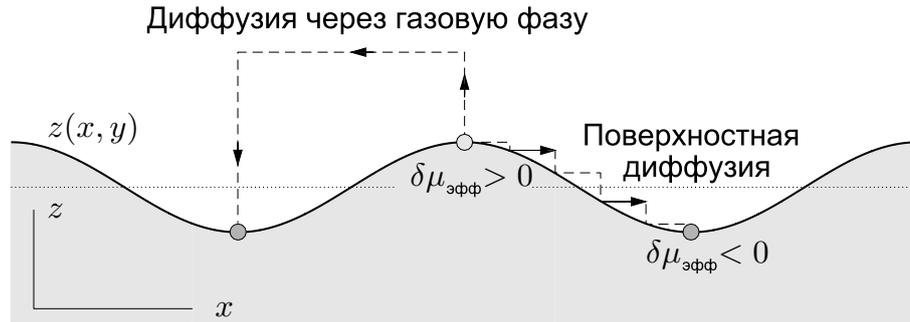


Рис. 9.7. Схематическое представление процессов релаксации поверхности к равновесной форме

Пусть функция $z = z(x, y)$ описывает форму границы раздела «твёрдое тело – газ». Часть свободной энергии, которая зависит от формы поверхности, может быть записана в виде

$$F = \frac{(\mu_{\text{ТВ}} - \mu_{\text{Г}})}{\Omega_0} \int z(x, y) dx dy + \sigma \int \sqrt{1 + (\nabla z)^2} dx dy. \quad (9.24)$$

Первое слагаемое в выражении (9.24) описывает изменение энергии, вызванное изменением объёма кристалла V_s из-за перехода части вещества из газовой фазы с химическим потенциалом $\mu_{\text{Г}}$ в твёрдотельную фазу с химическим потенциалом $\mu_{\text{ТВ}}$; здесь Ω_0 – объём одного атома в твёрдой фазе и V_s/Ω_0 – число атомов в твёрдом теле. Второе слагаемое в выражении (9.24) описывает изменение энергии, связанное с изменением площади поверхности раздела [сравните с соотношением (9.4)], при этом поверхностное натяжение σ для простоты будем считать независимым от координат. Эффективный химический потенциал для деформированной поверхности можно определить через вариационную производную свободной энергии⁷

$$\mu_{\text{эфф}} \equiv \Omega_0 \frac{\delta F}{\delta z} = (\mu_{\text{ТВ}} - \mu_{\text{Г}}) - \sigma \Omega_0 \frac{\Delta z}{(1 + (\nabla z)^2)^{3/2}}, \quad (9.25)$$

где Δ – оператор Лапласа и $K = -\Delta z / (1 + (\nabla z)^2)^{3/2}$ – локальная кривизна поверхности. Таким образом, для деформированной поверхности возникает поправка к химическому потенциалу кристалла, связанная с поверх-

⁷ Химический потенциал системы с переменным числом частиц N можно определить как частную производную свободной энергии по числу частиц: $\mu = (\partial F / \partial N)_{T,V}$. Поскольку изменение числа частиц пропорционально изменению объёма твёрдого тела, то разность химических потенциалов для системы с плоской поверхностью можно определить как вариационную производную $\mu_{\text{ТВ}} - \mu_{\text{Г}} = \Omega_0 \delta F / \delta z$. Выражение (9.25) можно рассматривать как обобщение этого соотношения на случай неплоской поверхности.

ностным натяжением и пропорциональная локальной кривизне поверхности [9.9]

$$\delta\mu_{\text{эфф}} \equiv -\sigma \Omega_0 \frac{\Delta z}{(1 + (\nabla z)^2)^{3/2}}, \quad (9.26)$$

Очевидно, что для «впадин» $\Delta z > 0$ и поэтому поправка к химическому потенциалу отрицательна; наоборот, для «выпуклостей» $\Delta z < 0$ и поправка положительна. Такое различие может быть интерпретировано как следствие различного числа разорванных связей в разных участках поверхности с положительной и отрицательной кривизной. Очевидно, что переход атомов из областей вблизи локальных максимумов $z(x, y)$ в области вблизи локальных минимумов $z(x, y)$ будет энергетически выгодным⁸.

Далее будем считать, что поверхность находится в динамическом равновесии с насыщенным паром при некотором давлении p_0 . Это означает, что химические потенциалы газа и кристалла в среднем (по площади поверхности) равны и процессы адсорбции и десорбции (испарения) компенсируют друг друга. Для простоты ограничимся анализом релаксации крупномасштабных «плавных» неоднородностей (если $(\nabla z)^2 \ll 1$, то $K = -z''$) в одномерной задаче диффузии, когда $\delta\mu_{\text{эфф}} = -\sigma \Omega_0 z''$.

Рассмотрим случай, когда перенос вещества происходит через газовую фазу [9.9]. Напомним, что избыточное давление насыщенного пара δp над изогнутой поверхностью связано с локальной кривизной K известным соотношением Гиббса – Томсона (более подробно этот вопрос будет рассматриваться в Лекции 11)

$$\delta p = p_0 \frac{\sigma \Omega_0}{k_B T} K \simeq -p_0 \frac{\sigma \Omega_0}{k_B T} z'',$$

где p_0 – равновесное давление пара над плоской поверхностью [см. формулу (11.21)]. Количество частиц, попадающих на единицу поверхности твёрдого тела из газовой фазы, в равновесных условиях определяется соотношением вида $n(x) = p(x) / \sqrt{2\pi m k_B T}$, где m – масса атома. Диффузионный поток атомов газовой фазы из области «выпуклостей» в области «впадин» определяется разностью концентраций и давлений

$$J_{\text{дифф}} = \frac{\delta p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} = -p_0 z'' \frac{\sigma \Omega_0}{(2\pi m)^{1/2} (k_B T)^{3/2}}.$$

⁸Аналогичный эффект (зависимость химического потенциала от радиуса капли) мы будем рассматривать в Лекции 11 при обсуждении модели коалесценции Лифшица – Слёзова. В частности, мы покажем, что поправка к химическому потенциалу для капли сферической формы равна $\delta\mu_{\text{эфф}} = 2\sigma\Omega_0/R$, где R – радиус капли [см. соотношение (11.24)].

Поскольку скорость смещения профиля в произвольной точке поверхности вдоль локальной нормали от центра кривизны определяется очевидным соотношением $\partial z/\partial t = -\Omega_0 J_{\text{дифф}}$, получаем дифференциальное уравнение типа уравнения диффузии

$$\dot{z} = D_{\text{эфф}} \frac{d^2}{dx^2} z(x, t), \quad (9.27)$$

где $D_{\text{эфф}} \equiv p_0 \sigma \Omega_0^2 / ((2\pi m)^{1/2} (k_B T)^{3/2})$ – эффективный коэффициент диффузии, не имеющий никакого отношения ни к коэффициенту диффузии частиц газовой фазы, ни к коэффициенту поверхностной диффузии. Подчеркнём еще раз, что уравнение (9.27) описывает релаксацию поверхности к равновесной форме за счёт локального испарения «выпуклостей» и конденсации атомов в области «впадин».

Будем искать решение уравнения (9.27) в виде интеграла Фурье

$$z(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int z_k(t) e^{-ikx} dk,$$

где k – волновой вектор периодического возмущения поверхности. Для фурье-компонент z_k получим уравнение

$$\dot{z}_k = -D_{\text{эфф}} k^2 z_k(t), \quad (9.28)$$

которое имеет экспоненциально затухающее решение для всех фурье-гармоник

$$z_k(t) = z_k(0) e^{-\lambda(k)t}, \quad \text{где} \quad \lambda(k) = D_{\text{эфф}} k^2. \quad (9.29)$$

Характерное время релаксации $\tau \equiv 1/\lambda(k) = (D_{\text{эфф}} k^2)^{-1}$ очевидным образом зависит от волнового вектора и температуры; следовательно, мелко-масштабные возмущения с большими значениями k будут релаксировать быстрее крупномасштабных возмущений, при этом характерное время релаксации увеличивается с ростом температуры.

Другие механизмы релаксации поверхности рассмотрены в работе [9.9]. Отметим, что релаксация поверхности за счёт поверхностной диффузии⁹ описывается дифференциальным уравнением четвёртого порядка

$$\dot{z} = -D'_{\text{эфф}} \frac{d^4}{dx^4} z(x, t), \quad (9.30)$$

где $D'_{\text{эфф}}$ – коэффициент, пропорциональный поверхностному натяжению и обратно пропорциональный температуре. Это уравнение также имеет экспоненциально затухающие решения вида (9.29) с декрементом

⁹ Этот механизм, аналогичный процессу нелинейной диффузии Кана – Хилларда в твёрдых распадающихся растворах, будет рассматриваться в Лекции 12.

$\lambda(k) = D'_{\text{эфф}} k^4$. Это позволяет сделать вывод, что релаксации мелкомасштабных возмущений должны происходить в основном за счёт поверхностной диффузии, а крупномасштабных – за счёт диффузии через газовую фазу.

Может сложиться обманчивое впечатление, что рассмотренные процессы релаксации поверхности решают проблему создания атомарно гладких подложек и многослойных эпитаксиальных структур без шероховатостей. Однако есть факторы, препятствующие описанной релаксации. Во-первых, на поверхности кристалла помимо шероховатостей существуют другие неоднородности, такие как дислокации и внутренние механические напряжения, а также инородные включения (примеси), которые являются источниками дополнительных неоднородностей химического потенциала и приводят к парадоксальному, на первый взгляд, развитию шероховатостей в процессе релаксации. Во-вторых, свободная энергия кристалла есть сложная нелинейная функция рельефа поверхности, что следует из самого факта периодического распределения атомов в кристалле. Мы ещё вернёмся к этому вопросу в Лекции 11, рассматривая модели роста кристаллов.

Список литературы

- 9.1 Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Теоретическая физика: Учебн. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. V. Статистическая физика. Ч. 1.* – 5-е изд. – М.: Физматлит, 2001. – 616 с.
- 9.2 Погорелов А. В. *Дифференциальная геометрия.* – 6-е изд. – М.: Наука, 1974. – 176 с.
- 9.3 Корн Г., Корн Т. *Справочник по математике (для научных работников и инженеров).* – М.: Наука, 1974. – 831 с.
- 9.4 Оура К., Лифшиц В. Г., Саранин А. А., Зотов А. В., Катаяма М. *Введение в физику поверхности.* – М.: Наука. 2006. – 490 с.
- 9.5 Дубровский В. Г., *Теория формирования эпитаксиальных наноструктур.* – М.: Физматлит, 2009. – 346 с.
- 9.6 Dubrovskii V. G. *Nucleation Theory and Growth of Nanostructures.* – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014. – 601 p.
- 9.7 Ibach H. *Physics of surfaces and interfaces.* – Springer, 2010. – 646 p.
- 9.8 Люксютов И. Ф., Наумовец А. Г., Покровский В. Л. *Двумерные кристаллы.* – Киев: Наукова думка, 1988. – 218 с.

9.9 Гегузин Я. Е., Овчаренко Н. Н. *Поверхностная энергия и процессы на поверхности твёрдых тел* // *Успехи физических наук*, т. 76, с. 283-328 (1962).

Лекция 10. Дислокации несоответствия

Модель Френкеля – Конторовой. Соизмеримые и несоизмеримые решетки. Критические параметры псевдоморфного роста.

При эпитаксиальном росте тонкие плёнки формируются на поверхности кристалла, который в общем случае может обладать отличной от осаждаемого материала постоянной решётки (например, [10.1, §13.4]). Если постоянные решётки адсорбированной плёнки a и подложки b совпадают ($a = b$), то реализуется режим идеального соразмерного роста (рис. 10.8а). Чаще всего параметры плёнки и подложки различны ($a \neq b$) и потому вопрос о согласовании различных кристаллических структур требует детального рассмотрения.

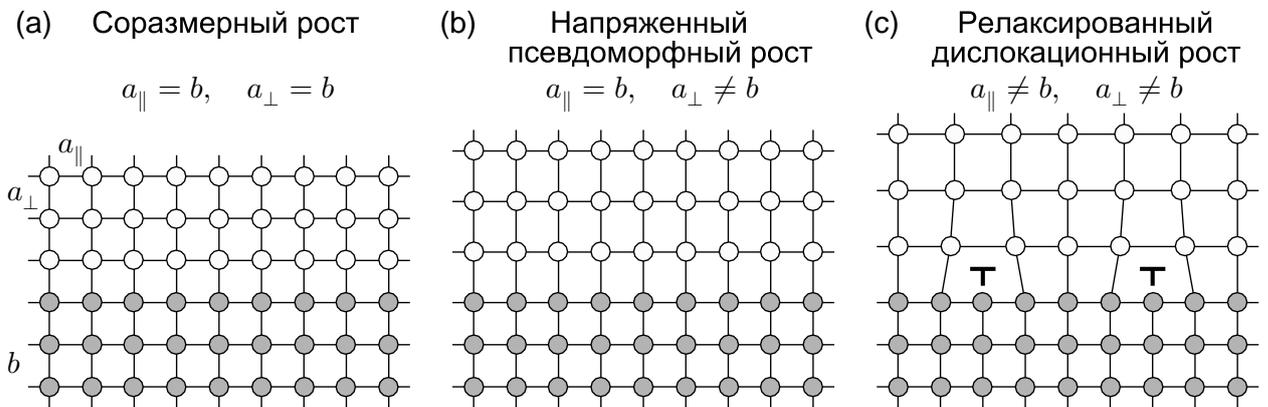


Рис. 10.8. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая механизмы роста эпитаксиальных плёнок и взаимного расположения атомов на примере кристаллов с кубической элементарной ячейкой. Здесь a_{\parallel} и a_{\perp} – постоянные решётки адсорбированной плёнки (белые кружки), b – постоянная решётки подложки (серые кружки). Рисунок заимствован из монографии [10.1, §13.4]

Для количественной характеристики несоответствия решёток мы будем использовать параметр

$$\delta \equiv a - b. \quad (10.31)$$

Если рассогласование мало ($|\delta| \ll b$), то подложка может навязывать свой период адсорбированной плёнке, которая будет находиться в напряжённом состоянии. Такой режим роста называют псевдоморфным (рис. 10.8б). При увеличении рассогласования периодов на границе раздела «плёнка – подложка» будут возникать дислокации несоответствия, которые стремятся частично уменьшить внутренние напряжения в плёнке за счёт сбоя периодичности. В этой лекции мы рассмотрим модель формирования решётки дислокаций несоответствия. Также мы обсудим вопрос об оценке критического рассогласования $\delta_{кр}$ и критической толщины адсорбированной плён-

ки $h_{\text{кр}}$, которые разделяют режимы псевдоморфного роста (при $\delta < \delta_{\text{кр}}$ и $h < h_{\text{кр}}$) и дислокационного роста (при $\delta > \delta_{\text{кр}}$ и $h > h_{\text{кр}}$).

10.1 Модель Френкеля – Конторовой

Рассмотрим простую механическую модель роста тонких плёнок, которая представляет собой обобщение модели Френкеля – Конторовой [10.2–10.4]. Пусть одномерная цепочка частиц, связанных упругими пружинками с жёсткостью k , помещена в заданный периодический потенциал $V(x)$, который мы будем ассоциировать с потенциалом взаимодействия адсорбированных частиц с кристаллической решёткой подложки (рис. 10.9). Цепочка частиц с упругими элементами будет моделировать тонкую адсорбированную плёнку, подверженную деформациям растяжения и сжатия. Будем считать, что длина недеформированных пружин равна a , а период потенциала подложки равен b . Далее для простоты мы будем рассматривать гармонический потенциал вида

$$V(x) = -V_0 \cos\left(\frac{2\pi x}{b}\right), \quad (10.32)$$

где V_0 – амплитуда потенциала. Знак потенциала выбран таким образом, чтобы положения минимумов $V(x)$ соответствовали целочисленным значениям координаты в единицах постоянной решётки: $x_n = 0, \pm b, \pm 2b$ и т. д.

Очевидно, что равновесное расположение частиц должно соответствовать такой конфигурации, при которой достигается минимум полной механической энергии системы, равной сумме упругой энергии деформированных пружин¹⁰ и потенциальной энергии частиц

$$U = \sum_n \left\{ \frac{k}{2} (x_{n+1} - x_n - a)^2 + V(x_n) \right\}, \quad (10.33)$$

где x_n соответствует текущей координате n -й частицы и величина $\delta x_n = (x_{n+1} - x_n) - a$ описывает удлинение n -й пружинки. Если $a = b$, то минимуму полной энергии системы соответствует ситуация, когда все пружинки недеформированы и обладают нулевой упругой энергией, а все частицы лежат в минимумах потенциала. Если же $a \neq b$, то задача, несмотря на простоту постановки, становится нетривиальной.

Введём величины $\varphi_n = x_n - nb$, характеризующие смещение n -й частицы из n -го минимума потенциала, и перепишем выражение (10.33) в виде

$$U = \sum_n \left\{ \frac{k}{2} (\varphi_{n+1} - \varphi_n - \delta)^2 + V(\varphi_n) \right\}. \quad (10.34)$$

¹⁰ В рамках одномерной модели мы не рассматриваем смещение частиц по вертикали и, соответственно, пренебрегаем изменением упругой энергии пружинки из-за вертикальных перемещений частиц.

$$V(x) = -V_0 \cdot \cos(2\pi x/b)$$

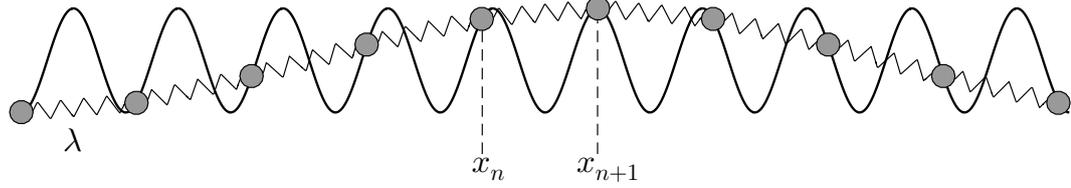


Рис. 10.9. Схематическое представление одномерной цепочки частиц, соединённых пружинками с коэффициентом жёсткости λ , во внешнем потенциале $V(x)$

Выделим в сумме (10.34) слагаемые, зависящие от координаты n -го атома

$$U = \sum_{n' \neq n-1, n} \left\{ \frac{k}{2} (\varphi_{n'+1} - \varphi_{n'} - \delta)^2 + V(\varphi_{n'}) \right\} + \\ + \left\{ \frac{k}{2} (\varphi_n - \varphi_{n-1} - \delta)^2 + V(\varphi_{n-1}) \right\} + \left\{ \frac{k}{2} (\varphi_{n+1} - \varphi_n - \delta)^2 + V(\varphi_n) \right\}.$$

В состоянии равновесия сила, действующая на каждую частицу, должна быть равна нулю, поскольку в противном случае цепочка частиц будет совершать механические перемещения. Условие $dU/dx_n = 0$ приводит нас к системе уравнений

$$k (\varphi_{n+1} - 2\varphi_n + \varphi_{n-1}) - \frac{dV}{dx_n} = 0. \quad (10.35)$$

Решение системы разностных нелинейных уравнений (10.35) представляет собой сложную задачу теории динамических систем [10.4–10.5].

Предположим, что $|\delta| \ll b$ и неоднородный потенциал подложки $V(x)$ является слабым

$$|V(x)| \ll kb^2. \quad (10.36)$$

В этом случае величины φ_n будут медленно меняющимися функциями параметра n . Такое допущение позволяет использовать приближение сплошной среды и перейти от конечных разностей к производным

$$\varphi_{n+1} - \varphi_n \simeq \frac{d\varphi}{dn} \quad \text{и} \quad \varphi_{n+1} - 2\varphi_n + \varphi_{n-1} \simeq \frac{d^2\varphi}{dn^2},$$

а также перейти от суммирования к интегрированию по правилу

$$\sum_n \dots \rightarrow \int \dots dn.$$

В континуальном пределе энергия системы может быть записана в виде функционала

$$U = \int \left\{ \frac{k}{2} \left(\frac{d\varphi}{dn} - \delta \right)^2 + V(\varphi) \right\} dn \quad (10.37)$$

для непрерывной функции $\varphi \equiv \varphi_n$, при этом уравнение Эйлера – Лагранжа, которому должны удовлетворять экстремальные решения, имеет вид уравнения нелинейного осциллятора

$$k \frac{d^2\varphi}{dn^2} - \frac{dV}{d\varphi} = 0. \quad (10.38)$$

Уравнение (10.38) для гармонического потенциала (10.32) принимает вид

$$\frac{d^2\varphi}{dn^2} - \frac{2\pi V_0}{kb} \sin\left(\frac{2\pi\varphi}{b}\right) = 0. \quad (10.39)$$

Для удобства дальнейшего анализа введем безразмерный параметр¹¹

$$\ell = \frac{b}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{V_0}}. \quad (10.40)$$

в качестве естественного пространственного масштаба рассматриваемой задачи. Для справедливости используемого приближения сплошной среды требуется выполнение условия $\ell \gg 1$, что соответствует критерию $V_0 \ll kb^2$ [см. соотношение (10.36)].

Отметим, что уравнения (10.38) и (10.39) имеют простую механическую аналогию. В самом деле, уравнение Ньютона для одномерного движения частицы массой m в среде без трения можно записать в стандартном виде $m\ddot{x} = F$, где действующая на частицу сила $F = -dV_{\text{эфф}}/dx$ определяется градиентом эффективной потенциальной энергии $V_{\text{эфф}}$. Если рассмотреть периодический потенциал $V_{\text{эфф}} = V_0 \cos(2\pi x/b)$ [т. е. обратного знака по отношению к $V(x)$], то уравнение движения принимает вид (10.39)

$$m \frac{d^2x}{dt^2} - \frac{2\pi V_0}{b} \sin\left(\frac{2\pi x}{b}\right) = 0.$$

¹¹ Если считать отклонения частиц от положений равновесия малыми $2\pi\varphi/b \ll 1$, то $\sin(2\pi\varphi/b) \simeq 2\pi\varphi/b$. Это позволяет перейти от уравнения нелинейного осциллятора (10.39) к линейному уравнению

$$\frac{d^2\varphi}{dn^2} - \frac{V_0}{\lambda} \left(\frac{2\pi}{b}\right)^2 \varphi = 0 \quad \text{или} \quad \frac{d^2\varphi}{dn^2} - \frac{1}{\ell^2} \varphi = 0,$$

где $\ell = (b/2\pi) \sqrt{k/V_0}$.

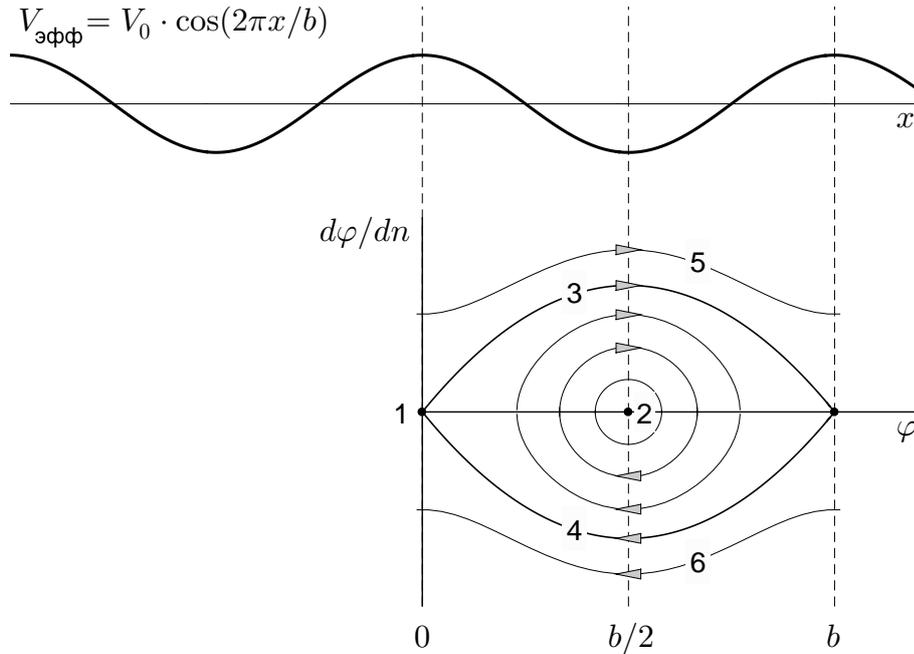


Рис. 10.10. Эффективный потенциал $V_{\text{эфф}}(x) = -V(x)$ и фазовый портрет системы, описываемой уравнением (10.39). Соизмеримые однородные решения соответствуют состояниям $\varphi = 0$ и $\varphi = b/2$ (точки 1 и 2), несоизмеримые солитонные решения соответствуют сепаратрисным состояниям 3 и 4, решётки дислокационных линий описываются решениями типа 5 и 6

Для стационарных автономных систем, описываемых дифференциальными уравнениями второго порядка, можно получить соотношение, эквивалентное закону сохранения энергии. Для этого умножим каждое слагаемое в уравнении (10.38) на $d\varphi/dn$ и получим

$$\frac{d\varphi}{dn} \cdot k \frac{d^2\varphi}{dn^2} - \frac{d\varphi}{dn} \cdot \frac{dV}{d\varphi} = 0.$$

Это выражение после несложных алгебраических преобразований может быть записано в виде

$$\frac{k}{2} \frac{d}{dn} \left(\frac{d\varphi}{dn} \right)^2 - \frac{dV}{dn} = 0.$$

После почленного интегрирования полученного уравнения получаем так называемый первый интеграл

$$\frac{k}{2} \left(\frac{d\varphi}{dn} \right)^2 = \mathcal{E} + V(\varphi), \quad (10.41)$$

где \mathcal{E} – постоянная интегрирования.

В теории дифференциальных уравнений хорошо известно, что решения уравнений (10.38), (10.39) и (10.41) существенно зависят от константы

интегрирования \mathcal{E} . Возможные решения могут иметь вид состояний равновесия, замкнутых и незамкнутых траекторий на фазовой плоскости $\varphi - \varphi'$ [10.6]. Наличие периодического эффективного потенциала позволяет ограничиться диапазоном изменения переменной φ на одном периоде (от нуля до b) и тем самым перейти к анализу свойств системы в цилиндрическом фазовом пространстве. Фазовый портрет системы показан на рис. 10.10.

10.2 Соизмеримые и несоизмеримые решения

Во-первых, уравнение (10.41) может иметь вид однородных решений, не зависящих от координаты ($d\varphi/dn = 0$), при условии

$$\mathcal{E} + V(\varphi) = 0. \quad (10.42)$$

Если $\mathcal{E} = -\min V(\varphi) = V_0$, то решением уравнения (10.42) является состояние $\varphi = 0$ и $d\varphi/dn = 0$ (состояние 1 на рис. 10.10). Это решение соответствует такой конфигурации, когда все частицы находятся в *минимумах* потенциала при $x_n = \pm nb$ и все пружинки одинаково растянуты. Энергия такого состояния равна

$$\begin{aligned} U_0 &= \int_0^N \left\{ \frac{k}{2} \left(\frac{d\varphi}{dn} - \delta \right)^2 + V(\varphi) \right\} dn = \\ &= \int_0^N \left\{ \frac{k\delta^2}{2} - V_0 \right\} dn = N \cdot \left(\frac{k\delta^2}{2} - V_0 \right), \end{aligned} \quad (10.43)$$

где N – число атомов в цепочке.

Если $\mathcal{E} = -\max V(\theta) = -V_0$, то решением уравнения (10.42) является состояние $\varphi = b/2$ и $d\varphi/dn = 0$ (состояние 2 на рис. 10.10). Это решение соответствует такой конфигурации, когда все частицы находятся в *максимумах* потенциала при $x_n = b/2 \pm nb$ и все пружинки одинаково растянуты. Энергия такого состояния равна

$$U_0^* = \int_0^N \left\{ \frac{k}{2} \left(\frac{d\varphi}{dn} - \delta \right)^2 + V(\varphi) \right\} dn = N \cdot \left(\frac{k\delta^2}{2} + V_0 \right).$$

Очевидно, что U_0^* всегда больше U_0 и поэтому далее соизмеримое решение с частицами в максимумах потенциала рассматривать не будем.

Во-вторых, уравнение (10.41) может иметь решение в виде уединённой волны переключения или кинка (kink – излом). Очевидно, что решение в виде одиночной волны может существовать только при $\delta < \delta_{\text{кр}}$, где критическое рассогласование $\delta_{\text{кр}}$ будет определено далее. Выберем константу

\mathcal{E} таким образом, чтобы левая часть уравнения (10.41) обращалась в нуль на бесконечности. Это возможно, если $\mathcal{E} = V_0$ и тогда асимптотические значения φ будут равны 0 или b (состояния 3 и 4 в виде сепаратрис на рис. 10.10). Подставляя $\mathcal{E} = V_0$ в уравнение (10.41) и разделяя переменные, для гармонического потенциала (10.32) получаем дифференциальное уравнение

$$\frac{k}{2} \left(\frac{d\varphi}{dn} \right)^2 = V_0 - V_0 \cos \left(\frac{2\pi}{b} \varphi \right), \quad (10.44)$$

откуда следует

$$\pm \sqrt{\frac{V_0}{k}} dn = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - \cos(2\pi\varphi/b)}}. \quad (10.45)$$

Проинтегрируем полученное уравнение (10.45) от точки $n = n_0$, в которой смещение частиц по предположению равны $b/2$, до текущей точки с координатой n и смещением φ :

$$\pm \sqrt{\frac{V_0}{k}} \int_{n_0}^n dn = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_{b/2}^{\varphi} \frac{d\varphi'}{\sqrt{1 - \cos(2\pi\varphi'/b)}}$$

или

$$\pm \frac{(n - n_0)}{\ell} = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_{\pi}^{2\pi\varphi/b} \frac{d\theta}{\sqrt{1 - \cos\theta}} = \int_{\pi/2}^{\pi\varphi/b} \frac{dt}{\sin t} = \ln \left(\tan \frac{\pi\varphi}{2b} \right).$$

Выражая φ через n , получаем решение в виде уединённой волны переключения (или солитона)

$$\varphi = \frac{2b}{\pi} \operatorname{arctg} \left\{ \exp \left(\pm \frac{(n - n_0)}{\ell} \right) \right\}. \quad (10.46)$$

Знак в выражении (10.46) определяется величиной расстройки δ .

Если $a < b$ и, соответственно, $\delta < 0$, то все пружинки имеют тенденцию к растяжению. Согласно (10.46), возможным вариантом размещения частиц в несоизмеримом периодическом потенциале является неоднородное распределение (со знаком « $-$ »), в котором *справа* от центра солитона все частицы находятся в своих минимумах потенциала ($\varphi = 0$ при $n \rightarrow +\infty$), а *слева* также располагаются в минимумах, но сдвинутых на один период ($\varphi = b$ при $n \rightarrow -\infty$). Такое решение соответствует состоянию 4 на рис. 10.10. Отметим, что часть частиц в сердцевине (core) солитона находится не в минимуме, а в максимуме потенциала, тем самым обладая

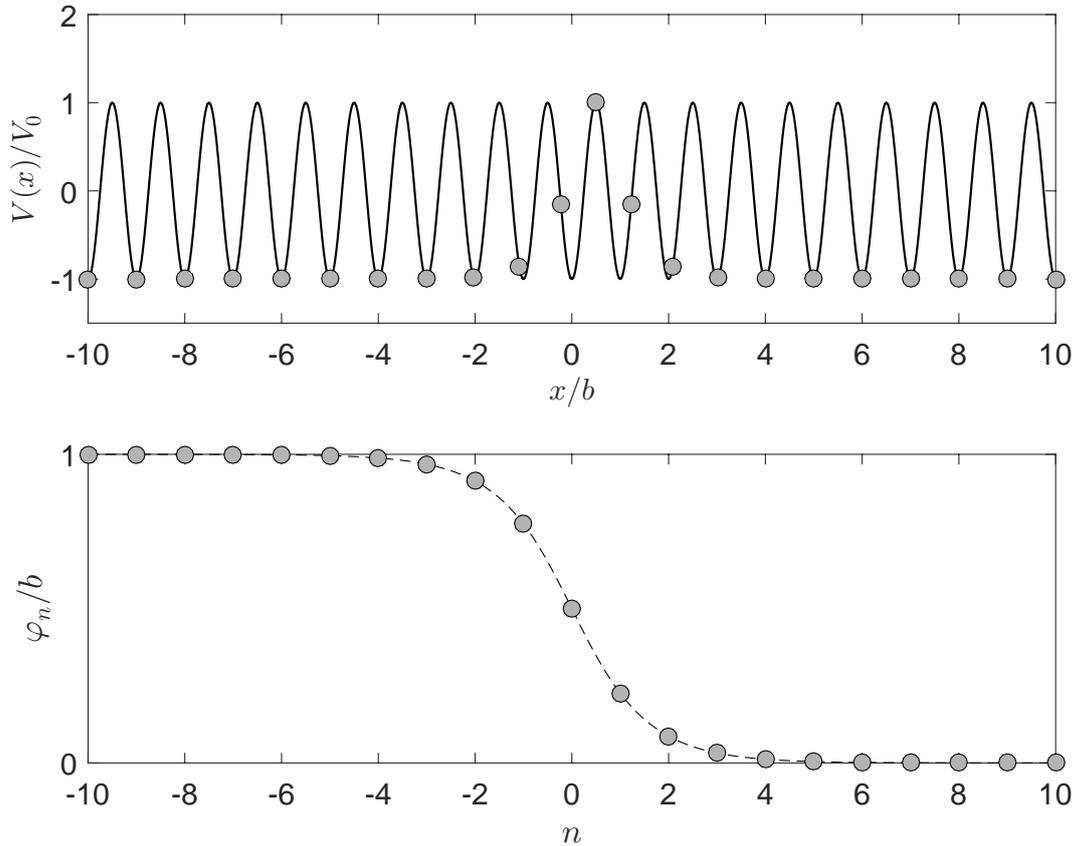


Рис. 10.11. Солитон растяжения Френкеля – Конторовой для $a/b = 0.95$ с тяжёлой доменной стенкой, ширина солитона равна $\ell \simeq 1$, период решётки солитонов равен 20 периодам подложки

избыточной по сравнению с однородным состоянием потенциальной энергией. Такое распределение можно назвать солитоном с тяжёлой доменной стенкой [10.1], поскольку число частиц в сердцевине солитона на единицу превышает число потенциальных ям. Типичные распределения частиц x_n и поля смещений φ_n для солитона растяжения показаны на рис. 10.11.

Если $a > b$ и, соответственно, $\delta > 0$, то все пружинки имеют тенденцию к сжатию. Отличием солитона растяжения от солитона сжатия является то, что для последнего $\varphi = 0$ при $n \rightarrow -\infty$ и $\varphi = b$ при $n \rightarrow +\infty$. Такое решение соответствует состоянию 3 на рис. 10.10. Поскольку число частиц в центре солитона на единицу меньше числа потенциальных ям, такое распределение можно назвать солитоном с лёгкой доменной стенкой [10.1]. Типичные распределения частиц x_n и поля смещений φ_n для солитона сжатия показаны на рис. 10.12.

Отметим, что произведение $\delta \cdot (\varphi(+\infty) - \varphi(-\infty))$ всегда равно $|a - b| \cdot b > 0$ для солитонов любого типа.

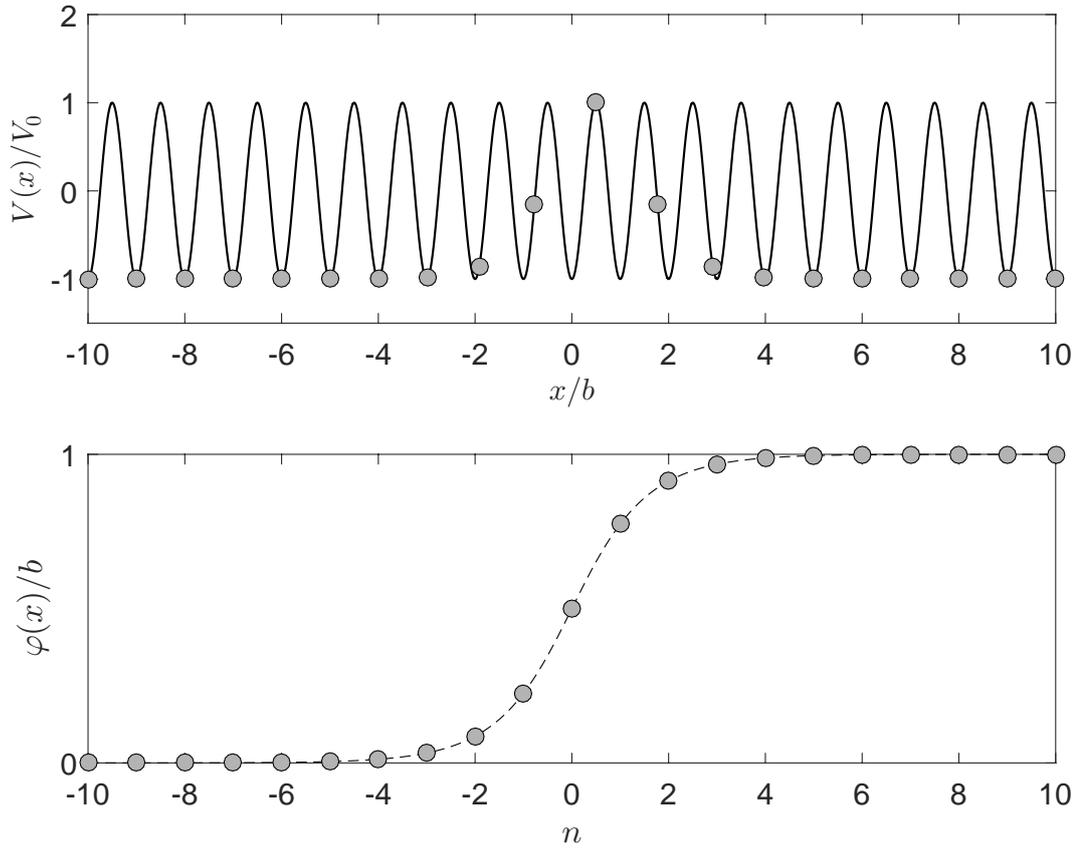


Рис. 10.12. Солитон сжатия Френкеля – Конторовой для $a/b = 1.05$ с лёгкой доменной стенкой, ширина солитона равна $\ell \simeq 1$

Для оценки энергии солитона преобразуем выражение (10.37) к виду

$$\begin{aligned}
 U_1 &= \int_0^N \left\{ \frac{k}{2} \left(\frac{d\varphi}{dn} - \delta \right)^2 - V_0 \cos \left(\frac{2\pi\varphi}{b} \right) \right\} dn = \\
 &= \int_0^N \left\{ \frac{k}{2} \left(\frac{d\varphi}{dn} \right)^2 - V_0 \cos \left(\frac{2\pi\varphi}{b} \right) \right\} dn - \int_0^N k \frac{d\varphi}{dn} \delta dn + \int_0^N \frac{k\delta^2}{2} dn = \\
 &= \int_0^N \left\{ \frac{k}{2} \left(\frac{d\varphi}{dn} \right)^2 - V_0 \cos \left(\frac{2\pi\varphi}{b} \right) \right\} dn - k\delta \left\{ \varphi(N) - \varphi(0) \right\} + \frac{k\delta^2}{2} N.
 \end{aligned} \tag{10.47}$$

Для определённости будем рассматривать решение (10.46) типа солитона сжатия с лёгкой доменной стенкой на конечном участке для n от нуля до N , предполагая, что длина цепочки N существенно превышает характерный размер солитона ℓ . Подставим в подынтегральное выражение соотношение (10.44) и получим

$$\begin{aligned}
U_1 &= \int_0^N \left\{ V_0 - 2V_0 \cos \left(\frac{2\pi\varphi}{b} \right) \right\} dn - k|\delta|b + \frac{k\delta^2}{2} N = \\
&= 2V_0 \int_0^N \left\{ 1 - \cos \left(\frac{2\pi\varphi}{b} \right) \right\} dn - k|\delta|b + N \left(\frac{k\delta^2}{2} - V_0 \right). \quad (10.48)
\end{aligned}$$

При упрощении (10.48) мы добавили и вычли из подынтегрального выражения V_0 . Используем соотношение (10.45) и перейдем от интегрирования по n к интегрированию по φ

$$\begin{aligned}
U_1 &= \sqrt{2kV_0} \int_0^b \sqrt{1 - \cos \left(\frac{2\pi\varphi}{b} \right)} d\varphi - k|\delta|b + N \left(\frac{k\delta^2}{2} - V_0 \right) = \\
&= \sqrt{\lambda V_0} \frac{4b}{\pi} - k|\delta|b + N \left(\frac{k\delta^2}{2} - V_0 \right). \quad (10.49)
\end{aligned}$$

Видно, что в приближении сплошной среды энергия солитона (10.49) не зависит от n_0 , поэтому солитон может свободно двигаться относительно заданного потенциала. Этот результат связан с нашим предположением, что размер солитона ℓ много больше периода потенциала. Учёт дискретности в системе разностных уравнений (10.35) приводит к тому, что на солитон будет действовать дополнительный периодический потенциал (так называемый потенциал Пайерлса) [10.5]. Следовательно, в реальных системах для начала движения солитону нужно преодолеть некоторый потенциальный барьер за счёт тепловых или квантовых процессов.

Кратко обсудим физический смысл полученных результатов. Очевидно, что соизмеримому решению в модели Френкеля – Конторовой при $a = b$ соответствует соразмерный рост адсорбированных плёнок (рис. 10.8а). Такой режим, как правило, реализуется при гомогенной эпитаксии. Если $a \neq b$, то соизмеримому решению соответствует напряжённый псевдоморфный рост тонких плёнок. Стремление адсорбированной плёнки воспроизвести симметрию и период подложки реализуется за счёт появления внутренних упругих напряжений (рис. 10.8б). Такой режим реализуется при гетерогенной эпитаксии при условии не слишком больших различий между периодами подложки и плёнки.

Несоизмеримому солитонному решению в модели Френкеля – Конторовой с предельно малой величиной расстройки ($|a - b| \ll b$) соответствует рост плёнок с уединёнными дислокациями несоответствия (misfit) и с частично релаксированными внутренними напряжениями. При увеличении $|a - b|$ будут возникать решётки дислокаций несоответствия (решения 5 и

6 на рис. 10.10) для более эффективной релаксации упругих напряжений по сравнению с уединёнными дислокационными линиями (рис. 10.8с).

Оценим период решётки дислокаций несоответствия L . На такой длине располагается L/b периодов подложки и $L/a \pm 1$ периодов адсорбированной плёнки, поэтому

$$L = \frac{ab}{|\delta|}. \quad (10.50)$$

Следовательно, чем больше рассогласование периодов, тем меньше будет период решётки дислокационных линий.

10.3 Критические параметры псевдоморфного роста

Вычислим разность энергий соизмеримого решения и несоизмеримого решения в виде уединённой волны

$$\Delta U \equiv U_1 - U_0 \simeq \sqrt{\lambda V_0} \frac{4b}{\pi} - \lambda |\delta| b. \quad (10.51)$$

Напомним, что выражение (10.51) в рамках рассматриваемой модели сплошной среды применимо и для солитонов сжатия, и для солитонов растяжения. Несложно показать, что при условии

$$\delta_{\text{кр}} = \sqrt{\frac{V_0}{\lambda}} \frac{4}{\pi} \quad \text{или} \quad \frac{\lambda \delta_{\text{кр}}^2}{2} = \frac{8}{\pi^2} V_0 \quad (10.52)$$

энергии соизмеримого и несоизмеримого решений будут одинаковы, где $\delta_{\text{кр}}$ – критическое значение рассогласования.

При $|\delta| < \delta_{\text{кр}}$ выгодным является соизмеримое однородное состояние, соответствующее псевдоморфному росту. При $|\delta| > \delta_{\text{кр}}$ выгодным является неоднородное состояние, представляющее собой солитон или решётку солитонов. Условие (10.52) означает, что солитоны начинают образовываться при таком рассогласовании периодов, при котором энергия деформации пружинки сравнивается с характерной амплитудой потенциала.

Покажем, что также существует критическая толщина осаждаемой плёнки, разделяющая псевдоморфную и дислокационную фазы роста.

В режиме псевдоморфного роста плёнка растёт с периодом, навязанным подложкой, и потому плёнка адсорбата является напряжённой. Очевидно, что в этом случае энергия деформаций пропорциональна толщине плёнки h , поэтому упругая энергия плёнки по порядку величины равна $E_0 \sim \lambda \delta^2 / 2 \cdot N \cdot h$, где N – число элементарных ячеек подложки.

Для адсорбированной плёнки с решёткой дислокаций несоответствия энергия не зависит от толщины плёнки и пропорциональна концентрации дислокаций $n \sim 1/L \sim |\delta|/(ab)$ [см. соотношение (10.50)]. Если энергия

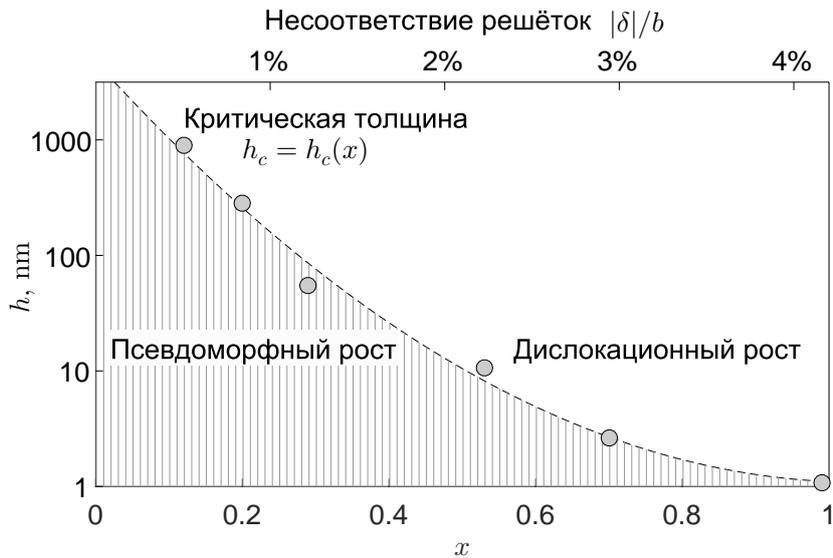


Рис. 10.13. Переход между различными режимами роста для плёнок твёрдых растворов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на поверхности $\text{Si}(100)$ в зависимости от удельной концентрации Ge в плёнке. Принимая во внимание постоянные решёток для кремния и германия ($a_{\text{Si}} = 0.543$ нм и $a_{\text{Ge}} = 0.566$ нм), находим, что полное замещение кремния германием при $x = 1$ соответствует нормированной величине несоответствия решёток $\delta/b = 4.2\%$, где $\delta = a_{\text{Ge}} - a_{\text{Si}}$ – расстройка и $b = a_{\text{Si}}$ – период подложки. Пунктирная линия даёт представление о форме зависимости критической толщины псевдоморфного роста $h_{\text{кр}}$ от x [10.7]

одной дислокации в плёнке толщиной h равна ε , то энергия плёнки с системой дислокаций по порядку величины равна $E_1 \sim \varepsilon \cdot N \cdot n$. Приравнявая энергии соизмеримой и несоизмеримой фаз

$$\frac{\lambda\delta^2}{2} \cdot N \cdot h_c \simeq \varepsilon \cdot N \cdot \frac{|\delta|}{ab},$$

получаем оценку критической толщины плёнки $h_{\text{кр}}$

$$h_{\text{кр}} \sim \frac{2\varepsilon}{\lambda a^2} \cdot \frac{1}{|\delta|} \quad \text{при} \quad |\delta| \ll b.$$

Иными словами, для гетеропары плёнка/подложка существует критическая толщина псевдоморфного роста плёнки. При толщине адсорбированной плёнки меньше критической толщины плёнка растёт с периодом подложки. Например, для пар Ag/Au , PbS/PbTe критическая толщина составляет 50 нм и 10 нм соответственно. При толщинах плёнки $h > h_{\text{кр}}$ возникают дислокации несоответствия, играющие, как правило, негативную роль при создании электронных приборов. Именно поэтому при создании полупроводниковых гетероструктур и сверхрешёток используется пара $\text{Ga}/\text{As} - \text{Al}/\text{As}$ с существенной разницей ширин запрещённых зон и очень близкими значениями периодов решёток, при которых дислокаций несоответствия

не возникает. Несмотря на качественный характер сделанных оценок, полученная закономерность правильно описывает наблюдаемую тенденцию уменьшения $h_{кр}$ по мере увеличения δ (рис. 10.13).

Список литературы

- 10.1 Оура К., Лифшиц В. Г., Саранин А. А., Зотов А. В., Катаяма М. *Введение в физику поверхности*. – М.: Наука, 2006. – 490 с.
- 10.2 Конторова Т. А., Френкель Я. И. // Журнал экспериментальной и теоретической физики, т. 8, с. 89-95 (1938).
- 10.3 Тхорик Ю. А., Хазан Л. С. *Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетероэпитаксиальных системах*. – Киев: Наукова думка, 1983. – 303 с.
- 10.4 Браун О. М., Кившарь Ю. С. *Модель Френкеля – Конторовой. Концепции, методы, приложения*. Пер. с англ. – М.: Физматлит, 2008 – 536 с.
- 10.5 Люксютов, И. Ф., Наумовец, А. Г., Покровский В. Л. *Двумерные кристаллы*. – Киев: Наукова думка, 1988. – 218 с.
- 10.6 Рабинович, М. И., Трубецков Д. И. *Введение в теорию колебаний и волн*. – М.: Наука, 1984. – 432 с.
- 10.7 People R., Bean J. C. *Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for Ge_xSi_{1-x}/Si strained-layer heterostructures* // *Appl. Phys. Lett.*, vol. 47, p. 322-324 (1985); *Appl. Phys. Lett.*, vol. 49, p. 229 (1986).

Лекция 11. Механизмы и модели роста кристаллов

Стохастическая модель роста кристаллов. Модель Беккера – Дёринга – Зельдовича – Френкеля: начальный этап образования зародышей. Модель Колмогорова массовой кристаллизации: время формирования и толщина сплошной плёнки. Модель Лифшица – Слёзова: стадия коалесценции. Динамика эшелона ступеней моноатомной высоты.

Рост кристаллов и тонких плёнок, например, из газовой фазы включает адсорбцию частиц (атомов или молекул) на поверхности кристалла, их диффузию вдоль поверхности с учётом ненулевой вероятности десорбции (испарения частиц с поверхности), процессы взаимодействия адатомов (адсорбированных атомов) между собой и подложкой, включая формирование химических связей и образование зародышей плотной фазы (см. например, [11.1–11.3]). Несмотря на большое число работ, посвящённых физике роста кристаллов и плёнок, единого и последовательного подхода к этой проблеме до сих пор не разработано. Это связано как со сложностью проблемы, так и с разнообразием физических и химических процессов и условий, при которых происходит рост. В этой лекции мы рассмотрим несколько классических задач, связанных с ростом кристаллов, которые могут быть использованы как базовые приближения при анализе более сложных моделей.

11.1 Стохастическая модель роста кристаллов

Рассмотрим модель, в рамках которой частицы газовой фазы, оказавшись на поверхности, встраиваются в кристалл или плёнку адсорбата без диффузии и десорбции (рис. 11.1). В силу дискретности и случайного характера распределений скоростей частиц газовой фазы нормальная составляющая потока частиц из газовой фазы на поверхность может быть записана в виде суммы регулярной и случайной компонент:

$$J(\mathbf{r}, t) \equiv J_0 + \delta J(\mathbf{r}, t),$$

где $\mathbf{r} = x \mathbf{e}_x + y \mathbf{e}_y$ – координата вдоль поверхности. Будем считать, что случайная компонента потока обладает следующими статистическими свойствами¹²

$$\langle \delta J(\mathbf{r}, t_1) \rangle = 0 \quad \text{и} \quad \langle \delta J(\mathbf{r}, t_1) \cdot \delta J(\mathbf{r}, t_2) \rangle = \frac{J_0}{a^2} \delta(t_1 - t_2) \quad (11.1)$$

где a – величина порядка линейного размера атома. Дельта-образный характер корреляционной функции (11.1) отражает статистическую независимость процессов поступления атомов и последующей адсорбции.

¹² Такие статистические свойства также характерны для дробового шума, известного в радио- и электротехнике и обусловленного дискретностью носителей заряда.

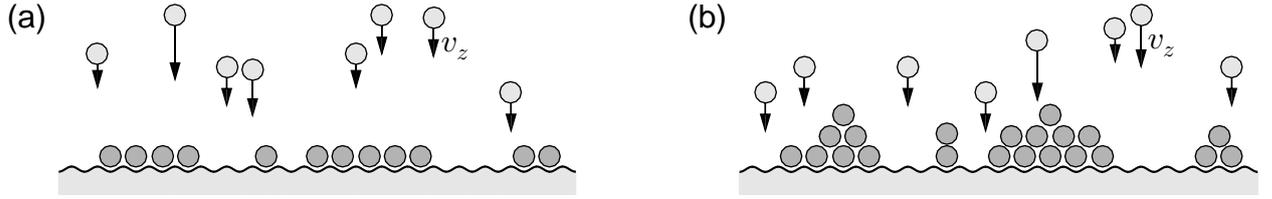


Рис. 11.1. Схематическое представление начальной стадии роста двумерных (а) и трёхмерных (б) островков в предположении о случайном и независимом потоке атомов и отсутствии поверхностной диффузии

Уравнение, описывающее изменение формы поверхности кристалла $z(\mathbf{r}, t)$, для этой модели имеет простой вид

$$\frac{dz}{dt} = a^3 J(\mathbf{r}, t), \quad (11.2)$$

где $\Omega_0 = a^3$ – объём адсорбированного атома. Решение уравнения (11.2) может быть записано в квадратурах

$$z(\mathbf{r}, t) = a^3 \int_0^t J(\mathbf{r}, t') dt', \quad (11.3)$$

где t – время роста. Легко показать, что средняя толщина плёнки растёт пропорционально времени осаждения

$$H = \langle z(\mathbf{r}, t) \rangle = a^3 \int_0^t \langle J_0 + \delta J(\mathbf{r}, t') \rangle dt' = a^3 J_0 t. \quad (11.4)$$

Для стандартного отклонения шероховатостей растущей плёнки от идеальной плоскости можно получить выражение¹³

$$\sigma \equiv \sqrt{\langle z^2(\mathbf{r}, t) \rangle - \langle z(\mathbf{r}, t) \rangle^2} = \sqrt{a^4 J_0 t} = \sqrt{aH}. \quad (11.5)$$

¹³ Для рассматриваемой модели случайного процесса (11.1) справедливы соотношения

$$\begin{aligned} \langle z^2(\mathbf{r}, t) \rangle &= a^6 \left\langle \int_0^t \int_0^t (J_0 + \delta J(\mathbf{r}, t_1)) (J_0 + \delta J(\mathbf{r}, t_2)) dt_1 dt_2 \right\rangle = \\ &= a^6 J_0^2 t^2 + a^6 \left\langle \int_0^t \int_0^t \delta J(\mathbf{r}, t_1) \delta J(\mathbf{r}, t_2) dt_1 dt_2 \right\rangle = \\ &= a^6 J_0^2 t^2 + a^6 \frac{J_0}{a^2} \left\langle \int_0^t \int_0^t \delta(t_1 - t_2) dt_1 dt_2 \right\rangle = a^6 J_0^2 t^2 + a^4 J_0 t. \end{aligned}$$

Таким образом, поток осаждаемых атомов действует на кристалл как дробовой шум, вызывая рост шероховатостей со стандартным отклонением, пропорциональным \sqrt{N} . Если бы такой режим роста реализовывался на практике, то при выращивании плёнки толщиной 10 нм мы получали бы неровности с характерной высотой порядка 1–2 нм, что совершенно неприемлемо для большинства применений (см. Лекцию 2).

По всей видимости, механизмы сглаживания поверхности, рассмотренные в Лекции 9, играют существенную роль. С учётом релаксации поверхности к равновесной форме, уравнение для профиля поверхности могло бы иметь вид $\dot{z}(\mathbf{r}, t) = D \Delta z(\mathbf{r}, t) + a^3 J(\mathbf{r}, t)$. Однако, такое уравнение описывает релаксацию поверхности к атомарно-гладкой форме после прекращения поступления вещества ($J = 0$), что противоречит экспериментальным данным. Эту ситуацию можно исправить, вводя в уравнение для профиля поверхности нелинейные слагаемые¹⁴. Решение такого нелинейного стохастического уравнения сталкивается с серьёзными математическими трудностями, обсуждение которых выходит за рамки данного курса.

11.2 Модель Беккера – Дёринга – Зельдовича – Френкеля: начальный этап образования зародышей

Согласно классической теории нуклеации, формирование зародышей новой фазы (например, твердотельных островков) из газовой фазы происходит в результате флуктуационного преодоления зародышами активационного барьера нуклеации (например, [11.2–11.3]) и может быть описано моделью фазового перехода первого рода.

Рассмотрим простую модель, которая описывает формирование двумерного островка квадратной формы, содержащего N адатомов. Поправка к свободной энергии системы, связанная с формированием такого островка, в слабонеравновесном состоянии равна

$$F = 4\sigma a \sqrt{N} + (\mu_{\text{ТВ}} - \mu_{\text{T}}) N - T S. \quad (11.6)$$

¹⁴ Например, из-за наличия периодического потенциала, связанного с кристаллической структурой подложки, в свободной энергии адсорбированной плёнки возможно появление слагаемых вида

$$\delta F = -V \cdot \int \cos\left(\frac{2\pi z}{a}\right) dx dy,$$

где V – характерная амплитуда взаимодействия. В этом случае уравнение для динамики профиля поверхности примет вид

$$\frac{\partial}{\partial t} z(\mathbf{r}, t) = D \Delta z(\mathbf{r}, t) + a^3 J(\mathbf{r}, t) + \frac{2\pi V}{a} \sin\left(\frac{2\pi}{a} z(\mathbf{r}, t)\right).$$

Первое слагаемое в формуле (11.6) есть энергия границы островка, пропорциональная его периметру, a – линейный размер атома, σ – коэффициент линейного натяжения. Второе слагаемое в формуле (11.6) определяет энергию конденсации¹⁵ – энергетический выигрыш, связанный с переходом N частиц из газовой фазы с бóльшим химическим потенциалом μ_{Γ} в жидкую или твёрдую фазу с мёньшим химическим потенциалом $\mu_{\text{ТВ}}$ [сравните с соотношением (9.24)]. Третье слагаемое в формуле (11.6) есть энтропийный вклад, связанный с вероятностью размещения всех адатомов (одиночных атомов или образовавшихся многоатомных кластеров различных размеров) по всем доступным адсорбционным местам [сравните с выражением (9.19)]. Поскольку энтропийный вклад не зависит от размера рассматриваемого островка, то это слагаемое не влияет на размер критического зародыша¹⁶.

Исследуем зависимость свободной энергии от числа атомов в зародыше на экстремум (рис. 11.2), вычисляя производную

$$\frac{dF}{dN} = \frac{2\sigma a}{\sqrt{N}} + (\mu_{\text{ТВ}} - \mu_{\Gamma}). \quad (11.8)$$

Легко видеть, что зависимость $F(N)$ имеет максимум при условии $\mu_{\text{ТВ}} < \mu_{\Gamma}$ и положительном пересыщении ζ (рис. 11.2). Из условия $dF/dN = 0$ находим число атомов в критическом зародыше и критический линейный размер зародыша

$$N_{\text{кр}} = \frac{4\sigma^2 a^2}{(\mu_{\Gamma} - \mu_{\text{ТВ}})^2} \quad \text{и} \quad L_{\text{кр}} = a\sqrt{N_{\text{кр}}} = \frac{2\sigma a^2}{\mu_{\Gamma} - \mu_{\text{ТВ}}}. \quad (11.9)$$

Случайно сформировавшиеся зародыши докритического размера ($N < N_{\text{кр}}$) являются энергетически невыгодными. Стремление системы перейти в состояние с минимумом свободной энергии будет приводить к тому, что такие зародыши будут исчезать ($N \rightarrow 0$). Напротив, зародыши закритического размера ($N > N_{\text{кр}}$), флуктуационным образом преодолевшие энергетический барьер, в дальнейшем будут расти устойчиво ($N \rightarrow \infty$). Отметим, что размер критического зародыша сильно зависит от

¹⁵ Разность химических потенциалов частиц в газовой и конденсированной фазах можно выразить через пересыщение ζ [11.2, §1.5]

$$\mu_{\Gamma} - \mu_{\text{ТВ}} \equiv k_B T \ln(1 + \zeta), \quad (11.7)$$

где k_B – постоянная Больцмана. Если пересыщение равно нулю, то $\mu_{\Gamma} = \mu_{\text{ТВ}}$ и поэтому частицы в газовой фазе и на поверхности находятся в динамическом равновесии. Для малых пересыщений ($|\zeta| \ll 1$) получаем простую формулу: $\mu_{\Gamma} - \mu_{\text{ТВ}} = k_B T \cdot \zeta$.

¹⁶ Учёт энтропийного слагаемого является принципиально важным для правильной оценки скорости образования зародышей критического размера [11.2, §1.5], поскольку без этой поправки скорость нуклеации имеет нереально низкие значения – см. формулу (11.11).

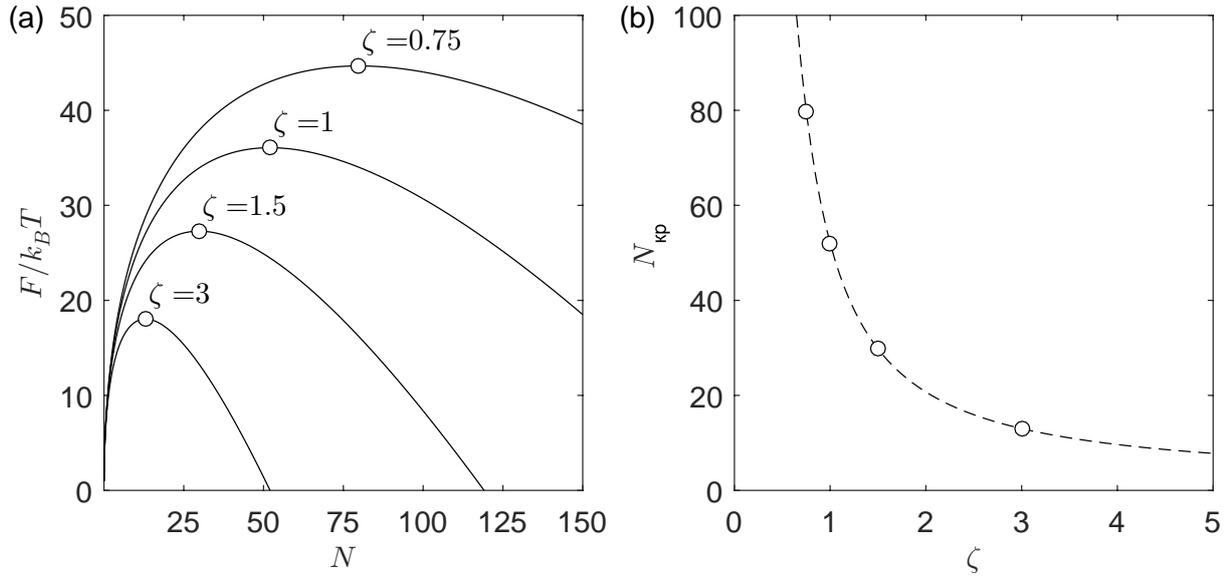


Рис. 11.2. (а) Зависимость свободной энергии F двумерного островка квадратной формы, определяемой выражением (11.6) без учёта энтропийного слагаемого, от числа частиц N для различных пересыщений ζ ; параметр $4\sigma a/(k_B T) = 10$. (б) Зависимость числа частиц для критического зародыша от пересыщения ζ согласно определению (11.7)

пересыщения и по мере уменьшения пересыщения критический зародыш неограниченно возрастает.

Подставляя (11.9) в (11.6), находим высоту активационного барьера

$$\begin{aligned}
 F_c \equiv F(N) \Big|_{N=N_{кр}} &= 4\sigma a \cdot \frac{2\sigma a}{(\mu_{\Gamma} - \mu_{ТВ})} + (\mu_{ТВ} - \mu_{\Gamma}) \cdot \frac{4\sigma^2 a^2}{(\mu_{\Gamma} - \mu_{ТВ})^2} - T S = \\
 &= \frac{4\sigma^2 a^2}{(\mu_{\Gamma} - \mu_{ТВ})} - T S. \quad (11.10)
 \end{aligned}$$

Используя распределение Гиббса, оценим вероятность образования зародыша критического размера при данной температуре

$$w \propto \exp\left(-\frac{F_c}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{4\sigma^2 a^2}{(\mu_{\Gamma} - \mu_{ТВ})} \frac{1}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(\frac{S}{k_B}\right). \quad (11.11)$$

Такая простая оценка показывает, что скорость нуклеации при большом значении параметра $4\sigma^2 a^2/(k_B T)$ сильно зависит от пересыщения и даже малое изменение разности $\mu_{\Gamma} - \mu_{ТВ}$ способно изменить скорость нуклеации на порядки.

11.3 Модель Колмогорова массовой кристаллизации: время формирования и толщина сплошной плёнки

Рассмотрим задачу массовой кристаллизации, решённую А. Н. Колмогоровым [11.4–11.5]. Пусть на плоской поверхности кристалла образуются

ся зародыши новой фазы (островки) выпуклой формы и постоянной высоты, которые для простоты будем считать дискообразными (рис. 11.3а). Скорость зародышеобразования α , которая характеризует число зародышей, образующихся в единицу времени на поверхности единичной площади, предполагается постоянной. Также будем считать, что, во-первых, все зародыши новой фазы, независимо от их текущего размера, растут вдоль подложки с постоянной линейной скоростью v и, во-вторых, скорость увеличения размера зародышей не изменяется при их столкновении, и зародыши разрастаются далее, «не замечая» друг друга. Требуется найти зависимость доли площади подложки q , которая не покрыта адсорбатом, к моменту времени t после начала роста плёнки.

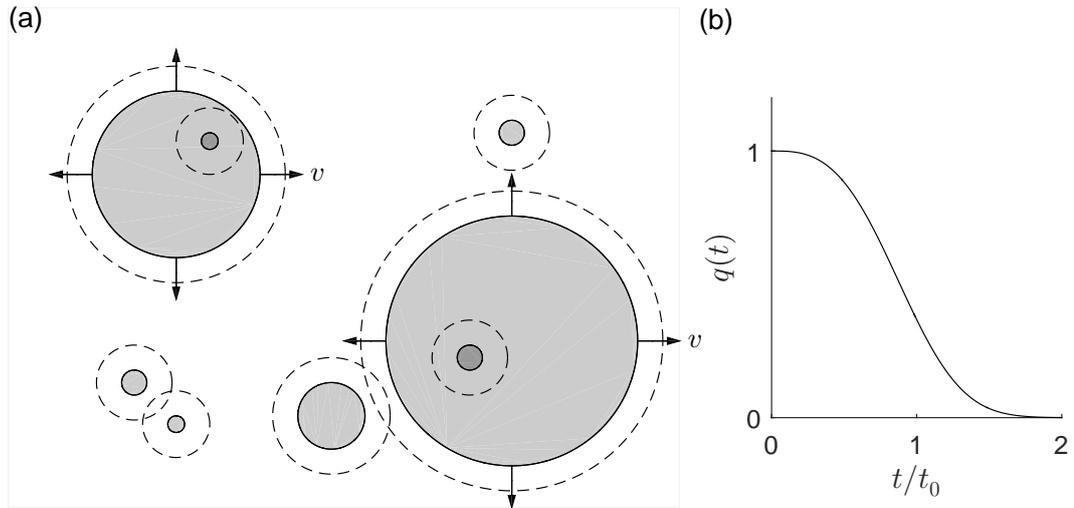


Рис. 11.3. (а) Схематическое представление процесса независимого роста двумерных островков с постоянной линейной скоростью v (вид сверху) и увеличение покрытия за время dt . Зародыши, показанные тёмно-серым цветом и образовавшиеся на поверхности «старых» зародышей, не вносят вклад в изменение площади покрытия. (б) Зависимость свободной от адсорбатов части поверхности q от времени t/t_0 согласно соотношению (11.14)

Очевидно, что изменение площади изолированного зародыша, возникшего в момент времени τ , за время dt равно

$$dS = 2\pi R(t) \cdot dR = 2\pi v^2 \cdot (t - \tau) dt,$$

где τ – момент времени появления зародыша, $t - \tau$ – время существования этого зародыша, $R(t) = v \cdot (t - \tau)$ – радиус зародыша в момент времени t . Эффективное изменение площади зародыша с учётом покрытой части подложки есть

$$dS_{\text{эфф}} = 2\pi v^2 (t - \tau) q(t) dt.$$

За интервал времени $[\tau, \tau + d\tau]$ возникает $dN = \alpha S_0 d\tau$ новых зародышей, где S_0 – площадь подложки. Отметим, что в этом выражении не следует исключать вероятность образования зародыша на уже покрытой адсорбатом

поверхности. В самом деле, в силу выпуклости формы островков и предполагаемого постоянства линейной скорости роста, вновь образовавшийся зародыш на поверхности «старого» зародыша не сможет догнать фронт кристаллизации и внести вклад в изменение доли покрытия (рис. 11.3а). Изменение эффективной площади всех зародышей, возникших в интервале времени $[\tau, \tau + d\tau]$, за интервал времени $[t, t + dt]$, можно записать в виде

$$dS_{\text{эфф}} = \int_0^t 2\pi v^2 (t - \tau) q(t) \alpha S_0 dt d\tau = 2\pi v^2 q(t) \alpha S_0 \frac{t^2}{2} dt.$$

Таким образом, мы приходим к дифференциальному уравнению для скорости изменения доли свободной от зародышей поверхности¹⁷

$$\dot{q}(t) \equiv -\frac{d}{dt} \left(\frac{S_{\text{эфф}}}{S_0} \right) = -\pi \alpha v^2 q(t) t^2. \quad (11.12)$$

Разделяя переменные в уравнении (11.12), получаем

$$\int_1^q \frac{dq}{q} = -\pi \alpha v^2 \int_0^t t^2 dt, \quad (11.13)$$

где нижние пределы интегрирования выбраны из условия $q = 1$ в начальный момент времени $t = 0$. После интегрирования приводим соотношение (11.13) к виду $\ln q = -(t/t_0)^3$, откуда следует, что свободная от адсорбатов доля подложки $q(t)$ убывает со временем по нелинейному экспоненциальному закону (рис. 11.3б)

$$q(t) = e^{-(t/t_0)^3}, \quad (11.14)$$

где

$$t_0 \equiv \sqrt[3]{\frac{3}{\pi v^2 \alpha}} \quad (11.15)$$

есть характерное время формирования сплошной плёнки по Колмогорову.

Теперь перейдем к модели трёхмерного роста и будем считать, что зародыши также растут вверх с линейной скоростью v_z . Изолированный зародыш в этой модели имеет форму конуса, для которого угол при основании определяется отношением v_z/v . Поверхность представляет собой массив соприкасающихся конусов (рис. 11.4). В рамках такой модели представляет

¹⁷ Легко понять, что на начальной стадии роста перекрытием зародышей можно пренебречь, поскольку $q \simeq 1$, и рассмотреть более простое уравнение $\dot{q}(t) = -\pi \alpha v^2 t^2$, откуда следует $q(t) \simeq 1 - (t/t_0)^3$ при $t \ll t_0$, где $t_0 = (3/\pi v^2 \alpha)^{1/3}$.

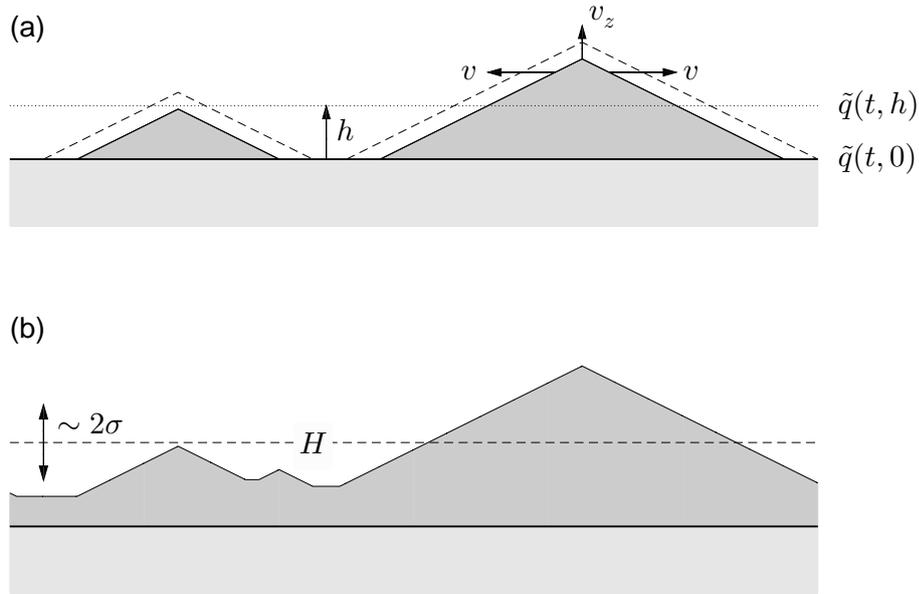


Рис. 11.4. (а) Схематическое представление начальной стадии независимого роста трёхмерных островков с постоянными линейными скоростями v и v_z (вид сбоку) и увеличение объёма островка за время dt . (б) Схематическое представление заключительной стадии роста трёхмерных островков и формирование сплошной шероховатой плёнки. Функция $\tilde{q}(t, h)$ описывает долю поверхности, заполненную веществом, на заданной высоте h , H – средняя высота плёнки адсорбата

интерес оценить среднюю толщину и шероховатость плёнки. Вероятность найти незакристаллизовавшийся участок в момент времени t на высоте h над подложкой определяется соотношением

$$\tilde{q}(t, h) = q\left(t - \frac{h}{v_z}\right) = \exp\left\{-\left(\frac{t - h/v_z}{t_0}\right)^3\right\}, \quad (11.16)$$

где $q(t)$ определяется формулой (11.14). Зная функцию распределения высот (11.16), можно вычислить все статистические характеристики. Однако мы воспользуемся соображениями размерности. Ясно, что средняя толщина должна выходить на линейную зависимость $H = v_z \cdot t$ при $t \gg t_0$ (рис. 11.5а). Среднеквадратическое отклонение формирующейся поверхности от идеальной плоскости должно монотонно возрастать и за время порядка t_0 выходить на постоянное значение порядка $v_z t_0$ (рис. 11.5б).

Итак, модель Колмогорова позволяет рассчитать важные характеристики формирующейся плёнки и потому часто используется для качественных оценок минимальной толщины сплошной плёнки. Кроме того, эта модель полезна при рассмотрении других задач кинетики фазовых переходов первого рода. К сожалению, во многих случаях сделанные допущения о независимом характере роста зародышей неверны.

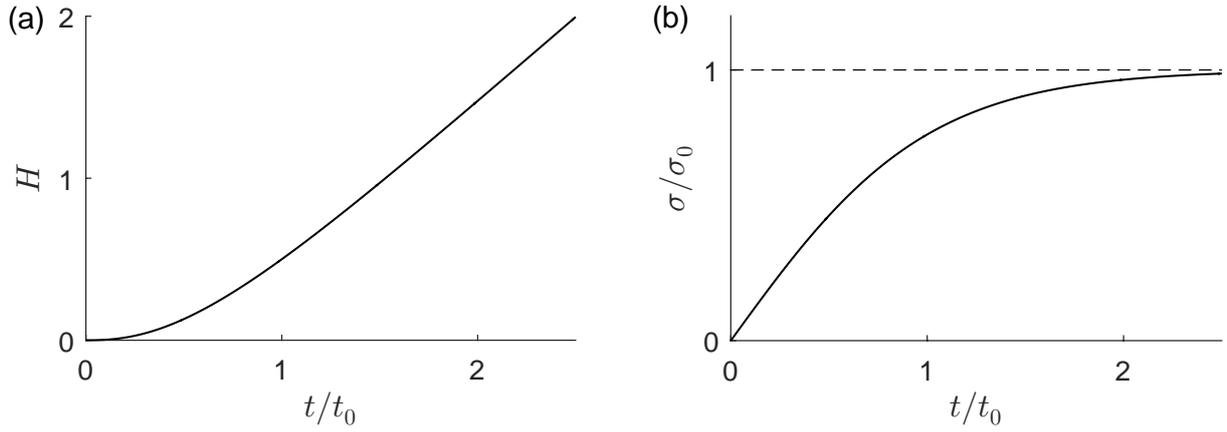


Рис. 11.5. (а) Схематическое представление зависимости средней высоты плёнки адсорбата H в модели Колмогорова от времени. (б) Схематическое представление зависимости нормированного стандартного отклонения шероховатой плёнки в модели Колмогорова от времени, где $\sigma_0 \sim v_z t_0$

11.4 Модель Лифшица-Слэзова: стадия коалесценции

Рассмотрим задачу об образовании и укрупнении¹⁸ трёхмерных зародышей (твёрдофазных островков) в облаке пересыщенного пара или в твёрдом растворе.

Начнём с вывода вспомогательного соотношения, связывающего радиус зародыша плотной фазы R с химическим потенциалом μ и давлением вблизи его поверхности. Запишем условие равенства химических потенциалов для разреженной и плотной фаз в состоянии термодинамического равновесия вблизи плоской поверхности

$$\mu_{\text{Г}}(p_0, T) = \mu_{\text{ТВ}}(p_0, T) \quad (11.17)$$

и вблизи искривлённой поверхности (рис. 11.6)

$$\mu_{\text{Г}}(p_0 + \delta p, T) = \mu_{\text{ТВ}}(p_0 + \delta p + \Delta p, T), \quad (11.18)$$

где p_0 – давление вдали от границы раздела фаз или давление вблизи плоской границы раздела; δp – изменение локального давления вблизи искривлённой части поверхности по сравнению с p_0 ; Δp – избыточное давление, зависящее от коэффициента поверхностного натяжения σ , радиуса кривизны R и определяемое формулой Лапласа (например, [11.6, §109])

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R}. \quad (11.19)$$

¹⁸ Коалесценция (лат. coalesco – соединяюсь) – слияние частиц (например, капель) внутри подвижной среды (жидкости, газа или твёрдого раствора) или на поверхности тела, сопровождающееся укрупнением капель.

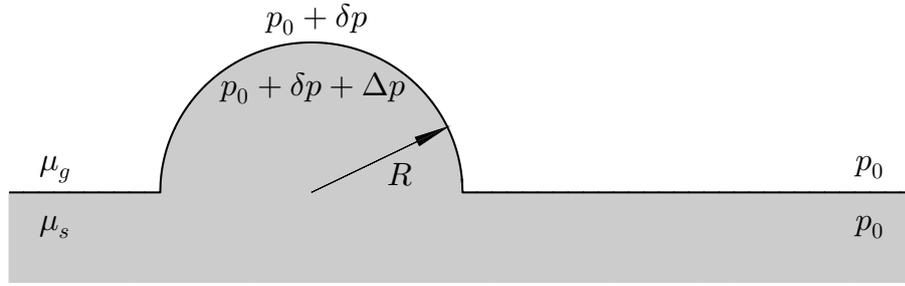


Рис. 11.6. Распределение давлений вблизи границы раздела между разреженной и плотной фазами в состоянии термодинамического равновесия

Разложим левую и правую часть уравнения (11.18) в ряд по малым параметрам δp и Δp

$$\mu_{\Gamma}(p_0, T) + \left(\frac{\partial \mu_{\Gamma}}{\partial p} \right)_{p_0, T} \delta p = \mu_{\text{ТВ}}(p_0, T) + \left(\frac{\partial \mu_{\text{ТВ}}}{\partial p} \right)_{p_0, T} \delta p + \left(\frac{\partial \mu_{\text{ТВ}}}{\partial p} \right)_{p_0, T} \Delta p,$$

откуда следует

$$\begin{aligned} \delta p &= \left(\frac{\partial \mu_{\text{ТВ}}}{\partial p} \right)_{p_0, T} \left\{ \left(\frac{\partial \mu_{\Gamma}}{\partial p} \right)_{p_0, T} - \left(\frac{\partial \mu_{\text{ТВ}}}{\partial p} \right)_{p_0, T} \right\}^{-1} \Delta p = \\ &= \frac{\Omega_0}{(\Omega'_0 - \Omega_0)} \cdot \frac{2\sigma}{R} \simeq \frac{\Omega_0}{\Omega'_0} \cdot \frac{2\sigma}{R}. \end{aligned} \quad (11.20)$$

При выводе этого соотношения мы учли, что объём Ω'_0 , приходящийся на одну частицу газовой фазы, существенно превышает объём Ω_0 , приходящийся на одну частицу плотной фазы¹⁹.

Будем рассматривать насыщенный пар над поверхностью плотной фазы как идеальный газ, описываемый уравнением состояния $pV = Nk_B T$, где

¹⁹ В состоянии термодинамического равновесия для системы с переменным числом частиц при постоянном давлении большой термодинамический потенциал достигает экстремума, поэтому

$$-S dT + V dp - N d\mu = 0 \quad \text{или} \quad d\mu = -\frac{S}{N} dT + \frac{V}{N} dp.$$

Иными словами, частная производная $(\partial \mu / \partial p)_T$ равна объёму одной частицы $\Omega = V/N$, где V – объём и N – число частиц. Равновесные объёмы, приходящиеся на одну частицу в разреженной и плотной фазах, вдали от искривлённой поверхности по определению равны

$$\Omega'_0 = \left(\frac{\partial \mu_{\Gamma}}{\partial p} \right)_{p_0, T_0} \quad \text{и} \quad \Omega_0 = \left(\frac{\partial \mu_{\text{ТВ}}}{\partial p} \right)_{p_0, T_0}.$$

N – число частиц газовой фазы. Отсюда следует, что объём, приходящийся на одну частицу, может быть представлен в виде

$$\Omega'_0 = \frac{V}{N} = \frac{k_B T}{p_0}.$$

Следовательно, давление и концентрация насыщенного пара над искривлённой поверхностью могут быть записаны в следующем виде

$$p = p_0 + \delta p \simeq p_0 + \frac{\Omega_0}{\Omega'_0} \cdot \frac{2\sigma}{R} \simeq p_0 \cdot \left(1 + \frac{2\sigma\Omega_0}{k_B T} \frac{1}{R} \right) \quad (11.21)$$

и

$$n = \frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T} = \frac{p_0}{k_B T} \cdot \left(1 + \frac{2\sigma\Omega_0}{k_B T} \frac{1}{R} \right). \quad (11.22)$$

Далее при изложении теории коалесценции Лифшица – Слёзова мы будем использовать обозначения, принятые в монографии [11.8, §100], и записывать зависимость концентрации частиц разреженной фазы вблизи искривлённой границы раздела разреженной и плотной фаз в виде

$$C_{\text{гр}}(a) = C_{\text{гр}}^\infty + \frac{\alpha}{a}, \quad (11.23)$$

где $\alpha = 2\sigma\Omega_0 C_{\text{гр}}^\infty / k_B T$ – коэффициент эффективного поверхностного натяжения, a – радиус зародыша (капли плотной фазы), $C_{\text{гр}}^\infty$ – концентрация частиц газовой фазы вблизи плоской поверхности ($a = \infty$).

Используя формулы (11.18), (11.19) и (11.20), запишем химический потенциал плотной фазы вблизи искривлённой поверхности

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_{\text{ТВ}}(p_0, T) + \left(\frac{\partial \mu_{\text{ТВ}}}{\partial p} \right)_{p_0, T} \delta p + \left(\frac{\partial \mu_{\text{ТВ}}}{\partial p} \right)_{p_0, T} \Delta p = \\ &= \mu_0 + \Omega_0 \cdot \frac{\Omega_0}{\Omega'_0} \cdot \frac{2\sigma}{R} + \Omega_0 \cdot \frac{2\sigma}{R} \simeq \\ &\simeq \mu_0 + \frac{2\sigma\Omega_0}{R} \quad \text{при условии} \quad \Omega'_0 \gg \Omega_0, \quad (11.24) \end{aligned}$$

где $\mu_0 \equiv \mu_{\text{ТВ}}(p_0, T)$ – равновесное значение химического потенциала для данной температуры вблизи плоской поверхности. Соотношение (11.24) поясняет, почему процесс, связанный с отрывом частицы от капли меньшего размера и присоединения её к капле бóльшего размера посредством диффузии через газовую фазу может быть энергетически выгодным.²⁰

²⁰ Сравните полученное соотношение (11.24) с выражением (9.25), которые было использовано в Лекции 9 при описании релаксации крупномасштабных поверхностных шероховатостей.

Будем предполагать, что концентрацию частиц $C(\mathbf{r}, t)$ в газовой фазе в каждый момент времени можно считать близкой к стационарной и удовлетворяющей уравнению Лапласа²¹ $\Delta C = 0$. Это уравнение для сферически-симметричного случая имеет вид

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} C(r) \right) = 0 \quad (11.25)$$

и элементарно интегрируется: $C(r) = A_1/r + A_2$, где A_1 и A_2 – произвольные постоянные. Добавляя к задаче (11.25) граничные условия

$$C \Big|_{r \rightarrow \infty} = C_0 \quad \text{и} \quad C \Big|_{r=a} = C_{\text{гр}}(a), \quad (11.26)$$

где C_0 – равновесная концентрация частиц в газовой фазе вдали от зародыша (или капли) плотной фазы, $C_{\text{гр}}(a)$ – равновесная концентрация частиц в газовой фазе на границе зародыша радиуса a . С учётом поправки (11.23) получаем распределение концентрации частиц разреженной фазы вблизи сферического зародыша плотной фазы

$$C(r) = (C_{\text{гр}}(a) - C_0) \frac{a}{r} + C_0 = \left(C_{\text{гр}}^{\infty} - C_0 + \frac{\alpha}{a} \right) \frac{a}{r} + C_0. \quad (11.27)$$

Типичная зависимость $C(r)$ представлена на рис. 11.7.

Для удобства описания системы введём два вспомогательных параметра: пересыщение

$$\zeta \equiv C_0 - C_{\text{гр}}^{\infty}, \quad (11.28)$$

которое равно разности концентрации частиц разреженной фазы вдали от зародышей и концентрации частиц вблизи плоских стенок, ограничивающих объём разреженной фазы; и радиус критического зародыша

$$a_{\text{кр}} \equiv \frac{\alpha}{C_0 - C_{\text{гр}}^{\infty}} = \frac{\alpha}{\zeta}. \quad (11.29)$$

²¹ Оценим типичные времена рассматриваемой задачи. Концентрация частиц газовой фазы удовлетворяет нестационарному уравнению диффузии $\partial C / \partial t = D \Delta C$, где D – коэффициент диффузии. Характерное время установления диффузионного потока по порядку величины равно $\tau_1 \sim \langle a \rangle^2 / D$, где $\langle a \rangle$ – средний размер зародыша. Характерное время изменения размера зародыша для задачи (11.32) по порядку величины равно

$$\tau_2 \sim \frac{\langle a \rangle}{D \Omega_0 (\partial C / \partial r)} \sim \frac{\langle a \rangle^2}{D \Omega_0 \cdot \zeta},$$

где ζ – пересыщение для газовой фазы. Величина τ_2 совпадает с оценкой параметра t_0 [см. соотношение (11.33)] при условии, что на заключительном этапе коалесценции средний размер зародыша совпадает с критическим размером зародыша. Следовательно, на заключительном этапе коалесценции ($\zeta \ll 1$) справедливо соотношение $\tau_1 / \tau_2 \sim \Omega_0 \cdot \zeta \ll 1$ или $\tau_1 \ll \tau_2$. Иными словами, при анализе медленного роста островков можно считать, что в каждый момент времени распределение параметров частиц газовой фазы близко к стационарному.

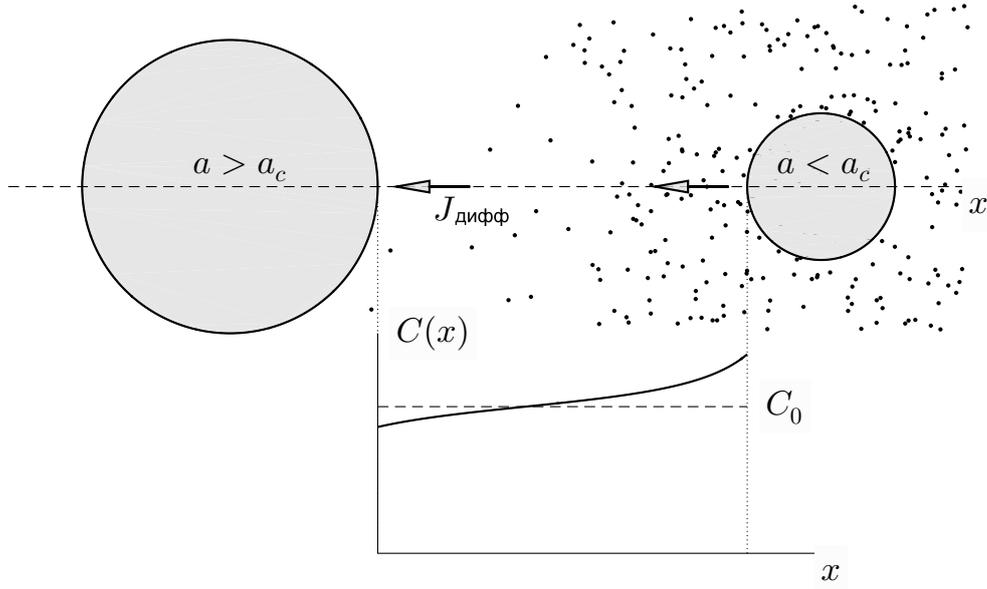


Рис. 11.7. Схематическое представление зависимости концентрации частиц в газовой фазе вдоль линии, соединяющей центры двух зародышей, согласно соотношению (11.30)

Используя эти параметры, перепишем соотношение (11.27) в виде

$$C(r) = \frac{\alpha}{r} \left(1 - \frac{a}{a_{\text{кр}}} \right) + C_0. \quad (11.30)$$

Следовательно, концентрация частиц газовой фазы на границе зародыша с радиусом $a < a_{\text{кр}}$ превышает равновесную концентрацию C_0 , и наоборот.

Запишем уравнение для скорости роста зародыша радиуса a за счёт диффузионного потока $\mathbf{J}_{\text{дифф}} = -D\nabla C$ частиц газовой фазы через поверхность капли площадью $4\pi a^2$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{4\pi}{3} a^3 \right) = -4\pi a^2 \Omega_0 J_{\text{дифф}} \Big|_{r=a} = 4\pi a^2 D \Omega_0 \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=a}, \quad (11.31)$$

где D – коэффициент диффузии для частиц газовой фазы. Физический смысл уравнения (11.31) очень прост: диффузионный поток направлен от области с бóльшей концентрацией к области с мёньшей концентрацией, поэтому если $\partial C / \partial r > 0$, то поток атомов будет направлен к зародышу и он станет увеличиваться в размерах. Принимая во внимание соотношение (11.27), получаем

$$\begin{aligned} \frac{da}{dt} &= D \Omega_0 \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=a(t)} = D \Omega_0 \left(C_{\text{гр}}^\infty(t) - C_0(t) + \frac{\alpha}{a(t)} \right) \left(-\frac{a(t)}{r^2} \right) = \\ &= \frac{D \Omega_0 \alpha}{a(t)} \left(\frac{1}{a_{\text{кр}}(t)} - \frac{1}{a(t)} \right). \end{aligned} \quad (11.32)$$

Для удобства дальнейшего анализа введём естественный масштаб времени

$$t_0 = \frac{a_{\text{кр}}^3(0)}{D \Omega_0 \alpha}, \quad (11.33)$$

где $a_{\text{кр}}(0)$ – размер критического зародыша в начале стадии коалесценции, и перейдем к уравнению вида

$$\dot{a} \equiv \frac{da}{dt'} = \frac{a_{\text{кр}}^3(0)}{a(t')} \left(\frac{1}{a_{\text{кр}}(t')} - \frac{1}{a(t')} \right), \quad (11.34)$$

где $t' = t/t_0$ – безразмерное время. Легко видеть, что если радиус зародыша меньше критического значения ($a < a_{\text{кр}}$), то $da/dt < 0$ и поэтому такой зародыш будет растворяться (или испаряться); если радиус зародыша больше критического значения ($a > a_{\text{кр}}$), то $da/dt > 0$ и такой зародыш будет неограниченно расти. Можно сказать, что зародыши взаимодействуют через концентрационное поле частиц в газовой фазе. Все это принципиально отличает диффузионный рост ансамбля взаимодействующих зародышей от предположений независимого роста зародышей в модели Колмогорова и создает серьёзные проблемы для его описания.

Введём функцию распределения зародышей по размерам $f(t, a)$ таким образом, что интеграл

$$N(t') = \int_0^{\infty} f(a, t') da$$

равен числу зародышей в единице объёма. Рассматривая $v_a = \dot{a}$ как скорость перемещения зародышей в пространстве размеров, получаем уравнение непрерывности в пространстве размеров

$$\frac{\partial f}{\partial t'} + \frac{\partial}{\partial a} (\dot{a} f) = 0, \quad (11.35)$$

Закон сохранения полного количества вещества выражается уравнением

$$\zeta(t') + q(t') = Q_0, \quad (11.36)$$

где $\zeta(t')$ есть текущее пересыщение раствора, $Q_0 = \text{const}$ есть полный начальный объём вещества,

$$q(t') = \frac{4\pi}{3} \int a^3 f(a, t') da \quad (11.37)$$

есть текущий объём образовавшихся зародышей.

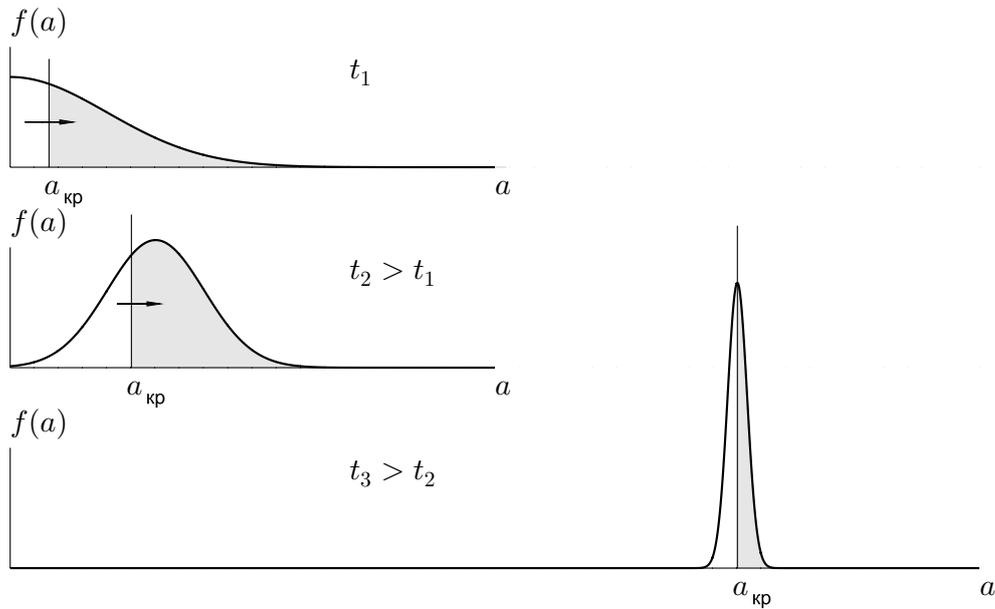


Рис. 11.8. Схематическое представление функции распределения $f(a, t')$ в различные моменты времени, a_c – мгновенное значение критического размера зародыша. Стрелки указывают на процесс увеличения доли островков с размером, превышающим критический размер, за счёт островков меньшего размера. Заметим, что площадь под кривой $f(a, t')$ увеличивается с течением времени, что отражает переход вещества из газовой в плотную фазу в процессе коалесценции капель и уменьшение пересыщения системы

Существенный шаг в решении этой проблемы был сделан И. М. Лифшицем и В. В. Слёзовым [11.9]. Полное решение этой задачи довольно громоздко [11.8, §100], поэтому мы ограничимся рассмотрением, основанном на гипотезе о «скейлинговом» или автомодельном характере функции распределения [11.10].

Можно показать (Приложение 1), что на заключительном этапе функция распределения зародышей по размерам $f(t, a)$ имеет вид

$$f(a, t') = \frac{A}{a_{\text{кр}}^4(t')} \mathcal{F}\left(\frac{a}{a_{\text{кр}}(t')}\right), \quad (11.38)$$

где $\mathcal{F}(x)$ – некоторая функция, имеющая узкий пик (рис. 11.8). Зависимость размера критического зародыша от времени даётся асимптотической формулой

$$a_{\text{кр}}(t') \propto (t')^{1/3} \quad \text{при } t' \rightarrow \infty. \quad (11.39)$$

Следовательно, что число зародышей плотной фазы в единице объёма со временем уменьшается по закону

$$N(t') = \int f(a, t') da = \frac{A}{a_{\text{кр}}^4(t')} \int \mathcal{F}\left(\frac{a}{a_{\text{кр}}(t')}\right) da = \\ = \frac{A}{a_{\text{кр}}^4(t')} a_{\text{кр}}(t') \int \mathcal{F}(x) dx \propto \frac{1}{a_{\text{кр}}^3(t')}$$

или

$$N(t') \propto \frac{1}{t'}. \quad (11.40)$$

С помощью соотношения $N(t') \cdot (4\pi/3) \langle a(t') \rangle^3 = Q_0$ можно определить средний размер зародыша и показать, что $\langle a \rangle$ растёт со временем по закону

$$\langle a(t') \rangle \propto (t')^{1/3} \quad \text{при } t' \rightarrow \infty, \quad (11.41)$$

который ожидаемо совпадает с зависимостью размера критического зародыша от времени (11.39). Эволюция функции распределения $f(a, t')$ представлена на рис. 11.8.

Формулы (11.38) – (11.41) формулируют основные результаты модели коалесценции Лифшица – Слёзова. Мы показали, что зародыши плотной фазы после их появления разрастаются, поэтому пересыщение в системе падает и, соответственно, радиус критического зародыша растёт. Следовательно, зародыши с размерами меньше критического будут испаряться, а зародыши с размерами больше критического будут продолжать расти за счёт исчезающих мелких капель. Это приводит к уменьшению полного числа зародышей и увеличению их среднего размера. Рассмотренная задача имеет отношение к распаду твёрдых растворов, который мы будем рассматривать в Лекции 12 с несколько других позиций.

11.5 Динамика эшелона ступеней монокристаллической высоты

В заключение этой лекции рассмотрим ещё один пример коллективного поведения, обусловленный «диффузионным» взаимодействием при росте кристалла – задачу о движении эшелона монокристаллических ступеней. Как известно из курса кристаллографии, отклонение поверхности кристалла на угол θ от одной из плотноупакованных (сингулярных) плоскостей приводит к образованию системы ступеней атомарной высоты, плотность которых определяется углом разориентации θ (рис. 11.9а).

Интерес представляет коллективная динамика массива ступеней монокристаллической высоты в процессе гомоэпитаксиального роста (например, [11.11–11.12]). Для простоты будем считать ступени прямолинейными и выберем

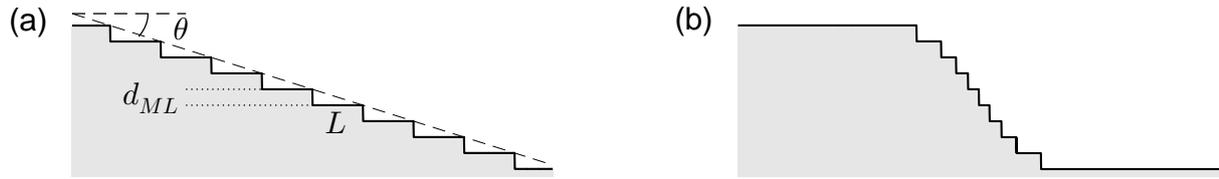


Рис. 11.9. (а) Схематическое представление эшелона ступеней моноатомной высоты и атомарно-гладких террас равной ширины. Угол разориентации θ определяет среднюю ширину террас $L = d_{ML}/\text{tg } \theta$, где d_{ML} – высота монослоя для данного семейства атомных плоскостей. (б) Схематическое представление структуры «макроступени», образованной в процессе замедления скорости линейного продвижения ступеней

ось x перпендикулярно атомарным ступеням (рис. 11.10а). Используя второй закон диффузии Фика, запишем уравнение для концентрации газа адатомов с учётом десорбции

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{n}{\tau} + J_0, \quad (11.42)$$

где D – коэффициент поверхностной диффузии, τ – время жизни адсорбированного атома, J_0 – диффузионный поток атомов из газовой фазы на поверхность, который мы будем считать постоянным. Уравнение диффузии (11.42) в стационарном случае можно записать в виде

$$\frac{d^2}{dx^2} n(x) - \frac{1}{\ell^2} n(x) + \frac{J_0}{D} = 0, \quad (11.43)$$

где $\ell = \sqrt{D\tau}$ – диффузионная длина. Предполагая, что свободный адатом, достигший монокатомной ступени, встраивается в ступень и уже не возвращается на террасу в качестве свободного адатома, запишем граничные условия для уравнения (11.43)

$$n(x) \Big|_{x=0} = 0 \quad \text{и} \quad n(x) \Big|_{x=L} = 0, \quad (11.44)$$

где L – расстояние между ступенями, которое пока предполагается одинаковым для всего эшелона ступеней.

Решение, удовлетворяющее граничным условиям (11.44), может быть представлено в виде (рис. 11.10а)

$$n(x) = -\frac{J_0 \ell^2}{D} \frac{\text{ch}(x/\ell - L/2\ell)}{\text{ch}(L/2\ell)} + \frac{J_0 \ell^2}{D}. \quad (11.45)$$

Используя выражение (11.45), вычислим диффузионный поток адсорбированных атомов вдоль поверхности к ступени, находящейся при $x = 0$, со стороны террасы справа от ступени

$$J_{\text{дифф}} \Big|_{x=0} = -D \left(\frac{dn}{dx} \right)_{x=0} = -J_0 \ell \text{th} \left(\frac{L}{2\ell} \right).$$

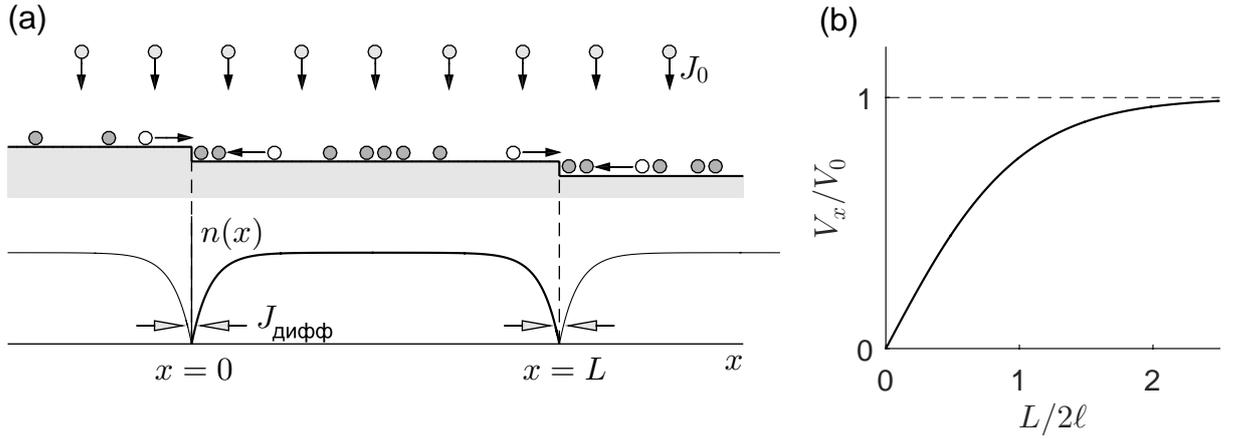


Рис. 11.10. (а) Схематическое представление процесса встраивания адатомов в ступени моноатомной высоты и зависимость равновесной концентрации адатомов n на террасах от координаты x согласно соотношению (11.45). (б) Зависимость линейной скорости V_x от ширины террас L согласно соотношению (11.46)

Линейная скорость роста ступени при $x = 0$ за счёт диффузионного потока частиц равна

$$V_x = 2a^2 |J_{\text{дифф}}| = V_0 \operatorname{th} \left(\frac{L}{2\ell} \right), \quad (11.46)$$

где $V_0 = 2a^2 J_0 \ell$ – скорость движения ступеней в пределе $L \rightarrow \infty$, a – линейный размер атома, a^2 – оценка увеличения площади террасы за счёт присоединения к ступени одного атома, коэффициент «2» учитывает суммарный поток со стороны террас, расположенных справа и слева от точки $x = 0$ (рис. 11.10а). Зависимость V_x от равновесной ширины террас L показана на рис. 11.10б.

Если среднее расстояние между моноатомными ступенями и типичная ширина атомарно-гладких террас велики по сравнению с диффузионной длиной, то они при поступлении вещества двигаются согласованно с постоянной скоростью V_0 , «не обращая внимания» друг на друга. При уменьшении ширины террас скорость движения ступеней падает и при $L \lesssim \ell$ становится пропорциональной расстоянию между ступенями: $V_x \simeq V_0 L / (2\ell)$. Неоднородность потока испаряемого вещества и/или присутствие несовершенств кристаллической структуры, таких как дефекты упаковки, дислокации или инородные включения, способны повысить локальную плотность ступеней и замедлить скорость их продвижения. Этот процесс может привести к лавинообразному уменьшению скорости движения большого числа ступеней, появлению гигантских плоских террас и «макроступеней» (сгустков моноатомных ступеней), аналогичных кинематическим ударным волнам или автомобильным пробкам (рис. 11.9б и 11.11б).

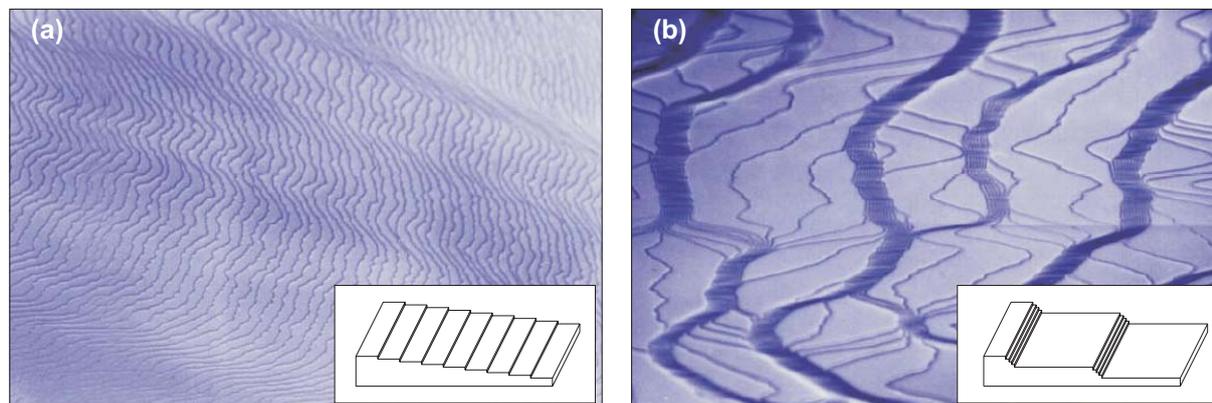


Рис. 11.11. Топографическое изображение поверхности кристалла Si(111), полученное методом отражательной электронной микроскопии в условиях сверхвысокого вакуума, до (а) и после (b) прогрева образца постоянным током до температуры сублимации кремния (порядка 1300°С). В результате прогрева система атомных ступеней на поверхности Si(111) быстро трансформируется в кластеры – эшелоны ступеней, которые на изображении появляются в виде широких тёмных полос. Рисунок заимствован из работы [11.11]

Список литературы

- 11.1 Оура К., Лифшиц В. Г., Саранин А. А., Зотов А. В., Катаяма М. *Введение в физику поверхности*. – М.: Наука, 2006. – 490 с.
- 11.2 Дубровский В. Г., *Теория формирования эпитаксиальных наноструктур*. – М.: Физматлит, 2009. – 346 с.
- 11.3 Dubrovskii V. G. *Nucleation Theory and Growth of Nanostructures*. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014. – 601 p.
- 11.4 Колмогоров А. Н. *К статистической теории кристаллизации металлов* // Известия АН СССР, серия математическая, т. 3, вып. 3, с. 355-359 (1937).
- 11.5 Беленький В. З. *Геометрико-вероятностные модели кристаллизации*. – М.: Наука, 1980.
- 11.6 Сивухин Д. В. *Общий курс физики: учебное пособие для вузов в 5 т. Т. II. Термодинамика и молекулярная физика*. – Изд. 5-е, испр. – М.: Физматлит, 2005. – 544 с.
- 11.7 Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Теоретическая физика: Учебн. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. V. Статистическая физика. Ч. 1*. – 5-е изд. – М.: Физматлит, 2001. – 616 с.
- 11.8 Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Теоретическая физика: Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. X. / Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая*

кинетика. – 2-е изд., испр. – М.: Физматлит, 2002. – 536 с.

- 11.9 Лифшиц И. М., Слёзов В. В. *О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов* // Журнал экспериментальной и теоретической физики, т. 35, с. 479-492 (1958).
- 11.10 Колоколов И. В., Образовский Е. Г., Подивилов Е. В. *Физическая кинетика*. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: МФТИ. – Новосибирск: НГУ. – 2012. – 227 с.
- 11.11 Латышев А. В., Фебина Л. И., *Прогулка по атомным ступеням* // Наука из первых рук, т. 60, №6 (2015).
- 11.12 Чернов А. А. *Слоисто-спиральный рост кристаллов* // Успехи физических наук, т. 73, с. 277–331 (1961).

Приложение 1

Следуя работе [11.10], проведем анализ свойств решений уравнений (11.34)–(11.37), основываясь на гипотезе об автомодельном виде функции распределения зародышей по размерам на заключительной стадии коалесценции. Будем предполагать, что функция распределения $f(a, t')$ в каждый момент времени зависит от мгновенного размера критического зародыша $a_{\text{кр}}(t')$ и отношения $x(t') \equiv a/a_{\text{кр}}(t')$ следующим образом

$$f(a, t') = \frac{A}{a_{\text{кр}}^n(t')} \mathcal{F}\left(\frac{a}{a_{\text{кр}}(t')}\right), \quad (11.47)$$

где $\mathcal{F}(x)$ – безразмерная функция, конкретный вид которой не важен для нашего анализа, A – постоянная, которая может быть определена из условия нормировки функции распределения. Такой характер функции распределения подтверждается и более точными расчётами [11.8, §100].

Показатель степени n в формуле (11.47) определим из условия сохранения количества вещества (11.36)–(11.37). Предполагая, что на заключительной стадии коалесценции всё имеющееся вещество в основном сосредоточено в каплях плотной фазы, положим $\zeta(t') \simeq 0$ и получим

$$\begin{aligned} \frac{4\pi}{3} \int a^3 \frac{A}{a_{\text{кр}}^n(t')} \mathcal{F}\left(\frac{a}{a_{\text{кр}}(t')}\right) da &= \\ &= \frac{4\pi A}{3} a_{\text{кр}}^{4-n}(t') \int x^3 \mathcal{F}(x) dx = Q_0. \end{aligned} \quad (11.48)$$

Для того чтобы левая часть уравнения (11.48) не зависела от времени, необходимо положить $n = 4$, поэтому

$$f(a, t') = \frac{A}{a_{\text{кр}}^4(t')} \mathcal{F}\left(\frac{a}{a_{\text{кр}}(t')}\right). \quad (11.49)$$

Определим условия, при которых функция (11.49) может быть решением кинетического уравнения (11.49), для чего подставим предполагаемый вид функции распределения в уравнение (11.49) и получим

$$\frac{\partial}{\partial t'} \left\{ \frac{A}{a_{\text{кр}}^4(t')} \mathcal{F}\left(\frac{a}{a_{\text{кр}}(t')}\right) \right\} + \frac{\partial}{\partial a} \left\{ \dot{a}(t') \frac{A}{a_{\text{кр}}^4(t')} \mathcal{F}\left(\frac{a}{a_{\text{кр}}(t')}\right) \right\} = 0. \quad (11.50)$$

Вычислим частные производные

$$\mathcal{D}_1 \equiv \frac{\partial}{\partial t'} \left\{ \frac{A}{a_{\text{кр}}^4(t')} \mathcal{F}\left(\frac{a}{a_{\text{кр}}(t')}\right) \right\} = \frac{A}{a_{\text{кр}}^5(t')} \dot{a}_{\text{кр}}(t') \left\{ -4 \mathcal{F}(x) - x \mathcal{F}'(x) \right\}$$

и

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_2 &\equiv \frac{\partial}{\partial a} \left\{ \dot{a}(t') \frac{A}{a_{\text{кр}}^4(t')} \mathcal{F}\left(\frac{a}{a_{\text{кр}}(t')}\right) \right\} = \\ &= \frac{A}{a_{\text{кр}}^4(t')} \left\{ \frac{\partial \dot{a}(t')}{\partial a} \mathcal{F}(x) + \frac{\dot{a}(t')}{a_{\text{кр}}(t')} \mathcal{F}'(x) \right\}. \end{aligned}$$

Для дальнейшего упрощения выражения \mathcal{D}_2 необходимо вычислить частную производную $\dot{a}(t')$ по a , используя уравнение (11.34)

$$\frac{\partial \dot{a}(t')}{\partial a} = -\frac{D\Omega_0 \alpha}{a^2(t')} \frac{1}{a_{\text{кр}}(t')} + \frac{2D\Omega_0 \alpha}{a^3(t')}.$$

Следовательно,

$$\mathcal{D}_2 = \frac{A}{a_{\text{кр}}^7(t')} D\Omega_0 \alpha \left\{ \left(-\frac{1}{x^2} + \frac{2}{x^3} \right) \mathcal{F}(x) + \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x^2} \right) \mathcal{F}'(x) \right\}.$$

Подставим частные производные \mathcal{D}_1 и \mathcal{D}_2 в уравнение (11.50) и получим дифференциальное уравнение для функции $\mathcal{F}(x)$

$$\begin{aligned} &A \frac{\dot{a}_{\text{кр}}(t')}{a_{\text{кр}}^5(t')} \left\{ -4 \mathcal{F}(x) - x \mathcal{F}'(x) \right\} + \\ &+ A \frac{1}{a_{\text{кр}}^7(t')} D\Omega_0 \alpha \left\{ \left(-\frac{1}{x^2} + \frac{2}{x^3} \right) \mathcal{F}(x) + \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x^2} \right) \mathcal{F}'(x) \right\} = 0. \end{aligned} \quad (11.51)$$

Для того чтобы предполагаемое решение (11.49) являлось решением уравнения (11.51) в произвольный момент времени, необходимо, чтобы зависимость первого и второго слагаемых от времени была одинаковой

$$\frac{\dot{a}_{\text{кр}}(t')}{a_{\text{кр}}^5(t')} = \frac{\text{const}}{a_{\text{кр}}^7(t')},$$

откуда следует

$$\dot{a}_{\text{кр}}(t') = \frac{\text{const}}{a_{\text{кр}}^2(t')}, \quad (11.52)$$

После разделения переменных в (11.52) и интегрирования получаем, что на больших временах справедливо асимптотическое выражение

$$a_{\text{кр}}(t') \propto (t')^{1/3} \quad \text{при} \quad t' \rightarrow \infty. \quad (11.53)$$

Строгая и последовательная теория [11.8, §100] подтверждает полученный нами результат:

$$a_{\text{кр}}(t') \simeq a_{\text{кр}}(0) \cdot \left(\frac{4}{9} t'\right)^{1/3} \quad \text{при} \quad t' \rightarrow \infty.$$

Глава 4

Формирование доменов и структура межфазных границ

Лекция 12. Распад твёрдых растворов

Термодинамика распадающихся твёрдых растворов. Феноменологическая модель межфазной границы. Диффузия в распадающемся растворе: модель Кана – Хилларда.

12.1 Термодинамика распадающихся твёрдых растворов

Рассмотрим двухкомпонентный твёрдый раствор, в котором концентрация компонент неоднородна. Будет ли процесс релаксации к состоянию равновесия (например, посредством диффузии) приводить к нарастанию или уменьшению этой неоднородности? Обсуждение этого вопроса и является целью данной лекции.

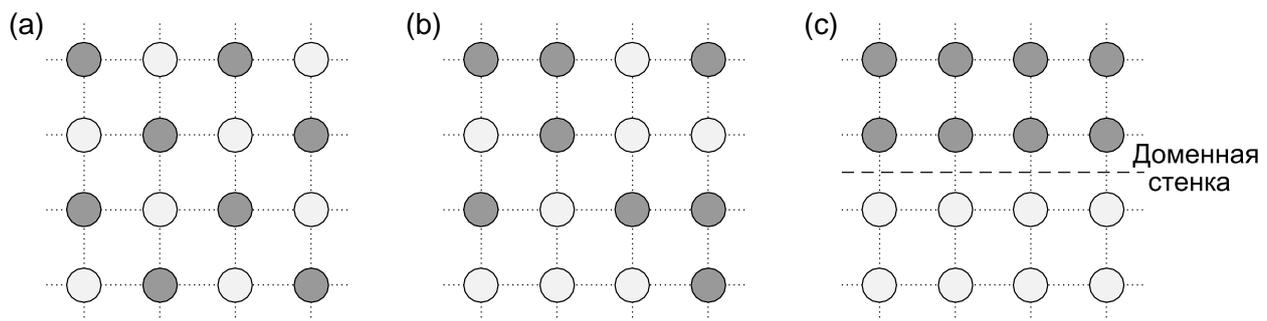


Рис. 12.1. Модель двухкомпонентного твёрдого раствора: перемешанное состояние, соответствующее периодической структуре (а), перемешанное микроскопически неоднородное состояние (b) и состояние с пространственным разделением фаз и доменной стенкой (c)

Рассмотрим для определенности раствор замещения, состоящий из атомов сортов A и B (рис. 12.1). Мы будем учитывать взаимодействие ближай-

ших соседей, для чего введём энергии взаимодействия однотипных ($-E_{AA}$ и $-E_{BB}$) и разнотипных ($-E_{AB}$) атомов, явно указывая, что энергия меж-атомного взаимодействия является отрицательной величиной, а введённые нами величины $E_{X,Y}$ являются положительными. Разность между энергией взаимодействия разнотипных атомов и средней энергией взаимодействия однотипных атомов будем называть энергией смещения

$$E_{\text{см}} \equiv E_{AB} - \frac{(E_{AA} + E_{BB})}{2}. \quad (12.1)$$

Покажем, что свойства системы определяются знаком параметра $E_{\text{см}}$.

Пусть $C = N_A/N$ и $1 - C = N_B/N$ есть локальные объёмные доли атомов сортов A и B в твёрдом растворе, соответственно; здесь N_A – число атомов сорта A , N_B – число атомов сорта B и $N = N_A + N_B$ есть полное число атомов твёрдого раствора. Запишем внутреннюю энергию твёрдого раствора в *приближении среднего поля* в виде

$$U = -\frac{N}{2} \left\{ E_{AA} \cdot p_{AA} + E_{BB} \cdot p_{BB} + 2E_{AB} \cdot p_{AB} \right\}. \quad (12.2)$$

Здесь множитель $1/2$ явно учитывает то обстоятельство, что энергия взаимодействия определяется для пары атомов. Выражение (12.3) связывает внутреннюю энергию системы с вероятностями обнаружения пары одинаковых или различных атомов на соседних узлах решетки: $p_{AA} = C^2$, $p_{BB} = (1 - C)^2$ и $p_{AB} = C(1 - C)$. Введем параметр

$$\eta \equiv C - \frac{1}{2}, \quad (12.3)$$

который описывает отличие локальной концентрации атомов сорта A от равновесной концентрации, равной $1/2$ для полностью перемешанного раствора. Перепишем выражение для внутренней энергии, ограничиваясь учётом квадратичных по η слагаемых

$$U \simeq U_0 + N \frac{(E_{BB} - E_{AA})}{2} \eta + N E_{\text{см}} \eta^2 \quad \text{при } |\eta| \ll 1, \quad (12.4)$$

где $U_0 = -N(E_{AA} + E_{BB} + 2E_{AB})/8$. Отметим, что линейное по концентрации слагаемое в соотношении (12.4) отлично от нуля при $E_{AA} \neq E_{BB}$.

Очевидно, что если $E_{\text{см}} > 0$, минимуму внутренней энергии соответствует полностью перемешанное состояние ($\eta = 0$ или $C = 1/2$). Иными словами, имеется тенденция к образованию сверхструктуры из чередующихся атомов типа $A - B - A - B - \dots$ (рис. 12.1а). Такие твёрдые растворы называются упорядочивающимися, например, раствор Co/Pt [12.1]. Физические процессы и свойства таких систем весьма интересны. Например, попытка расположить атомы упорядочивающегося раствора на гексагональной решётке (рис. 12.2), показывает, что основное состояние системы

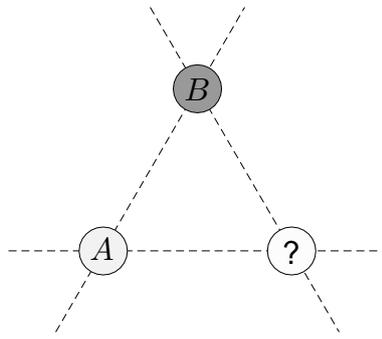


Рис. 12.2. Фрагмент гексагональной решётки, на которой сделана попытка разместить атомы упорядочивающегося твёрдого раствора с $E_{\text{см}} > 0$

вырождено. Такие системы, обладающие свойствами стёкол [12.2], часто называют фрустрированными (frustration – неудовлетворённость). Обсуждение фрустрированных систем и систем с положительной энергией смешения выходит за рамки данного курса.

Для твёрдых растворов с $E_{\text{см}} < 0$ перемешанное состояние (с параметром $\eta = 0$) соответствует максимуму внутренней энергии, следовательно, система имеет тенденцию к распаду и пространственному разделению компонент. К этому классу твёрдых растворов относятся Fe/Cr, Co/Cu, Au/Ni и многие другие. Экспериментально было установлено, что для каждой пары веществ существует критическая температура T_c , выше которой вещества смешиваются (рис. 12.1a или 12.1b), а при $T < T_c$ раствор распадается на две фазы, одна из которых обогащена атомами сорта A , а другая содержит, в основном, атомы сорта B (рис. 12.1c). Этот факт позволяет построить феноменологическую теорию распадающихся растворов¹ при температуре, близкой к критической температуре фазового перехода. Далее для простоты будем считать $E_{AA} = E_{BB}$.

Равновесное состояние системы при фиксированной температуре T соответствует минимуму свободной энергии $F = U - TS$, для чего необходимо вычислить энтропию S . Для оценки энтропии применим формулу

¹ Если отождествить атомы сортов A и B с атомами, имеющими средний спин $+1/2$ и $-1/2$, то рассматриваемая в этой лекции решёточная модель распада двухкомпонентного раствора совпадает с моделью Изинга, известной в физике магнетизма, для случая нулевого внешнего магнитного поля (см. Лекцию 15). Для магнитных систем перемешанное состояние следует рассматривать как аналог немагнитной фазы (рис. 12.1b), а состояние с фазовым расслоением компонент – как магнитную доменную структуру (рис. 12.1c). Очевидно, что энергия смешения для модели Изинга должна быть отрицательной:

$$E_{\text{см}} = -U_{\uparrow\downarrow} - \frac{(-U_{\uparrow\uparrow} - U_{\downarrow\downarrow})}{2} = -J - \frac{(J + J)}{2} = -2J,$$

где $J > 0$ – феноменологическая константа взаимодействия параллельных и антипараллельных спинов (см. Лекцию 15).

Больцмана $S = k_B \ln W$, которая связывает энтропию и число микросостояний $W = N!/(N_A! N_B!)$ ²

$$S = k_B \ln \frac{N!}{N_A! N_B!} \simeq k_B \left\{ N \ln N - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B \right\} \simeq -k_B N \left\{ C \ln C + (1 - C) \ln (1 - C) \right\}. \quad (12.5)$$

Легко видеть, что энтропия максимальна $S_{\text{макс}} = k_B N \ln 2$ для полностью перемешанного состояния ($C = 1/2$) и приближается к нулю при $C = 0$ или $C = 1$. Выразим энтропию через η и разложим зависимость энтропии от параметра η с точностью до слагаемых четвертого порядка

$$S \simeq k_B N \left(\ln 2 - 2\eta^2 - \frac{4}{3}\eta^4 \right) \quad \text{при} \quad |\eta| \ll 1. \quad (12.6)$$

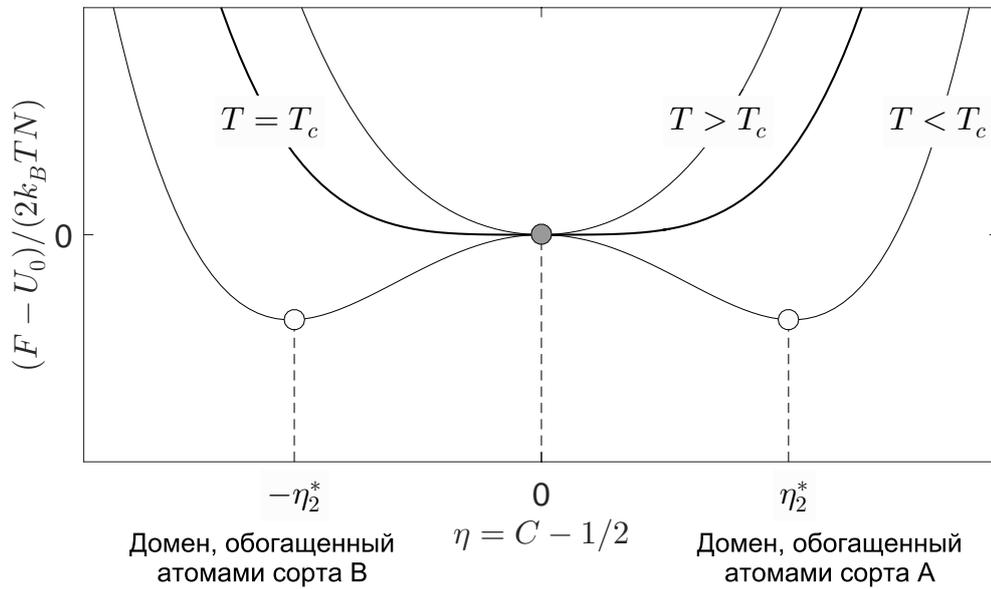


Рис. 12.3. Зависимость нормированной свободной энергии твёрдого раствора, описываемой уравнением (12.9), от параметра η и температуры

Соотношения (12.4) и (12.6) позволяют записать свободную энергию в следующем виде

$$F = U - TS = U_0 + N (E_{\text{см}} + 2k_B T) \eta^2 + \frac{4}{3} N k_B T \eta^4. \quad (12.7)$$

Критическая температура фазового перехода соответствует смене знака у квадратичного слагаемого, поэтому $E_{\text{см}} + 2k_B T_c = 0$ или

$$T_c = -\frac{E_{\text{см}}}{2k_B}. \quad (12.8)$$

² Аналогичный расчёт был проведен в Лекции 9 при анализе фазового перехода поверхности в шероховатое состояние. Сравните полученную формулу (12.5) с выражением (9.19).

Следовательно, для температур, близких к критической температуре фазового перехода нормированную свободную энергию можно записать в виде

$$F' \equiv \frac{F}{2k_B T_c N} \simeq U'_0 + \left(\frac{T}{T_c} - 1 \right) \eta^2 + \frac{2}{3} \frac{T}{T_c} \eta^4 \simeq U'_0 + \left(\frac{T}{T_c} - 1 \right) \eta^2 + \frac{2}{3} \eta^4, \quad (12.9)$$

где $U'_0 = U_0/(2k_B T_c N)$. Используя условие экстремальности свободной энергии ($dF/d\eta = 0$), получим уравнение для определения равновесных концентраций

$$\left(\frac{T}{T_c} - 1 \right) \eta^* + \frac{4}{3} \eta^{*3} = 0,$$

откуда следует

$$\eta_1^* = 0 \quad \text{и} \quad \eta_2^* = \sqrt{\frac{3}{4} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)}. \quad (12.10)$$

Легко показать, что при $T > T_c$ минимум свободной энергии соответствует перемешанному состоянию ($\eta = 0$); при $T < T_c$ минимум свободной энергии соответствует пространственно разделённым компонентам ($\eta = \pm \eta_2^*$) (рис. 12.3).

12.2 Феноменологическая модель межфазной границы

Используя определение критической температуры, перепишем выражение для свободной энергии (12.7) в следующем виде

$$F = U_0 + 2Nk_B(T - T_c)\eta^2 + \frac{4}{3}Nk_B T \eta^4. \quad (12.11)$$

Это выражение является частным случаем разложения свободной энергии по параметру порядка $\eta = C - C_0$ в теории фазовых переходов Ландау

$$F(C, T) = F(C_0, T) + \alpha_1(C_0, T) \cdot \eta + \frac{1}{2} \alpha_2(C_0, T) \cdot \eta^2 + \frac{1}{3} \alpha_3(C_0, T) \cdot \eta^3 + \frac{1}{4} \alpha_4(C_0, T) \cdot \eta^4 + \dots, \quad (12.12)$$

где C и C_0 – локальная и средняя концентрация атомов сорта A ; $F(C_0, T)$, $\alpha_1(C_0, T)$, $\alpha_2(C_0, T)$, $\alpha_3(C_0, T)$ и $\alpha_4(C_0, T)$ – в общем случае неизвестные функции средней концентрации и температуры. Ранее мы показали, что нечётные по η слагаемые в разложении (12.12) важны, если различаются энергии взаимодействия однородных атомов ($E_{AA} \neq E_{BB}$). Далее для

простоты анализа мы будем пренебрегать линейным и кубичным слагаемыми в разложении (12.12) по параметру η . Мы будем предполагать, что $\alpha_2(C_0, T) = \alpha_0 \cdot (T - T_c)$, где $\alpha_0 > 0$, и $\beta = \alpha_2(C_0, T)$. Ограничиваясь в разложении слагаемыми четвертого порядка по параметру η , для свободной энергии получим

$$F(C, T) = F(C_0, T) + \frac{1}{2} \alpha_0 \cdot (T - T_c) \cdot \eta^2 + \frac{1}{4} \beta \cdot \eta^4. \quad (12.13)$$

Заметим, что коэффициент $\beta > 0$ имеет энтропийное происхождение и потому должен быть пропорционален температуре [сравните выражения (12.11) и (12.13)].

Как было показано выше, появление двух минимумов³ свободной энергии при $T < T_c$ соответствует появлению двух областей (фаз или доменов), обогащённых атомами сортов A и B (рис. 12.3). Однако при распаде раствора на фазы неизбежно возникает граница между ними, с которой связана избыточная энергия. Можно говорить о поверхностном натяжении межфазной границы. Для учёта этого факта нужно ввести дополнительное слагаемое, связанное с пространственными производными концентрации, в выражение для свободной энергии твёрдого раствора (12.13). При выборе вида этого слагаемого будем руководствоваться следующими соображениями. Во-первых, будем считать, что масштаб изменения концентрации в растворе много больше постоянной решётки, поэтому достаточно учесть только низшие пространственные производные. Во-вторых, дополнительное слагаемое должно быть положительно определённым скаляром, поскольку в противном случае число межфазных границ неограниченно возрастает. Всем перечисленным условиям удовлетворяет слагаемое вида $(\nabla C)^2$ (или $(\nabla \eta)^2$) в плотности свободной энергии. В этом случае полная свободная энергия твёрдого раствора будет представлять собой функционал следующего вида

$$F = \int \left\{ -\frac{\alpha_0}{2} \tau \eta^2 + \frac{\beta}{4} \eta^4 + \frac{\gamma}{2} (\nabla \eta)^2 \right\} dV, \quad (12.14)$$

где $\tau \equiv T_c - T > 0$ и параметр⁴ $\gamma > 0$ характеризует энергию доменной

³ Легко показать, что при $T > T_c$ существует единственный минимум свободной энергии при $\eta_1^* = 0$, соответствующий «перемешанному» состоянию; $T < T_c$ существуют два минимума при $\eta = \pm \eta_2^*$, где $\eta_2^* = \sqrt{\alpha_0 (T_c - T) / \beta}$, разделённых максимумом при $\eta = 0$.

⁴ Предложим альтернативный способ рассуждений. Для последовательного получения коэффициента γ при неоднородном слагаемом в соотношении (12.14) необходимо учесть, что при вычисления вероятностей обнаружения пары однотипных атомов нужно учитывать, что концентрации на расстоянии, равном периоду кристаллической решётки слегка отличаются. В самом деле, вероятность найти пару атомов $A - A$ равна $p_{AA} = C(\mathbf{r}) C(\mathbf{r} + \mathbf{a})$, где \mathbf{a} — радиус-вектор ближайшего узла решётки. После разложения этих выражений в ряд Тейлора и суммирования по ближайшим узлам, получаем, что параметр γ по порядку величины равен $-E_{\text{см}} a^2$, где a — постоянная решётки.

стенки.

Вычислим вариационную производную для функционала (12.14)

$$\frac{\delta F}{\delta \eta} = -\gamma \Delta \eta - \alpha_0 \tau \eta + \beta \eta^3, \quad (12.15)$$

где Δ – оператор Лапласа. Стационарные распределения концентрации $\eta(\mathbf{r})$, которые соответствуют минимуму свободной энергии, должны быть решениями уравнения Эйлера – Лагранжа $\delta F/\delta \eta = 0$ или

$$-\gamma \Delta \eta(\mathbf{r}) - \alpha_0 \tau \eta(\mathbf{r}) + \beta \eta^3(\mathbf{r}) = 0. \quad (12.16)$$

Далее для простоты рассмотрим одномерный случай, тогда стационарное распределение концентрации описывается уравнением нелинейного осциллятора (или уравнением типа Гинзбурга – Ландау в теории сверхпроводимости).

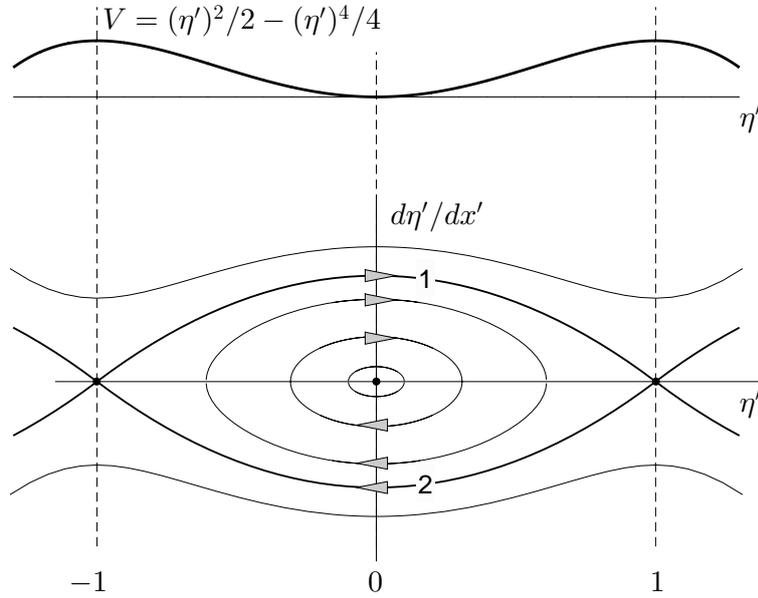


Рис. 12.4. Эффективный потенциал $V = (\eta')^2/2 - (\eta')^4/4$ и фазовый портрет системы, описываемой уравнением (12.17). Солитонные решения соответствуют сепаратрисам 1 и 2, соединяющим два состояния равновесия типа седло

Для удобства анализа приведем уравнение (12.16) к безразмерному виду

$$\left(\frac{d^2 \eta'}{dx'^2} \right) + \eta' - (\eta')^3 = 0, \quad (12.17)$$

где $\eta' = \eta/\eta_2^*$ – параметр порядка, нормированный на равновесное значение концентрации $\eta_2^* = \sqrt{\alpha_0(T_c - T)/\beta}$ (см. примечание на с. 217), и $x' = x/\ell$ – безразмерная координата, нормированная на параметр

$$\ell \equiv \sqrt{\frac{\gamma}{\alpha_0(T_c - T)}}, \quad (12.18)$$

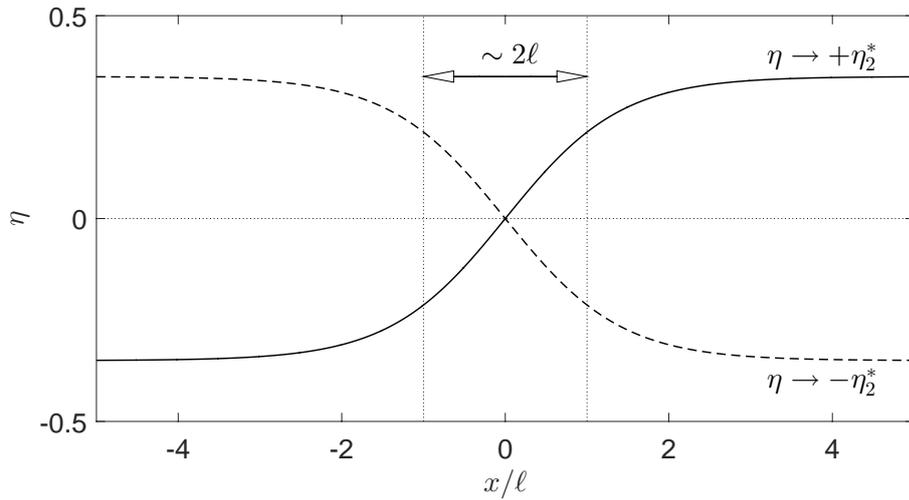


Рис. 12.5. Модель межфазной стенки в распадающихся твёрдых растворах. Сплошная линия соответствует сепаратрисному решению 1 на рис. 12.4 и знаку «+» в уравнении (12.22). Пунктирная линия соответствует сепаратрисному решению 2 на рис. 12.4 и знаку «-» в уравнении (12.22)

который будет определять характерный масштаб переходной области (ширину доменной стенки). Несложно получить первый интеграл уравнения (12.17)

$$\left(\frac{d\eta'}{dx'}\right)^2 + (\eta')^2 - \frac{1}{2}(\eta')^4 = \mathcal{C}, \quad (12.19)$$

где \mathcal{C} – постоянная интегрирования⁵. Перегруппируем слагаемые в соотношении (12.19) и получим

$$\frac{d\eta'}{dx'} = \pm \sqrt{\mathcal{C} - (\eta')^2 + \frac{1}{2}(\eta')^4}. \quad (12.20)$$

Среди всех возможных решений уравнения (12.20) рассмотрим так называемое солитоноподобное или сепаратрисное решение (линии 1 и 2 на фазовом портрете, представленном на рис. 12.4). Для этого выберем постоянную \mathcal{C} таким образом, чтобы правая часть уравнения (12.20) была

⁵ Умножим обе части уравнения (12.17) на $d\eta'/dx'$ и получим

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\eta'}{dx'}\right) \left(\frac{d^2\eta'}{dx'^2}\right) + \left(\frac{d\eta'}{dx'}\right) \eta' - \left(\frac{d\eta'}{dx'}\right) (\eta')^3 = 0 \quad \text{или} \\ \frac{1}{2} \frac{d}{dx'} \left(\frac{d\eta'}{dx'}\right)^2 + \frac{1}{2} \frac{d}{dx'} (\eta')^2 - \frac{1}{4} \frac{d}{dx'} (\eta')^4 = 0. \end{aligned}$$

После интегрирования последнего уравнения по координате получаем соотношение (12.19).

равна нулю для равновесной концентрации (т.е. для $\eta' = \pm 1$). Поставляя найденное значение $C = 1/2$ в уравнение (12.20), получаем

$$\frac{d\eta'}{dx'} = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 - 2(\eta')^2 + (\eta')^4} = \pm \frac{1 - (\eta')^2}{\sqrt{2}}. \quad (12.21)$$

После разделения переменных и интегрирования, получаем

$$\int_0^{\eta'} \frac{d\eta'}{1 - \eta'^2} = \pm \int_0^{x'} \frac{1}{\sqrt{2}} dx' \quad \text{или} \quad \text{arth } \eta' = \pm \frac{x'}{\sqrt{2}}.$$

Обращая полученное соотношение и возвращаясь к размерным переменным, получаем решение в виде уединённой волны переключения (англ. soliton или kink), описывающее межфазную доменную стенку

$$\eta = \pm \eta_2^* \text{th} \left(\frac{x}{\sqrt{2}\ell} \right) = \pm \sqrt{\frac{\alpha_0 \tau}{\beta}} \text{th} \left(\sqrt{\frac{\alpha_0 \tau}{2\gamma}} x \right) \quad (12.22)$$

между областями с преимущественной концентрацией атомов разного типа при $T < T_c$ (рис. 12.5). Отметим, что согласно соотношению (12.18) ширина доменной стенки стремится к бесконечности при $T \rightarrow T_c$. Таким образом, полученное решение (12.22) описывает разделение твёрдого раствора на две фазы, которым соответствуют равновесные асимптотические значения концентрации

$$C = C_0 \pm \sqrt{\frac{\alpha_0 \tau}{\beta}} \text{th} \left(\sqrt{\frac{\alpha_0 \tau}{2\gamma}} x \right). \quad (12.23)$$

При $T \rightarrow T_c$ амплитуда этого кинка падает, а размер переходной межфазной области увеличивается, что соответствует трансформации уединённой волны переключения, возникающей при $T < T_c$, в однородное распределение при $T \geq T_c$.

12.3 Диффузия в распадающемся растворе: модель Кана – Хилларда

Рассмотрим процесс нелинейной диффузии в распадающихся твёрдых растворах. Запишем закон сохранения вещества в дифференциальной форме

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + \text{div } \mathbf{j}_{\text{дифф}} = 0,$$

где $\mathbf{j}_{\text{дифф}}$ есть диффузионный поток вещества. В курсе неравновесной термодинамики доказывается, что диффузионный поток частиц связан с градиентом химического потенциала. В частности, для твёрдого раствора замещения справедливо соотношение⁶ $\mathbf{j}_{\text{дифф}} = -D_{\text{эфф}} \nabla(\mu_A - \mu_B)$, где $D_{\text{эфф}}$ – эффективный коэффициент диффузии, μ_A и μ_B – химические потенциалы фаз, состоящих из атомов сортов A и B , соответственно. Разность химических потенциалов, в свою очередь, определяется вариацией свободной энергии

$$\mu_A - \mu_B = \frac{\delta F}{\delta \eta},$$

поэтому диффузионное уравнение имеет вид

$$\dot{\eta} \equiv \frac{\partial}{\partial t} \eta(\mathbf{r}, t) = -\text{div} \left\{ -D_{\text{эфф}} \nabla \left(\frac{\delta}{\delta \eta} F(\mathbf{r}, t) \right) \right\}. \quad (12.24)$$

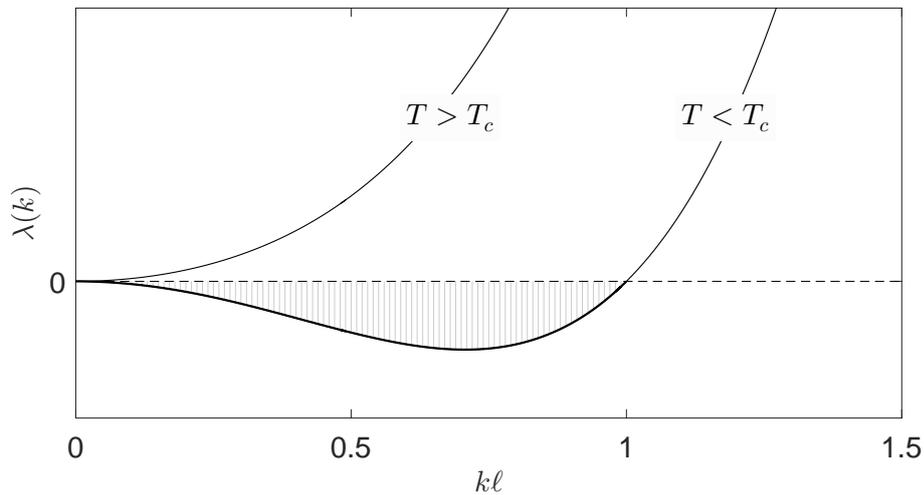


Рис. 12.6. Зависимость декремента затухания для уравнения Кана – Хилларда λ от нормированного волнового числа k , где $\ell = \sqrt{\gamma/(\alpha_0 |\tau|)}$ – параметр, характеризующий ширину доменной стенки

В одномерном случае уравнение (12.24) приобретает вид

$$\dot{\eta} = D_{\text{эфф}} \frac{d^2}{dx^2} \left(-\gamma \frac{d^2}{dx^2} \eta(x, t) - \alpha_0 \tau \eta(x, t) + \beta \eta^3(x, t) \right), \quad (12.25)$$

которое называется уравнением Кана – Хилларда [12.3].

⁶Заметим, что аналогичные соотношения, связывающие между собой диффузионный поток и разность химических потенциалов двух фаз, которые зависят либо от локальной кривизны поверхности, либо от радиуса островков, уже появлялись в Лекциях 9 и 11, соответственно.

Предположим, что отклонения от средней концентрации малы и потому можно пренебречь нелинейным слагаемым в уравнении (12.25)

$$\dot{\eta} = D_{\text{эфф}} \frac{d^2}{dx^2} \left(-\gamma \frac{d^2}{dx^2} \eta(x, t) - \alpha_0 \tau \eta(x, t) \right). \quad (12.26)$$

Будем искать решение уравнения (12.26) в виде интеграла Фурье

$$\eta(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int \eta_k(t) e^{-ikx} dk,$$

тогда для фурье-компонент η_k получим уравнение

$$\dot{\eta}_k = -D_{\text{эфф}} k^2 (\gamma k^2 - \alpha_0 \tau) \eta_k(t). \quad (12.27)$$

Решение уравнения (12.27) имеет простой вид

$$\eta_k(t) = \eta_k(0) e^{-\lambda(k)t}, \quad (12.28)$$

где

$$\lambda(k) = D_{\text{эфф}} k^2 (\gamma k^2 - \alpha_0 \tau). \quad (12.29)$$

При $T > T_c$ (или $\tau < 0$) декремент затухания $\lambda(k) > 0$ [см. соотношение (12.29)] и потому любые пространственные возмущения концентрации затухают по обычному экспоненциальному закону и, следовательно, однородное распределение концентрации является устойчивым. При $T < T_c$ (или $\tau > 0$) возникает неустойчивость длинноволновых возмущений концентрации. В самом деле, для волновых чисел $k < k_c$, где $k_c = \sqrt{\alpha_0 \tau / \gamma}$ – критическое значение, обратно пропорциональное равновесной ширине доменной стенки ℓ [см. соотношение (12.18)], возмущения концентрации экспоненциально нарастают во времени ($\lambda(k) < 0$) и на нелинейной стадии формируют стационарные распределения типа межфазных стенок (12.22). Таким образом, привычные законы диффузии (законы Фика) справедливы только в частном случае «идеальных» растворов, когда превалирующим фактором является рост энтропии, а не уменьшение внутренней энергии системы.

Развитый подход является в некотором смысле альтернативой теории Лифшица – Слёзова, рассмотренной в Лекции 11. Так уравнение (12.24) в принципе позволяет описывать коалесценцию зёрен в распадающемся растворе [12.4]. Распад твёрдого раствора представляет собой яркий пример самоорганизации с образованием наноструктур. Было бы очень заманчиво научиться управлять этим процессом с целью получения новых материалов с заданными свойствами, но пока эта задача не решена.

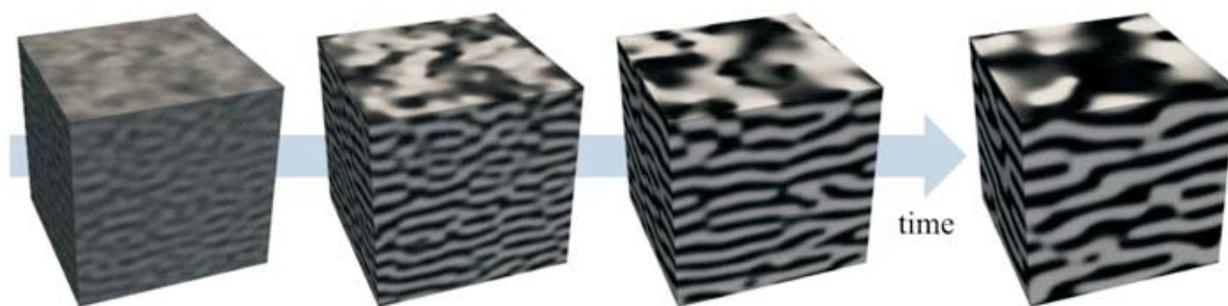


Рис. 12.7. Моделирование динамики изменения распределения концентрации в распадающемся двухкомпонентном твёрдом растворе [см. уравнение (12.24)]. Хорошо видно, что первоначально квазиоднородный твёрдый раствор спонтанно переходит в неоднородное состояние с пространственным разделением фаз. Рисунок взят с сайта <https://mm.ethz.ch/research-overview/metamaterials/spinodal-architectures.html>

Список литературы

- 12.1 Хачатурян А. Г. *Теория фазовых превращений и структура твёрдых растворов*. – М.: Наука, 1974 – 384 с.
- 12.2 Доценко В. С. *Физика спин-стекольного состояния* // *Успехи физических наук*, т. 163, с.1-37 (1993).
- 12.3 Cahn J. M., Hilliard J. E. *Free energy of a nonuniform system: interfacial free energy* // *Journal of Chemical Physics*, vol. 28, pp. 258-267 (1958).
- 12.4 Langer J. S. *Theory of spinodal decomposition in alloys* // *Annals of physics*, vol. 65, p. 53-86 (1971).

Лекция 13. Неоднородные магнитные состояния и доменная структура в ферромагнитных плёнках

Термодинамические соотношения для ферромагнетиков. Перемагничивание ферромагнитных плёнок внешним магнитным полем. Блоховская доменная стенка. Равновесная доменная структура. Магнитно-силовая микроскопия: визуализация магнитных доменов. Магнитное состояние ферромагнитных наночастиц.

Ферромагнетики – это вещества, обладающие спонтанным магнитным моментом при температурах ниже критической температуры фазового перехода T_c (температуры Кюри). Наиболее известными ферромагнетиками являются металлы переходной группы (Ni, Co, Fe) и сплавы на их основе. Температура Кюри перечисленных металлов изменяется от 630 К (Ni) до 1400 К (Co), при этом магнитный момент насыщения – от 0.5 кГс (Ni) до 1.7 кГс (Fe). Столь сильные магнитные свойства обеспечили этим материалам многочисленные применения. Следует отметить, что магнетизм представляет собой макроскопическое квантовое явление, которое невозможно объяснить с позиций классической физики (теорема Бора – ван Лёвен) (например, [13.1, §75] и [13.2, глава 1]). В этой лекции мы рассмотрим макроскопические свойства ферромагнетиков и, в первую очередь, природу спонтанного разбиения на домены в равновесных условиях. Из повседневного опыта мы знаем, что ферромагнитные объекты (гвозди, скрепки и пр.) не обладают макроскопическим магнитным моментом, который появляется только после намагничивания образца внешним магнитным полем (рис. 13.1).

Такое поведение объясняется разбиением ферромагнетика на магнитные домены – области макроскопических размеров с различным направлением локального магнитного момента \mathbf{M} (рис. 13.1а). В отсутствие внешнего магнитного поля магнитные моменты отдельных доменов могут иметь

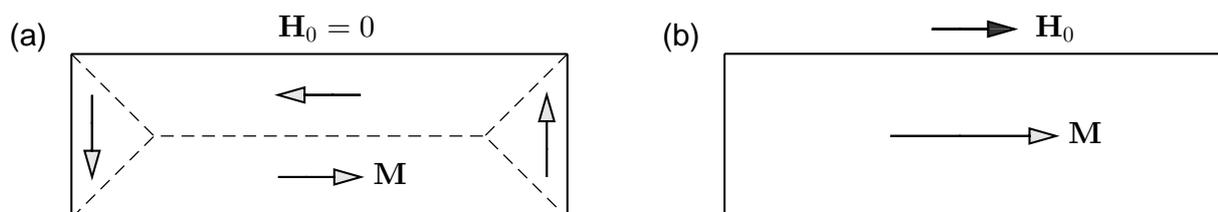


Рис. 13.1. (а) Схематическое распределение магнитного момента, соответствующее нулевой интегральной намагниченности образца; доменные стенки показаны пунктирными линиями. (б) Намагничивание макроскопического образца внешним магнитным полем \mathbf{H}_0

случайное или регулярное распределение намагниченности, при этом средняя намагниченность образца близка к нулю. Приложение достаточно сильного магнитного поля заставляет магнитные моменты всех доменов переориентироваться и выстроиться преимущественно вдоль внешнего магнитного поля (рис. 13.1b). В этой лекции мы рассмотрим основные положения феноменологической теории ферромагнетиков и некоторые следствия этой теории, объясняющие причину разбиения на домены.

13.1 Термодинамические соотношения для ферромагнетиков

Рассмотрим последовательно основные вклады в энергию ферромагнетика, связанные с магнитостатическим и обменным взаимодействием, внешним магнитным полем и магнитокристаллической анизотропией. В дальнейшем мы будем считать, что температура образца существенно меньше температуры Кюри. Это предположение позволяет пренебречь зависимостью модуля магнитного момента от температуры ($|\mathbf{M}| = M_0$, где M_0 – абсолютная величина намагниченности) и рассматривать только изменение направления магнитного момента в пространстве. Для этого мы введём единичный вектор намагниченности $\mathbf{m}(\mathbf{r}) \equiv \mathbf{M}(\mathbf{r})/M_0$, для которого справедливо соотношение $|\mathbf{m}| = 1$.

Обозначим посредством u плотность внутренней энергии⁷ ферромагнетика (иными словами, внутреннюю энергию единицы объёма вещества). Плотность внутренней энергии в гауссовой системе единиц для заданных распределений напряжённости магнитного поля \mathbf{H} и плотности магнитного момента \mathbf{M} может быть представлена в виде

⁷ Вместо термина «плотность внутренней энергии» корректнее использовать термин «термодинамический потенциал единицы объёма вещества» [13.3, §39]. Заметим, что при $T = 0$ определения внутренней энергии, свободной энергии Гельмгольца и термодинамического потенциала совпадают, что даёт нам основания использовать внутреннюю энергию для описания магнитных свойств ферромагнетиков при температурах, существенно меньших температуры Кюри. Плотность термодинамического потенциала для заданного распределения напряжённости магнитного поля \mathbf{H} и плотности магнитного момента \mathbf{M} в гауссовой системе единиц может быть записана в виде [13.3, §39]

$$\tilde{\Phi}(\mathbf{H}, \mathbf{M}) = \Phi_0(\mathbf{M}) - \frac{\mathbf{H}^2}{8\pi} - \mathbf{H} \cdot \mathbf{M},$$

где $\Phi_0(\mathbf{M})$ – компонента, зависящая от модуля вектора намагниченности и температуры, но не зависящая от магнитного поля. Плотность термодинамического потенциала для заданного распределения магнитной индукции \mathbf{B} и плотности магнитного момента \mathbf{M} может быть записана в виде

$$\Phi(\mathbf{B}, \mathbf{M}) = \tilde{\Phi} + \frac{1}{4\pi} \mathbf{H} \cdot \mathbf{B} = \Phi_0(\mathbf{M}) + \frac{1}{8\pi} (\mathbf{B} - 4\pi\mathbf{M})^2.$$

$$u(\mathbf{H}, \mathbf{M}) = u_0(\mathbf{M}) - \frac{\mathbf{H}^2}{8\pi} - \mathbf{H} \cdot \mathbf{M}, \quad (13.1)$$

где $u_0(\mathbf{M})$ – компонента, зависящая от модуля вектора намагниченности и температуры и не зависящая от внешнего магнитного поля.

Интегрируя соотношение (13.1) по объёму ферромагнетика, можно получить полную внутреннюю энергию

$$U \equiv \iiint u(\mathbf{H}, \mathbf{M}) dV,$$

которую удобно представить в следующем виде

$$U = U_{\text{обм}} + U_{\text{ан}} + U_{\text{магн}} + U_{\text{вн}}, \quad (13.2)$$

где $U_{\text{обм}}$ – энергия обменного взаимодействия, $U_{\text{ан}}$ – энергия магнитокристаллической анизотропии, $U_{\text{магн}}$ – энергия магнитоэлектронного взаимодействия, $U_{\text{вн}}$ – энергия взаимодействия магнитного момента ферромагнетика с внешним магнитным полем. Обсудим каждую компоненту в соотношении (13.2) более подробно.

Запишем выражение для энергии ферромагнетика, связанной с пространственной неоднородностью распределения намагниченности, руководствуясь симметричными соображениями. Такое слагаемое в выражении для внутренней энергии должно быть положительно определённым, иначе ферромагнетик разбивался бы на очень мелкие домены, что противоречило бы экспериментальным данным. Для сред с центром инверсии можно предположить, что слагаемое, учитывающее пространственную неоднородность магнитного состояния, должно содержать пространственные производные магнитного момента в чётной степени. Предполагая «медленное» пространственное изменение магнитного момента и ограничиваясь низшими производными, для плотности внутренней энергии получаем общее выражение

$$u_{\text{обм}} = \frac{1}{2} \alpha_{iklm} \left(\frac{\partial M_i}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial M_l}{\partial x_m} \right) = \frac{1}{2} \alpha_{iklm} M_0^2 \left(\frac{\partial m_i}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial m_l}{\partial x_m} \right), \quad (13.3)$$

где тензор α_{iklm} определяется симметрией кристаллической решётки; по повторяющимся индексам в формуле (13.3) подразумевается суммирование. Микроскопическая природа такого слагаемого обусловлена обменным взаимодействием, которое зависит только от угла между магнитными моментами. Это означает, что поворот всех магнитных моментов на одинаковый угол не должен менять свободную энергию системы⁸. Этот элемент

⁸ Иными словами, индексы i и l , нумерующие компоненты локального магнитного момента, не должны «сворачиваться» с координатными индексами k и m пространственных производных.

симметрии носит название обменной симметрии. Обменная симметрия накладывает дополнительные ограничения на вид тензора, характеризующего обменное взаимодействие: $\alpha_{iklm} = \delta_{il} \tilde{\alpha}_{km}$, при этом тензор $\tilde{\alpha}_{km}$ является симметричным тензором второго ранга, δ_{il} – символ Кронекера. Симметричные соотношения позволяют записать плотность обменной энергии (13.3) в более простом виде

$$u_{\text{обм}} = \frac{1}{2} \tilde{\alpha}_{km} M_0^2 \left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial x_m} \right). \quad (13.4)$$

Очевидно, что для кубических кристаллов $\tilde{\alpha}_{km} = \alpha \delta_{km}$. Отметим, что постоянная обменного взаимодействия α имеет размерность квадрата длины. Полная обменная энергия в кубических кристаллах может быть представлена в виде

$$U_{\text{обм}} = \iiint \frac{1}{2} A \delta_{km} \left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial x_m} \right) dV, \quad (13.5)$$

где постоянная $A \equiv \alpha M_0^2$, характеризующая обменное взаимодействие, в гауссовой системе единиц имеет размерность эрг/см.

Плотность внутренней энергии может содержать слагаемые вида

$$u_{\text{ан}} = \frac{1}{2} k_{ij} M_i M_j, \quad (13.6)$$

где безразмерный тензор k_{ij} определяется кристаллической симметрией ферромагнетика [13.3, §43]. Для кубических кристаллов выражение (13.6) сводится к константе и ничего нового в поведении ферромагнетика не описывает. Для одноосных (uniaxial) кристаллов тензор имеет вид $k_{ij} = k_u n_i n_j$ и поэтому слагаемое

$$u_{\text{ан}} = \frac{1}{2} K_u (\mathbf{n} \cdot \mathbf{m})^2 \quad (13.7)$$

описывает зависимость энергии ферромагнетика от ориентации магнитного момента относительно выделенной кристаллографической оси \mathbf{n} . Параметр $K_u = k_u M_0^2$, описывающий эффект спин-орбитальной природы и характеризующий магнитокристаллическую анизотропию, в гауссовой системе единиц имеет размерность эрг/см³. Если константа $K_u < 0$, магнитному моменту выгодно ориентироваться вдоль оси \mathbf{n} , поэтому часто говорят о магнитной анизотропии типа «лёгкая ось». При $K_u > 0$ магнитный момент ориентируется в плоскости, перпендикулярной оси \mathbf{n} (анизотропия типа «лёгкая плоскость»). Полная энергия магнитокристаллической анизотропии в простейшем случае одноосных кристаллов может быть записана в виде

$$U_{\text{ан}} = \iiint \frac{1}{2} K_u (\mathbf{n} \cdot \mathbf{m})^2 dV. \quad (13.8)$$

Напряжённость магнитного поля \mathbf{H} является решением уравнений Максвелла, которые в статическом случае сводятся к уравнениям магнито­статистики

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = 0 \quad \text{и} \quad \operatorname{div} \mathbf{H} = 4\pi\rho_m, \quad (13.9)$$

где $\rho_m = -\operatorname{div} \mathbf{M}$ – плотность «магнитного заряда». Определим магнито­статическую энергию ферромагнетика следующим образом⁹

$$\begin{aligned} U_{\text{магн}} &\equiv - \iiint \frac{\mathbf{H}^2}{8\pi} dV - \iiint \mathbf{H} \cdot \mathbf{M} dV = \\ &= -\frac{1}{2}M_0 \iiint \mathbf{H} \cdot \mathbf{m} dV. \end{aligned} \quad (13.10)$$

Если ферромагнетик находится во внешнем магнитном поле¹⁰ с напря­жённостью \mathbf{H}_0 , то в выражении для полной энергии появляется зееманов­ское слагаемое

$$U_{\text{вн}} = - \iiint \mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{M} dV = -M_0 \iiint \mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{m} dV, \quad (13.11)$$

которое описывает тенденцию к выстраиванию локальных магнитных мо­ментов ферромагнетика по внешнему полю.

Сумма всех указанных выше слагаемых даёт полную внутреннюю энер­гию ферромагнетика (13.2) с заданной намагниченностью во внешнем маг­нитном поле. Решая вариационную задачу

$$\frac{\delta U}{\delta \mathbf{M}} = 0 \quad \text{при условии} \quad |\mathbf{M}| = M_0,$$

мы получим уравнения для нахождения распределения магнитного момен­та. Эта система нелинейных интегродифференциальных уравнений уни­версального аналитического решения не имеет. Мы рассмотрим несколько важных частных случаев, которые допускают простое аналитическое ре­шение.

⁹ Безвихревой характер поля \mathbf{H} позволяет ввести скалярный потенциал $\phi(\mathbf{r})$ и пред­ставить напряжённость магнитного поля в виде $\mathbf{H} = -\nabla\phi$, следовательно

$$\begin{aligned} \iiint \frac{\mathbf{H}^2}{8\pi} dV &= -\frac{1}{8\pi} \iiint \mathbf{H} \cdot \nabla\phi dV = \frac{1}{8\pi} \iiint \phi \operatorname{div} \mathbf{H} dV = \\ &= -\frac{1}{2} \iiint \phi \operatorname{div} \mathbf{M} dV = \frac{1}{2} \iiint \nabla\phi \cdot \mathbf{M} dV = -\frac{1}{2} \iiint \mathbf{H} \cdot \mathbf{M} dV. \end{aligned}$$

При промежуточных преобразованиях мы применили интегрирование по частям и пред­положили, что поверхностные интегралы равны нулю вследствие достаточно быстрого затухания магнитного поля на больших расстояниях и ограниченности ферромагнети­ка.

¹⁰ Внешнее магнитное поле \mathbf{H}_0 является решением уравнений Максвелла $\operatorname{rot} \mathbf{H}_0 = (4\pi/c)\mathbf{j}_{\text{вн}}$ и $\operatorname{div} \mathbf{H}_0 = 0$, где $\mathbf{j}_{\text{вн}}$ – плотность сторонних токов, которые не зависят от магнитного состояния системы.

13.2 Перемагничивание ферромагнитных плёнок внешним магнитным полем

Рассмотрим процесс намагничивания ферромагнитной плёнки, предполагая, что магнитный момент в ней однороден и вращается как единое целое под действием внешнего поля. Будем также предполагать, что внешнее поле \mathbf{H}_0 и ось магнитной анизотропии \mathbf{n} направлены вдоль оси z перпендикулярно поверхности плёнки. Согласно соотношению (13.5) обменная энергия образца с однородным распределением намагниченности равна нулю. Удельная свободная энергия ферромагнетика (т. е. термодинамический потенциал на единицу объёма) с учётом эффектов магнитостатического взаимодействия и магнитокристаллической анизотропии может быть представлена в виде

$$\frac{U}{V} = u_{\text{магн}} + u_{\text{вн}} + u_{\text{ан}} = -\frac{1}{2}M_0 (\mathbf{H} \cdot \mathbf{m}) - H_0 M_0 m_z + \frac{1}{2}K_u m_z^2, \quad (13.12)$$

где напряжённость магнитного поля \mathbf{H} удовлетворяет уравнениям магнитостатики (13.9).

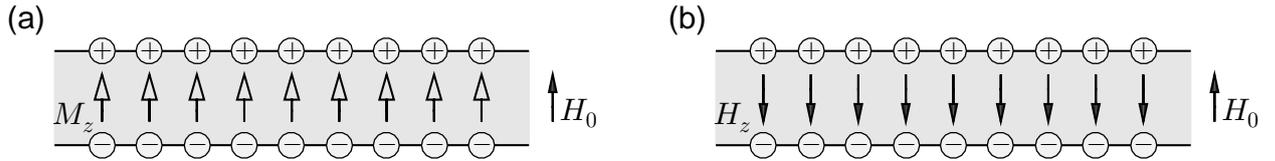


Рис. 13.2. Схематическое распределение магнитного заряда $\rho_m = -\partial M_z / \partial z$ на верхней и нижней поверхностях ферромагнитной плёнки, возникающего при намагничивании плёнки в перпендикулярном магнитном поле H_0 , а также структура полей M_z (а) и H_z (б). Заметим, что поле H_z внутри намагниченной плёнки эквивалентно распределению электрического поля в заряженном плоском конденсаторе

Не решая уравнений магнитостатики (13.9), можно прийти к следующим выводам. Если магнитный момент лежит в плоскости плёнки, то индуцируемое им магнитное поле равно нулю (за исключением областей вблизи периметра плёнки). Если в процессе намагничивания появляется нормальная составляющая магнитного момента M_z , то на верхней и нижней поверхностях плёнки M_z должна изменяться скачком. Такое распределение магнитного момента эквивалентно появлению «магнитных зарядов», однородно распределённых на верхней и нижней поверхностях плёнки с плотностью $-\partial M_z / \partial z$ (рис. 13.2). Задача аналогична задаче об электрическом поле внутри плоского заряженного конденсатора. Учитывая, что магнитная индукция B_z вне плёнки равна нулю (подобно электрическому полю вне конденсатора) и её нормальная компонента должна быть непрерывна при пересечении границы, получаем, что внутри однородно намагниченной ферромагнитной плёнки справедливы соотношения

$$B_z = 0 \quad \text{и} \quad H_z = -4\pi M_z. \quad (13.13)$$

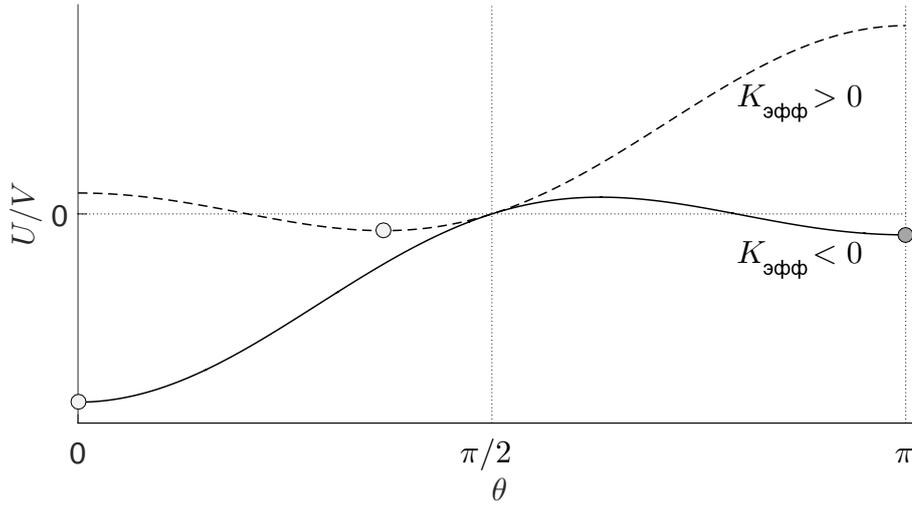


Рис. 13.3. Типичные зависимости удельной внутренней энергии ферромагнитной плёнки от угла поворота магнитного момента θ ; расчёт выполнен для нормированного параметра $H_0 M_0 / (K_{\text{эфф}}) = 0.4$. Белые точки соответствуют глобальным минимумам, серая точка – локальному минимуму

Таким образом, в ферромагнитной плёнке, намагничиваемой по нормали, индуцируется поле H , направленное против создавшего его магнитного момента и потому получившее название «размагничивающего» поля.

Удобно ввести z -компоненту единичного вектора намагниченности $m_z = \cos \theta$ и переписать выражение (13.12) для удельной внутренней энергии с учётом (13.13) в следующем виде

$$\begin{aligned} \frac{U}{V} &= 2\pi M_0^2 m_z^2 + \frac{1}{2} K_u m_z^2 - H_0 M_0 m_z = \\ &= \frac{1}{2} K_{\text{эфф}} \cos^2 \theta - H_0 M_0 \cos \theta, \end{aligned} \quad (13.14)$$

где $K_{\text{эфф}} \equiv K_u + 4\pi M_0^2$ – эффективная константа анизотропии, θ – угол между вектором намагниченности и осью z . Экстремальные значения удельной свободной энергии (13.14) соответствуют углам, которые являются решениями уравнения

$$-K_{\text{эфф}} \sin \theta \cos \theta + H_0 M_0 \sin \theta = 0,$$

откуда следует

$$\theta = 0, \quad \theta = \pi \quad \text{и} \quad \theta = \arccos \left(\frac{H_0 M_0}{K_{\text{эфф}}} \right). \quad (13.15)$$

Вид зависимости $M_z = M_0 \cos \theta$ от H_0 определяется знаком $K_{\text{эфф}}$.

Для эффективной анизотропии типа «лёгкая плоскость» с параметром $K_{\text{эфф}} > 0$ зависимость $U(\theta)$ имеет один минимум (пунктирная линия на

рис. 13.3), при этом минимум находится либо при $\theta = \arccos(H_0/K_{\text{эфф}}M_0)$, либо при $\theta = 0$ (для $H_0 > 0$). Это соответствует однозначной кусочно-линейной зависимости M_z от H_0 следующего вида

$$M_z = \begin{cases} -M_0 & \text{при } H_0M_0/K_{\text{эфф}} < -1, \\ H_0/K_{\text{эфф}} & \text{при } |H_0M_0/K_{\text{эфф}}| \leq 1, \\ M_0 & \text{при } H_0M_0/K_{\text{эфф}} > 1. \end{cases}$$

Иными словами, внешнее поле приводит к линейному росту нормальной компоненты намагниченности до тех пор, пока она не достигнет намагниченности насыщения $\pm M_0$ при $|H_0| = K_{\text{эфф}}/M_0$. График зависимости M_z от H_0 представлен на рис. 13.4а. Следует отметить, что для ферромагнитных плёнок переходных металлов поле выхода на насыщение при отсутствии магнитокристаллической анизотропии довольно велико (порядка 10 кЭ).

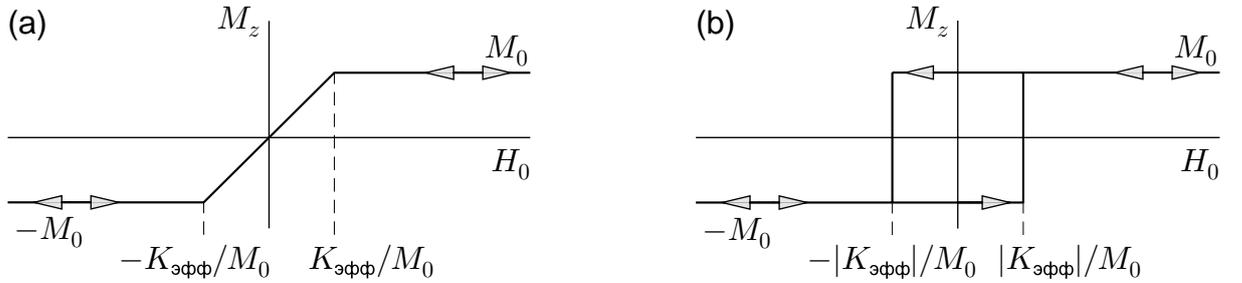


Рис. 13.4. Намагниченность однородной ферромагнитной плёнки M_z в зависимости от внешнего поля H_0 , ориентированного перпендикулярно поверхности, для $K_{\text{эфф}} > 0$ (а) и $K_{\text{эфф}} < 0$ (б)

Для эффективной анизотропии типа «лёгкая ось» с параметром $K_{\text{эфф}} < 0$ зависимость $U(\theta)$ имеет два минимума при $\theta = 0$ и $\theta = \pi$ (сплошная линия на рис. 13.3). Если высота барьера, разделяющего два минимума, существенно превышает энергию тепловых флуктуаций ($\sim k_B T$), то спонтанное переключение между различными магнитными состояниями невозможно. Иными словами, если система находилась в каком-то из магнитных состояний, то она и будет оставаться в этом состоянии, пока соответствующий минимум энергии не исчезнет. Если в начальный момент плёнка была намагничена до насыщения в положительном поле значительной величины, то по мере уменьшения внешнего поля до нуля намагниченность плёнки с анизотропией типа «лёгкая ось» будет оставаться равной M_0 (при этом $\theta = 0$). Более того, магнитный момент сохраняет свою ориентацию при $H_0 < 0$. Для того чтобы произошло переключение намагниченности в состояние $M_z = -M_0$ и $\theta = \pi$, необходимо, чтобы $H_0 < -|K_{\text{эфф}}|/M_0$. При дальнейшем увеличении поля второй скачок намагниченности $-M_0$ к M_0

произойдет при $H_0 \geq |K_{\text{эфф}}|/M_0$. Таким образом, система обладает гистерезисом намагниченности, и текущее магнитное состояние ферромагнетика в диапазоне $|H_0| \leq |K_{\text{эфф}}|/M_0$ зависит от предыстории (рис. 13.4b). Такие системы с зависимостью состояния от предыстории процесса намагничивания представляют значительный интерес для создания устройств записи и хранения информации.

Типичные экспериментальные зависимости магнитного момента от внешнего магнитного поля для ферромагнетиков с различной магнитной анизотропией представлены на рис. 13.5.

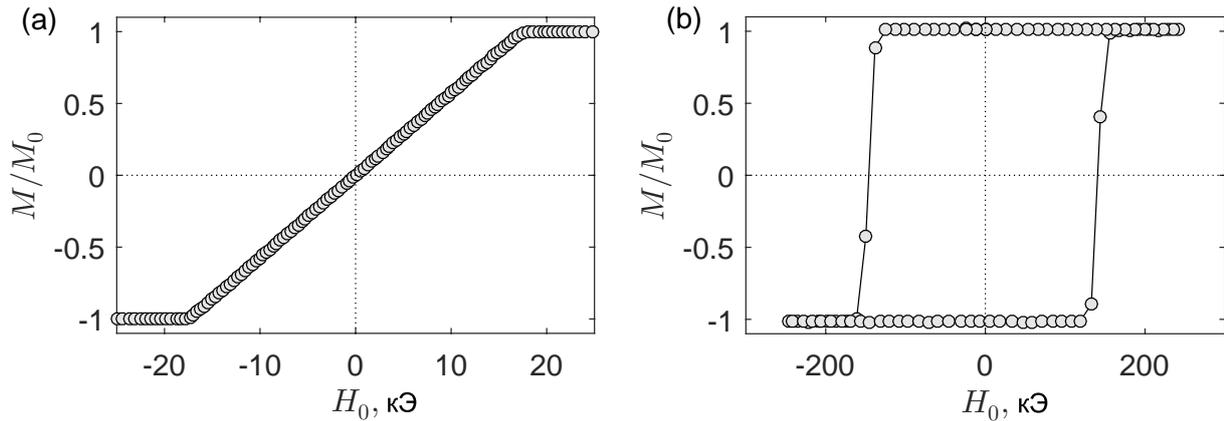


Рис. 13.5. (а) Зависимость нормированного магнитного момента ферромагнитного кристалла $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ с продольной магнитной анизотропией от внешнего магнитного поля H_0 , полученная методом низкотемпературной вибрационной магнитометрии [13.4]. (б) Зависимость нормированного магнитного момента многослойной ферромагнитной плёнки $\text{Ta/Pt}/[\text{Co/Pt}]_3$ с перпендикулярной магнитной анизотропией от внешнего магнитного поля H_0 , полученная методом магнитооптических измерений. Данные для построения рисунка предоставлены Н. С. Гусевым (ИФМ РАН, Нижний Новгород)

13.3 Блоховская доменная стенка

Рассмотрим вопрос о структуре переходной области между двумя областями (доменами) с однородной намагниченностью. Предположим, что ось z декартовой системы координат совпадает с осью «лёгкого» намагничивания кристалла, и намагниченность при $x \rightarrow \infty$ направлена вдоль оси z , а при $x \rightarrow -\infty$ направлена против оси z (рис. 13.6а). Часто такое распределение намагниченности называют 180° -доменной стенкой, подчеркивая, что магнитные моменты внутри доменов являются антипараллельными. Определим такое распределение намагниченности $\mathbf{M}(\mathbf{r}) = M_0 \mathbf{m}(\mathbf{r})$, которое соответствует минимуму внутренней энергии (13.2) при $H_0 = 0$.

Предположим, что магнитный момент лежит в плоскости (y, z) и вращается вокруг оси x (рис. 13.6b)

$$\mathbf{m}(x) = \sin \theta(x) \mathbf{e}_y + \cos \theta(x) \mathbf{e}_z, \quad (13.16)$$

где θ – угол между вектором \mathbf{m} и осью z . Пробная функция (13.16) была предложена Блохом (F. Bloch). Заметим, что распределение (13.16) обладает свойством $\operatorname{div} \mathbf{m} = 0$, поэтому магнитных зарядов, размагничивающего поля и повышения энергии системы из-за магнитостатического взаимодействия не возникает.

Согласно соотношению (13.4), плотность обменной энергии для кубического кристалла с неоднородным распределением намагниченности (13.16) равна

$$\begin{aligned} u_{\text{обм}} &= \frac{1}{2}A \left(\frac{\partial m_y}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{2}A \left(\frac{\partial m_z}{\partial x} \right)^2 = \\ &= \frac{1}{2}A (\sin^2 \theta(x) + \cos^2 \theta(x)) \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2 = \frac{1}{2}A \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2, \end{aligned} \quad (13.17)$$

где $A = \alpha M_0^2$ – эффективная обменная константа. Согласно соотношению (13.7), плотность энергии магнитокристаллической анизотропии для кристалла с неоднородным распределением намагниченности (13.16) равна

$$u_{\text{ан}} = \frac{1}{2}K_u (\mathbf{e}_z \cdot \mathbf{m})^2 = \frac{1}{2}K_u \cos^2 \theta(x), \quad (13.18)$$

где $K_u = k_u M_0^2$ – эффективная постоянная анизотропии. Объединяя соотношения (13.17) и (13.18), запишем функционал полной свободной энергии для ферромагнетика с изолированной доменной стенкой в следующем виде

$$\begin{aligned} U &= \iiint \left\{ \frac{1}{2}A \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2 + \frac{1}{2}K_u \cos^2 \theta(x) \right\} dV = \\ &= \frac{1}{2}S \cdot \int \left\{ A \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2 - |K_u| \left(\frac{1 + \cos 2\theta(x)}{2} \right) \right\} dx, \end{aligned} \quad (13.19)$$

где S – площадь доменной стенки в плоскости (y, z) .

Вычисляя вариационную производную $\delta U / \delta \theta$ и приравнявая её нулю, получаем уравнение для экстремальных решений

$$\frac{d^2 \theta}{dx^2} - \frac{|K_u|}{2A} \sin 2\theta(x) = 0. \quad (13.20)$$

Полученное уравнение аналогично уравнению физического маятника (10.39), которое мы получили в Лекции 10 при анализе дислокаций несоответствия. Такая формальная аналогия позволяет заключить, что одним из возможных решений (13.20) является солитонное решение в виде уединённой волны переключения или кинка

$$\theta(x) = 2 \operatorname{arctg} \left\{ \exp \left(\pm \frac{(x - x_0)}{\ell} \right) \right\}, \quad (13.21)$$

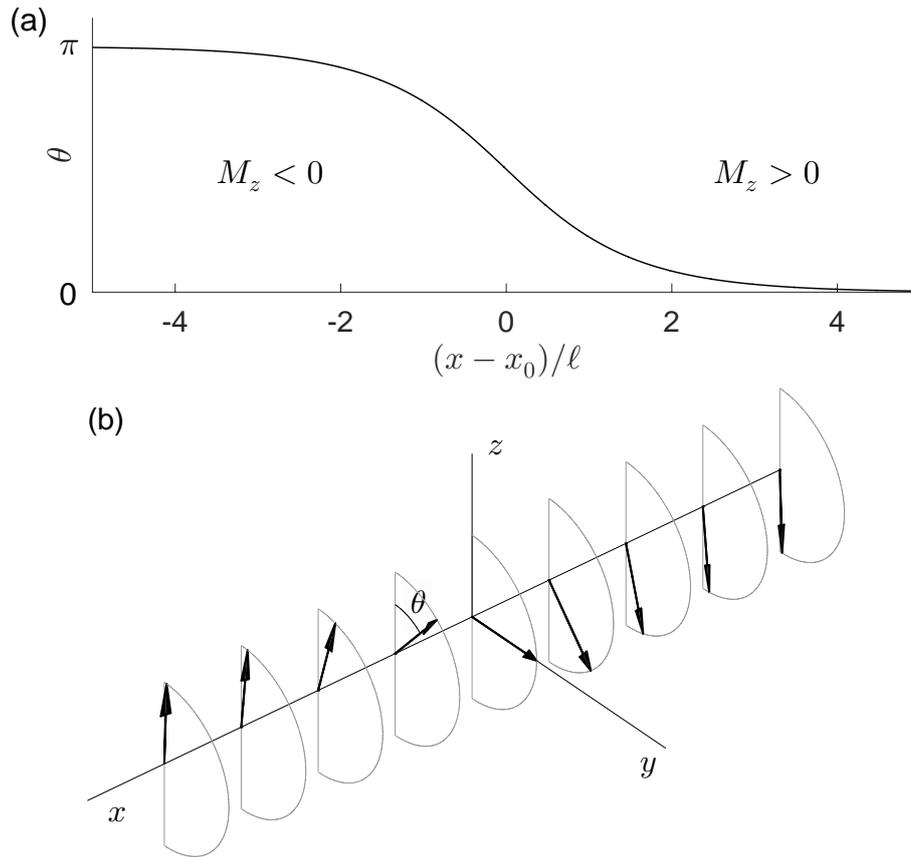


Рис. 13.6. Структура блоховской доменной стенки: (а) зависимость угла поворота намагниченности θ от координаты x , описываемая зависимостью (13.21); (б) пространственное распределение намагниченности, описываемое выражением (13.16)

где x_0 – положение центра доменной стенки (рис. 13.6а); при этом ширина переходной области (ширина доменной стенки) определяется формулой

$$\ell = \sqrt{\frac{A}{|K_u|}} = \sqrt{\frac{\alpha}{|k_u|}}. \quad (13.22)$$

Как и следовало ожидать, в рассматриваемой модели ширина доменной стенки не зависит от остаточной намагниченности, уменьшается с увеличением постоянной анизотропии $|K_u|$ и увеличивается с ростом обменной константы A . Для переходных металлов и их сплавов ширина доменных стенок по порядку величины равна 10 нм.

Перейдем к вычислению энергии блоховской доменной стенки. Заметим, что для рассматриваемого решения (13.20)–(13.21) справедливы соотношения¹¹

$$\left(\frac{d\theta}{dx}\right)^2 = \frac{|K_u|}{2A} (1 - \cos 2\theta(x)) = \frac{|K_u|}{A} \sin^2 \theta(x) \quad (13.23)$$

¹¹ Похожие расчёты были проведены в Лекции 10 при выводе первого интеграла и далее при оценке энергии уединённой дислокации несоответствия.

и

$$dx = \pm \sqrt{\frac{A}{|K_u|}} \frac{d\theta}{\sin \theta(x)}. \quad (13.24)$$

Определим энергию доменной стенки как разность энергий ферромагнетика с неоднородным распределением намагниченности (13.21) и ферромагнетика с однородным распределением намагниченности

$$\begin{aligned} U_{\text{д.с.}} &\equiv U \Big|_{d\theta/dx \neq 0} - U \Big|_{\theta=0} = \\ &= \frac{S}{2} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ A \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2 - |K_u| \cos^2 \theta(x) - (-|K_u|) \right\} dx = \\ &= \frac{S}{2} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ A \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2 + |K_u| \sin^2 \theta(x) \right\} dx. \quad (13.25) \end{aligned}$$

Подставим (13.23) и (13.24) в функционал (13.25) и получим

$$\begin{aligned} U_{\text{д.с.}} &= \frac{S}{2} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ A \frac{|K_u|}{A} \sin^2 \theta(x) + |K_u| \sin^2 \theta(x) \right\} dx = \\ &= 2S|K_u| \cdot \int_0^{\infty} \sin^2 \theta(x) dx. \quad (13.26) \end{aligned}$$

Переходя от интегрирования по x к интегрированию по θ с помощью соотношения (13.24), получаем (см., например, [13.3, §43])

$$\begin{aligned} U_{\text{д.с.}} &= 2SM_0^2|K_u| \sqrt{\frac{A}{|K_u|}} (-1) \cdot \int_{\pi/2}^0 \sin \theta d\theta = 2S\sqrt{A|K_u|} = \\ &= 2SM_0^2\sqrt{\alpha|k_u|}. \quad (13.27) \end{aligned}$$

Мы приходим к выводу, что энергия изолированной доменной стенки пропорциональна среднему геометрическому из констант обменного взаимодействия и магнитокристаллической анизотропии. Поскольку энергия доменной стенки является положительно определённой величиной, формирование доменных стенок внутри массивных ферромагнетиков должно быть энергетически невыгодным.

Покажем, как основные результаты данного раздела (13.22) и (13.27) могут быть получены с помощью размерного анализа. Поскольку мы рассматриваем конкуренцию обменного взаимодействия и магнитокристаллической анизотропии, то мы должны рассматривать два размерных параметра: постоянную обменного взаимодействия A размерностью эрг/см и постоянную анизотропии K_u размерностью эрг/см³.

Единственная комбинация размерности длины, которая может быть получена из A и K_u , есть $\ell = \sqrt{A/|K_u|}$, поскольку

$$[\ell] = \sqrt{\frac{[A]}{[K_u]}} = \sqrt{\frac{\text{эрг}}{\text{см}} \cdot \frac{\text{см}^3}{\text{эрг}}} = \text{см}. \quad (13.28)$$

Этот оценочный результат находится в согласии с формулой (13.22), описывающей ширину блоховской доменной стенки.

Единственная комбинация размерности энергии, которая может быть получена из A и K_u , есть $U = S\sqrt{A|K_u|}$, поскольку

$$[U] = [S] \cdot \sqrt{\frac{[A]}{[K_u]}} = \text{см}^2 \cdot \sqrt{\frac{\text{эрг}}{\text{см}} \cdot \frac{\text{эрг}}{\text{см}^3}} = \text{эрг}. \quad (13.29)$$

Этот результат воспроизводит соотношение (13.27) для энергии одиночной доменной стенки с точностью до численного коэффициента.

13.4 Равновесная доменная структура

Причиной образования магнитных доменов в однородном ферромагнитном образце является ограниченность образца и наличие границы с немагнитным металлом, изолятором или вакуумом; следовательно, разбиение на домены есть классический пример поверхностного эффекта [13.3, §44].

Рассмотрим полуограниченный ферромагнетик с плоской поверхностью и анизотропией типа «лёгкая ось», ориентированной перпендикулярно поверхности. В случае однородного распределения намагниченности (рис. 13.2) на поверхности образуется однородный поверхностный «магнитный заряд», поэтому возникает однородное размагничивающее поле, увеличивающее полную свободную энергию ферромагнетика. Мы покажем, что в случае разбиения ферромагнетика на домены (рис. 13.7) «магнитный заряд» становится знакопеременным, что приводит к экспоненциальному затуханию размагничивающего поля внутри ферромагнетика и уменьшению магнитостатической энергии. Конкуренция магнитостатической энергии и энергии доменных стенок приводит к формированию доменной структуры.

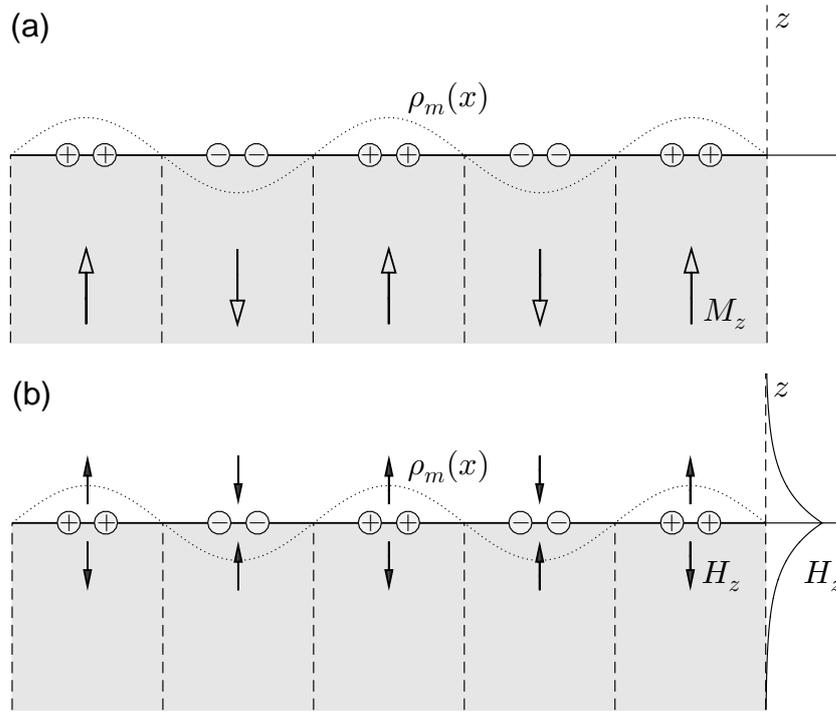


Рис. 13.7. Схематическое распределение магнитного заряда на поверхности плёнки, индуцированного одномерной доменной структурой (13.30), белые и чёрные стрелки соответствуют полям M_z (a) и H_z (b)

Предположим, что магнитный момент в ферромагнетике распределен следующим образом

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \begin{cases} M_0 \cos qx \cdot \mathbf{e}_z & \text{при } z < 0; \\ 0 & \text{при } z > 0, \end{cases} \quad (13.30)$$

где $q = 2\pi/d$ – волновой вектор, соответствующий крупномасштабной модуляции намагниченности, d – период доменной структуры. Фактически соотношение (13.30) есть первая фурье-гармоника разложения произвольного периодического распределения намагниченности в ряд Фурье. Используя скалярный потенциал ϕ и плотность поверхностного «магнитного» заряда ρ_m , запишем уравнения магнитостатики (13.9) в виде

$$\Delta\phi(x, z) = -4\pi\rho_m$$

или, с учётом соотношения $\rho_m = -\text{div } \mathbf{M} = M_0 \cos qx \delta(z)$,

$$\Delta\phi(x, z) = -4\pi M_0 \cos qx \delta(z) = -2\pi M_0 \delta(z) (e^{iqx} + e^{-iqx}), \quad (13.31)$$

где Δ – оператор Лапласа, $\delta(z)$ учитывает скачок z -компоненты намагниченности при $z = 0$. Будем искать решение уравнения (13.31) в виде интеграла Фурье

$$\phi(x, z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \phi_k(z) e^{-ikx} dk.$$

Для фурье-образа скалярного потенциала получаем уравнение

$$\frac{d^2}{dz^2} \phi_k(z) - k^2 \phi_k(z) = -4\pi^2 M_0 \delta(z) (\delta(k - q) + \delta(k + q)). \quad (13.32)$$

Решение уравнения (13.32) имеет вид

$$\phi_k(z) = C e^{-|k||z|},$$

где константа $C = 2\pi^2 M_0 (\delta(k - q) + \delta(k + q)) / |k|$ определяется из условия заданного скачка производной $d\phi_k/dz$ при $z = 0$. Следовательно, функция $\phi(x, z)$ может быть записана как

$$\begin{aligned} \phi(x, z) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2\pi^2 M_0 (\delta(k - q) + \delta(k + q))}{|k|} e^{-|k||z|} e^{-ikx} dk = \\ &= \frac{2\pi M_0}{q} \cos qx e^{-q|z|}, \end{aligned}$$

что приводит нас к выражению для z -компоненты напряжённости магнитного поля

$$H_z(x, z) = -\frac{\partial}{\partial z} \phi(x, z) = \begin{cases} -2\pi M_0 \cos qx e^{-q|z|} & \text{при } z < 0; \\ 2\pi M_0 \cos qx e^{-qz} & \text{при } z > 0. \end{cases} \quad (13.33)$$

Таким образом, мы показали, что размагничивающее поле экспоненциально затухает в толще ферромагнетика на длине порядка периода доменной структуры.

Решение, полученное для ферромагнитного полупространства, можно применить для оценки размагничивающего поля внутри ферромагнитной плёнки конечной толщины, которая имеет две поверхности раздела. В самом деле, если толщина ферромагнитной плёнки D_f существенно превышает характерную глубину затухания магнитного поля, которая согласно (13.33) определяется периодом доменной структуры d , то системы магнитных зарядов на верхней и нижней поверхностях и создаваемые ими магнитные поля можно рассматривать независимо. Следовательно, то экспоненциально затухающее размагничивающее поле, структура которого описывается соотношением (13.33), будет существовать как вблизи верхней, так и вблизи нижней поверхностей ферромагнитной плёнки.

Перейдем к вычислению магнитостатической энергии (13.10) для модельного распределения намагниченности (13.30) внутри толстой ферромагнитной плёнки ($D_f \gg d$) с учётом (13.33)

$$\begin{aligned}
U_{\text{магн}} &= -2 \cdot \frac{1}{2} \iiint_{z<0} \mathbf{H} \cdot \mathbf{M} dV = - \iiint_{z<0} H_z(x, z) M_z(x, z) dx dy dz \\
&= 2\pi M_0^2 \iiint_{z<0} \cos^2 qx e^{-q|z|} dx dy dz \simeq 2\pi M_0^2 \frac{1}{q} \iint \cos^2 qx dx dy,
\end{aligned}$$

где коэффициент 2 учитывает наличие двух поверхностей. Принимая во внимание, что $q = 2\pi/d$, а также то, что среднее значение функции $\cos^2 qx$ равно $1/2$, получаем оценку магнитостатической энергии

$$U_{\text{магн}} \simeq 2\pi M_0^2 \frac{d}{2\pi} \iint \cos^2 qx dx dy \simeq \frac{1}{2} M_0^2 L_x L_y d, \quad (13.34)$$

где L_x и L_y – латеральные размеры ферромагнитного образца. Следовательно, магнитостатическая энергия ферромагнитной плёнки с доменной структурой тем меньше, чем меньше период доменной структуры.

Используя выражение (13.27) для одиночной доменной стенки, получим энергию системы доменных стенок

$$\begin{aligned}
U_{\text{д.с.}}^* &= U_{\text{д.с.}} \cdot N \simeq 2SM_0^2 \sqrt{\alpha|k_u|} \cdot \frac{2L_x}{d} \simeq \\
&\simeq 4M_0^2 \sqrt{\alpha|k_u|} L_x L_y \cdot \frac{D_f}{d}, \quad (13.35)
\end{aligned}$$

где $N = 2L_x/d$ – число доменных стенок на единицу длины по оси x . Очевидно, что энергия, связанная с доменными стенками, тем меньше, чем больше период доменной структуры.

Минимизируя суммарную энергию

$$U = U_{\text{магн}} + U_{\text{д.с.}}^* \simeq L_x L_y M_0^2 \left(\frac{d}{2} + 4\sqrt{\alpha|k_u|} \frac{D_f}{d} \right)$$

по параметру d , получаем равновесный период доменной структуры

$$d = \left(8\sqrt{\alpha|k_u|} D_f \right)^{1/2}. \quad (13.36)$$

Как следует из этой формулы, период доменной структуры не является универсальной величиной. Для ферромагнетика с заданными параметрами α и k_u период доменной структуры зависит от толщины образца, что является прямым следствием дальнодействующего характера магнитостатического взаимодействия. Отметим, что, несмотря на сделанные нами при решении модельной задачи предположения, полученный ответ (13.36) с точностью до коэффициента порядка единицы совпадает с более строгим решением [13.3, задача к §44]. Ширина магнитных доменов в ферромагнетиках лежит в диапазоне от 0.1 до 50 мкм.

13.5 Магнитно-силовая микроскопия: визуализация магнитных доменов

Кратко обсудим принцип работы сканирующей магнитно-силовой микроскопии (magnetic-force microscopy, MFM). Предположим, что исследуемый объект обладает неоднородным распределением намагниченности (магнитной текстурой), которая согласно уравнениям (13.9) является источником для магнитостатического поля $\mathbf{H}(\mathbf{r})$. Для магнитной частицы с намагниченностью $\mathbf{M}(\mathbf{r})$, находящейся над образцом, поле $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ является внешним, поэтому для оценки энергии взаимодействия магнитной частицы с ферромагнитным образцом следует использовать формулу (13.11)

$$U_{\text{вн}}^* = - \iiint \mathbf{H}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}) dV. \quad (13.37)$$

Ограничимся простейшим случаем малой магнитной частицы, размеры которой существенно меньше расстояния до поверхности образца и характерных масштабов неоднородного распределения намагниченности в образце. Подставляя $\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \mathbf{m}^{(0)} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ в выражение (13.37), получаем

$$U_{\text{вн}}^* = - \iiint \mathbf{H}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{m}^{(0)} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) dV = -\mathbf{H}(\mathbf{r}_0) \cdot \mathbf{m}^{(0)}. \quad (13.38)$$

где \mathbf{r}_0 – радиус-вектор, соответствующий центру малой магнитной частицы, $m^{(0)}$ – абсолютная величина магнитного момента зонда. Таким образом, энергия взаимодействия зонда $U_{\text{вн}}^*$ с внешним полем зависит от относительного положения магнитной частицы по отношению к поверхности исследуемого образца. Иными словами, на частицу со стороны образца действует сила

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= -\nabla U_{\text{вн}}^* = \nabla \left(\mathbf{H}(\mathbf{r}_0) \cdot \mathbf{m}^{(0)} \right) = \\ &= m_x^{(0)} \left(\frac{\partial H_x}{\partial x_0} \right) \mathbf{e}_x + m_y^{(0)} \left(\frac{\partial H_y}{\partial y_0} \right) \mathbf{e}_y + m_z^{(0)} \left(\frac{\partial H_z}{\partial z_0} \right) \mathbf{e}_z. \end{aligned} \quad (13.39)$$

Магнитно-силовой микроскоп является частным случаем атомно-силового микроскопа (см., например, [13.5] и [13.6]) и представляет собой электронно-механическую систему, позволяющую перемещать зонд (частицу на колеблющемся подвесе) над поверхностью образца на заданной высоте и регистрировать параметры механических колебаний (рис. 13.8). Наличие силы любой природы, действующей на зонд и зависящей от его положения относительно поверхности образца, будет приводить к изменению резонансной частоты или фазы вынужденных колебаний консоли

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = -\frac{1}{2k} \cdot F'_z \quad \text{и} \quad \Delta\varphi = -\frac{Q}{k} \cdot F'_z, \quad (13.40)$$

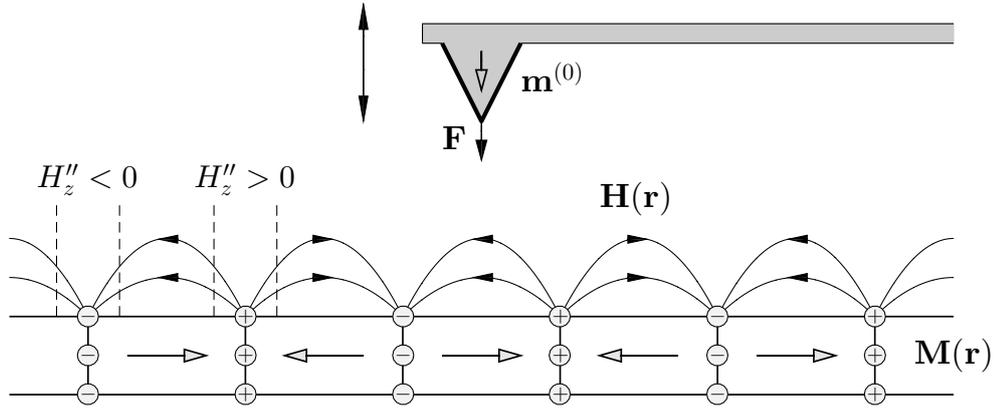


Рис. 13.8. Схематическое представление принципа сканирующей магнитно-силовой микроскопии, толстая сплошная линия показывает магнитное покрытие зонда. Показано распределение «магнитных» зарядов (+ и -) для ферромагнитной плёнки с анизотропией типа «лёгкая плоскость». Легко видеть, что абсолютное значение второй производной $\partial^2 H_z / \partial z^2$ достигает максимальных значений над доменными стенками, при этом знак $\partial^2 H_z / \partial z^2$ определяется знаком локального «магнитного» заряда

где k – коэффициент упругости консоли, m – масса частицы, $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ – частота свободных колебаний ненагруженной консоли, Q – добротность системы [13.5]. Начальная высота сканирования в МФМ-экспериментах выбирается таким образом, чтобы исключить прочие механизмы взаимодействия частицы с поверхностью (такие как короткодействующие химические связи и ван-дер-ваальсово взаимодействие между незаряженным зондом и незаряженной поверхностью) и оставить дальнедействующее магнито-статическое взаимодействие намагниченного зонда с неоднородным магнитным полем $\mathbf{H}(\mathbf{r})$, создаваемым ферромагнитным образцом. Предположим, что магнитный момент зонда ориентирован по оси z перпендикулярно поверхности ферромагнитной плёнки: $\mathbf{m}^{(0)} = m_z^{(0)} \mathbf{e}_z$ (см. 13.8), тогда согласно соотношениям (13.39) и (13.40) сдвиг резонансной частоты и фазы колебаний намагниченного зонда будет определяться второй производной магнитного поля $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ в центре магнитного зонда¹²

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = -\frac{m_z^{(0)}}{2k} \cdot \left(\frac{\partial^2 H_z}{\partial z^2} \right)_{z=z_0} \quad \text{и} \quad \Delta\varphi = -\frac{Qm_z^{(0)}}{k} \cdot \left(\frac{\partial^2 H_z}{\partial z^2} \right)_{z=z_0}. \quad (13.41)$$

¹² Очевидно, что однородно намагниченный образец не создает полей рассеяния (за исключением областей вблизи краёв), поэтому вне намагниченного образца $H_z \simeq 0$ и присутствие такого образца не будет оказывать влияния на параметры вынужденных колебаний намагниченного зонда. Также очевидно, что компонента магнитного поля, которая не зависит от координаты (например, однородное магнитное поле, создаваемое внешними источниками), не будет непосредственно влиять на частоту и фазу колебаний намагниченного зонда, что, однако, не исключает опосредованного влияния внешнего поля на параметры доменной структуры исследуемого образца.

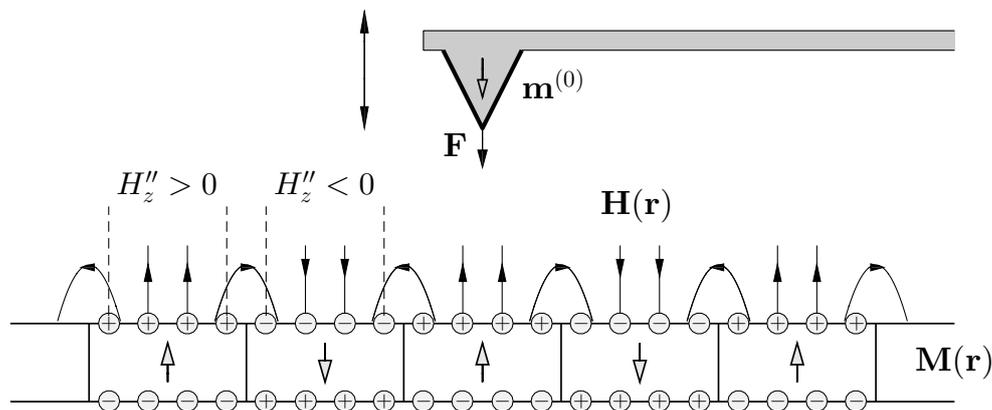


Рис. 13.9. Схематическое представление принципа сканирующей магнитно-силовой микроскопии, толстая сплошная линия показывает магнитное покрытие зонда. Показано распределение «магнитных» зарядов (+ и -) для ферромагнитной плёнки с анизотропией типа «лёгкая ось». Легко видеть, что абсолютное значение второй производной $\partial^2 H_z / \partial z^2$ достигает максимальных значений над центрами магнитных доменов, при этом знак $\partial^2 H_z / \partial z^2$ определяется знаком ближайшего к зонду локального «магнитного» заряда

Методы магнитно-силовой микроскопии широко применяются для изучения магнитного состояния ферромагнитных наноструктур с микронным и субмикронным пространственным разрешением [13.5–13.6].

На рис. 13.8 схематично показано распределение магнитных зарядов, индуцированных доменной структурой с продольной ориентацией намагниченности. Даже не решая задачу магнитостатики, мы можем сделать вывод, что абсолютное значение второй производной $\partial^2 H_z / \partial^2 z$ будет максимально над доменными стенками и минимально над центрами магнитных доменов. Следовательно, согласно соотношениям (13.41) сдвиг частоты и фазы колебаний на фиксированной высоте в зависимости от латеральных координат x_0 и y_0 будет иметь локальные минимумы и максимумы, которые можно рассматривать как «магнитные» полюса. Пример MFM-изображения такого рода представлен на рис. 13.14b.

На рис. 13.9 схематично показано распределение магнитных зарядов, индуцированных доменной структурой с перпендикулярной ориентацией намагниченности. Легко видеть, что абсолютное значение второй производной $\partial^2 H_z / \partial^2 z$ будет максимально над центрами магнитных доменов и минимально над доменными стенками. На рис. 13.10 представлены результаты исследования субмикронной лабиринтной структуры в многослойных плёнках Co/Pt с анизотропией типа «лёгкая ось» методом магнитно-силовой микроскопии. Доменная структура в ферромагнитной плёнке формирует MFM-сигнал с двумя уровнями интенсивности, которые соответствуют магнитным доменам с положительной и отрицательной проекцией z -компоненты намагниченности.

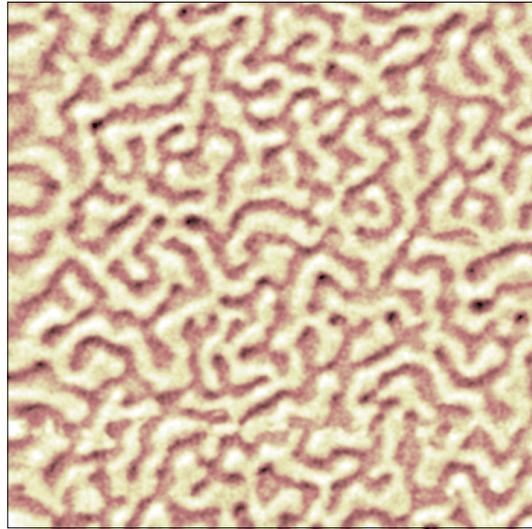


Рис. 13.10. Лабиринтная доменная структура в многослойной ферромагнитной структуре Ta/Pt/[Co/Pt]₄ в размагниченном состоянии (размер кадра 10 × 10 мкм²). Данные для построения рисунка предоставлены Н. С. Гусевым (ИФМ РАН, Нижний Новгород)

13.6 Магнитное состояние ферромагнитных наночастиц

При уменьшении геометрических размеров ферромагнитного образца его доменная структура видоизменяется, а при достижении некоторых критических значений разбиение на домены становится невозможным. Очевидно, что переход образца в однодоменное состояние происходит тогда, когда размеры образца сравнимы с шириной доменной стенки (13.36). На рис. 13.11 представлены магнитно-силовые изображения массива ферромагнитных дисков с перпендикулярной магнитной анизотропией, полученных из многослойной структуры Co/Pt методом электронной литографии. Собственное магнитное поле зонда на малых расстояниях от частицы может оказаться достаточно сильным для перемагничивания отдельных частиц. Мы видим, что внутри частиц нет доменной структуры, поскольку все частицы намагничены однородно либо «на нас», либо «от нас». Бистабильность этих элементов делает их основой для создания магнитных ячеек памяти, о которых шла речь в Лекции 5.

Другим примером перехода в однодоменное состояние является переход в ферромагнитном диске нанометровых размеров. Если радиус диска R больше его толщины D_f , то магнитному моменту выгодно ориентироваться в плоскости диска. Для определения условий перехода частицы в однодоменное состояние нужно сравнить энергии однородно намагниченного состояния и неоднородного вихревого состояний. Далее мы будем считать, что внешнее магнитное поле H_0 равно нулю.

В первом случае магнитный момент однороден и лежит в плоскости диска, поэтому по периметру диска образуются «магнитные заряды», ин-

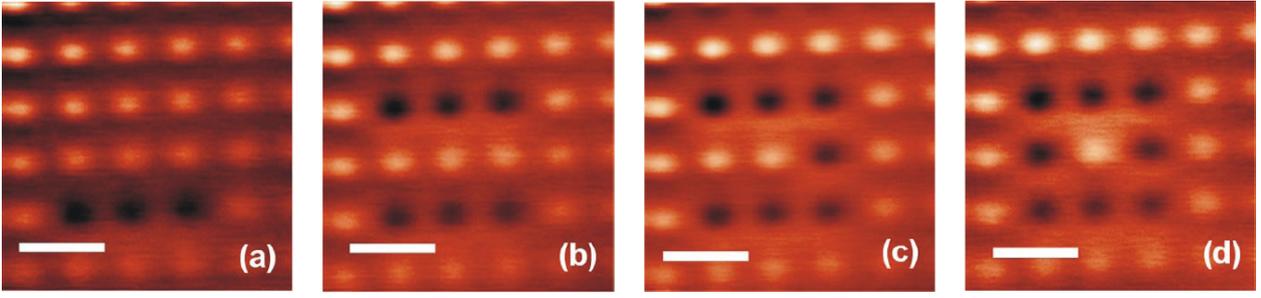


Рис. 13.11. (а – d) Карты MFM-сигнала, иллюстрирующие результат перемагничивания отдельных ферромагнитных Co/Pt дисков диаметром 200 нм собственным магнитным полем зонда. Белая полоса соответствует 1 мкм. Рисунок взят из работы [13.7]

дуцирующие размагничивающие поля. Предположим, что магнитная частица имеет форму сплюснутого эллипсоида и намагничена до насыщения вдоль оси x . В этом случае размагничивающее поле также будет однородным внутри частицы и ориентированным по оси x . Для оценки размагничивающего поля внутри ферромагнитного диска следует использовать соотношение (13.51) (см. Приложение 1)

$$H_x = -4\pi n^{(x)} M_0,$$

где $n^{(x)} \simeq \pi D_f / (4R)$ – размагничивающий фактор для сплюснутого эллипсоида. Используя соотношение (13.10), оценим магнитостатическую энергию

$$\begin{aligned} E_{\text{одн}} = U_{\text{магн}} &= -\frac{1}{2} \iiint \mathbf{H} \cdot \mathbf{M} dV \simeq \\ &\simeq -\frac{1}{2} \left(-4\pi n^{(x)} M_0 \right) \cdot M_0 \cdot \pi R^2 D_f \simeq \frac{\pi^3}{2} M_0^2 R D_f^2. \end{aligned} \quad (13.42)$$

В качестве возможного неоднородного магнитного состояния можно рассмотреть вихревое распределение магнитного момента (рис. 13.12а)

$$\mathbf{m} = \pm \sin \theta(r) \sin \varphi \cdot \mathbf{e}_x \mp \sin \theta(r) \cos \varphi \cdot \mathbf{e}_y + \cos \theta(r) \cdot \mathbf{e}_z, \quad (13.43)$$

где (x, y, z) – прямоугольная система координат, $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ и $\varphi = \arctg(y/x)$ – параметры цилиндрической системы координат¹³. Функцию $\theta(r)$, которая имеет смысл угла между локальным вектором намагниченности и осью z , следует выбрать таким образом, чтобы минимизировать полную свободную энергию системы. Верхние знаки в этой формуле соответствуют распределению намагниченности, закрученному «по часовой стрелке», а нижние – «против часовой стрелки». Вихревое распределение намагниченности в магнитной частице цилиндрической формы не создает

¹³В цилиндрической системе координат (r, φ, z) имеем $m_r = m_x \cos \varphi + m_y \sin \varphi = 0$, $m_\varphi = -m_x \sin \varphi + m_y \cos \varphi = \pm \sin \theta(r)$ и $m_z = \cos \theta(r)$.

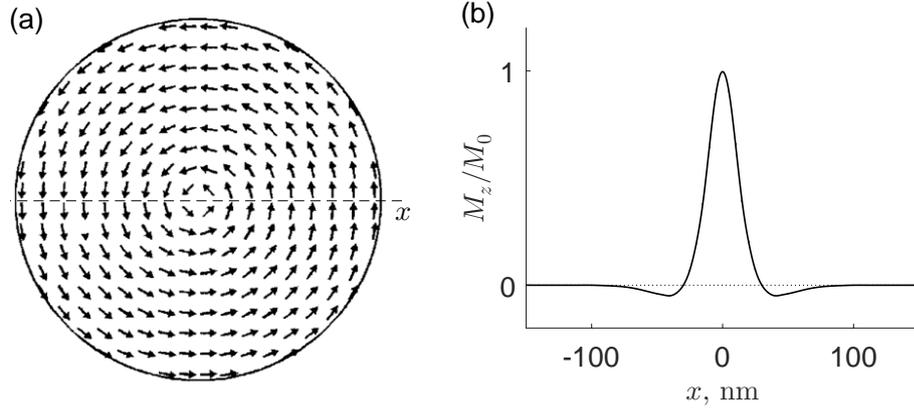


Рис. 13.12. (а) Схематическое представление распределения намагниченности, соответствующее магнитному вихрю. (б) Зависимость перпендикулярной составляющей намагниченности от координаты x вдоль линии, пересекающей центр вихря, для ферромагнитного диска диаметром 300 нм и высотой 50 нм. Рисунок взят из работы [13.8]

«магнитных зарядов» ни в объёме, ни на внешнем периметре диска, поскольку¹⁴ $\operatorname{div} \mathbf{M} = 0$ для магнитного вихря произвольной завихренности. Иными словами, энергия магнитоэлектростатического взаимодействия для такого состояния близка к нулю. Это выгодно отличает вихревое состояние от состояния с однородным распределением намагниченности.

По мере приближения к центру диска производные намагниченности возрастают, а вместе с ними растёт и обменная энергия. Как показывают эксперименты (например, [13.8] и [13.9]) и более точный теоретический анализ [13.10], при приближении к центру диска намагниченность выходит из плоскости, образуя сердцевину (core) магнитного вихря с перпендикулярной ориентацией локального магнитного момента (рис. 13.12b и 13.14). Размер этой области порядка так называемой «обменной» длины $\ell_{\text{обм}} = \sqrt{A/2\pi M_0^2} = \sqrt{\alpha/2\pi}$ (например, 13.11). Таким образом, энергия вихревого состояния определяется, в основном, обменной энергией

$$E_{\text{вихр}} \simeq U_{\text{обм}} \simeq \frac{A}{2} \iiint \left\{ \left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial z} \right)^2 \right\} dV. \quad (13.44)$$

Легко убедиться, что для распределения (13.43) справедливо соотноше-

¹⁴ Прямым вычислением убеждаемся, что

$$\operatorname{div} \mathbf{M} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r M_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial M_\varphi}{\partial r} + \frac{\partial M_z}{\partial z} = M_0 \frac{\partial}{\partial z} \cos \theta(r).$$

Следовательно, $\operatorname{div} \mathbf{M} \simeq 0$ для всех точек внутри ферромагнитного диска и на его периметре, кроме центральной области радиуса $\sim \ell_{\text{обм}}$ на верхней и нижней поверхностях диска, где z -компонента намагниченности изменяется скачком от M_0 до нуля.

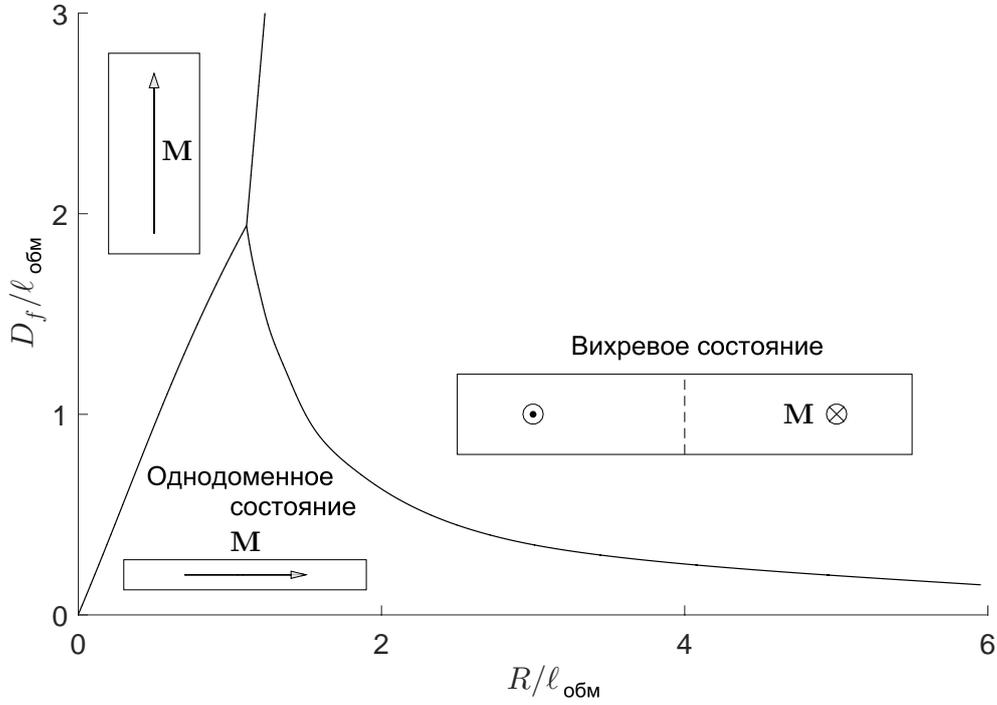


Рис. 13.13. Диаграмма термодинамически стабильных магнитных состояний в ферромагнитном диске радиуса R и толщины D_f ; здесь $\ell_{\text{обм}}$ — обменная длина (для пермаллоя $\ell_{\text{обм}} \simeq 18$ нм). Вставки показывают пространственное распределение магнитного момента \mathbf{M} в поперечном сечении диска. Рисунок построен с использованием результатов работы [13.12]

ние

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial x}\right)^2 &= \cos^2 \theta \sin^2 \varphi \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)^2 + \cos^2 \theta \cos^2 \varphi \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)^2 + \\ &+ \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \sin^2 \theta \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)^2 = \\ &= \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)^2 + \sin^2 \theta \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2. \end{aligned}$$

Для производных $(\partial \mathbf{M} / \partial y)^2$ и $(\partial \mathbf{M} / \partial z)^2$ можно получить аналогичные соотношения. Это позволяет записать выражение (13.44) в следующем виде

$$\begin{aligned} E_{\text{вихр}} &\simeq \frac{AD_f}{2} \iint \left\{ \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial z}\right)^2 \right\} dx dy + \\ &+ \frac{AD_f}{2} \iint \sin^2 \theta \left\{ \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2 \right\} dx dy. \quad (13.45) \end{aligned}$$

Перейдем в соотношении (13.45) к полярным координатам (r, φ) и учтём,

что $(\nabla\theta)^2 = (d\theta/dr)^2$ и $(\nabla\varphi)^2 = 1/r^2$

$$E_{\text{вихр}} \simeq \frac{AD_f}{2} \int_0^R \int_0^{2\pi} \left((\nabla\theta)^2 + \sin^2\theta \cdot (\nabla\varphi)^2 \right) r dr d\varphi \simeq$$

$$\simeq \frac{AD_f}{2} \int_0^R \int_0^{2\pi} \left(\left(\frac{d\theta}{dr} \right)^2 + \frac{\sin^2\theta}{r^2} \right) r dr d\varphi.$$

Основной вклад в энергию будет давать второе слагаемое, расходимость которого на малых расстояниях от центра вихря ($r \lesssim \ell_{\text{обм}}$) будет компенсироваться тем, что намагниченность выходит из плоскости диска и ориентируется параллельно оси z , поэтому $\sin\theta \rightarrow 0$. Поскольку для всех остальных расстояний $\sin\theta \simeq \pi/2$, получаем простую оценку обменной энергии вихря

$$E_{\text{вихр}} \simeq \frac{AD_f}{2} \cdot 2\pi \cdot \int_{\ell_{\text{обм}}}^R \frac{r dr}{r^2} \simeq \pi\alpha M_0^2 D_f \ln\left(\frac{R}{\ell_{\text{обм}}}\right). \quad (13.46)$$

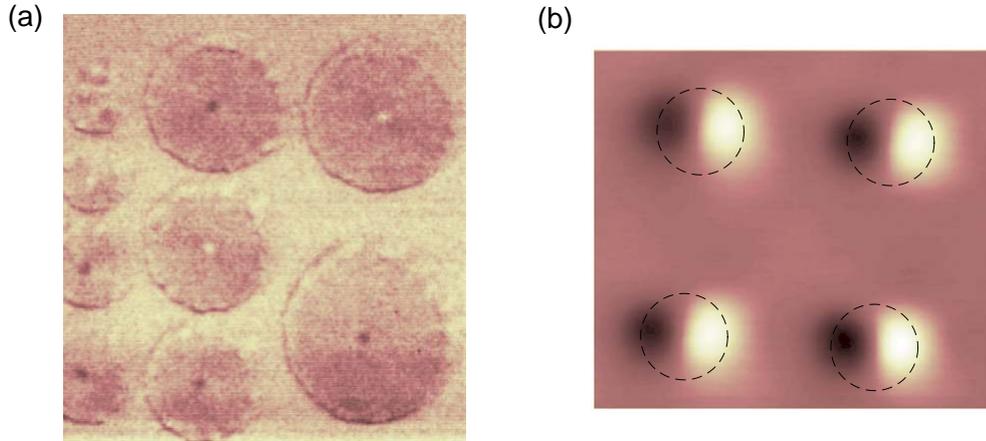


Рис. 13.14. (а) MFM-изображение массива дисков разного диаметра, изготовленных из пермаллоя (сплава Fe-Ni), после намагничивания в параллельном магнитном поле. Светлые и тёмные точки в центре дисков соответствуют отклику сердцевин магнитного вихря, при этом знак z -компоненты магнитного поля в центре вихря может быть как положительным, так и отрицательным. Рисунок взят из работы [13.9]. (б) MFM-изображение массива дисков, изготовленных из пермаллоя, после намагничивания в продольном магнитном поле. Пунктирные линии указывают границы дисков. Светлые и тёмные области соответствуют магнитным полюсам однородно намагниченных частиц. Данные для построения рисунка предоставлены О. Л. Ермолаевой (ИФМ РАН, Нижний Новгород)

Сравнивая выражения (13.43) и (13.46), находим, что отношение энергий вихревого и однодоменного состояния

$$\begin{aligned} \frac{E_{\text{вихр}}}{E_{\text{одн}}} &\simeq \frac{\pi\alpha M_0^2 D_f \ln(R/\ell_{\text{обм}})}{(\pi^3/2) M_0^2 R D_f^2} \simeq \frac{2\alpha \ln(R/\ell_{\text{обм}})}{\pi^2 R D_f} \simeq \\ &\simeq \frac{2 \cdot 2\pi \ell_{\text{обм}}^2 \ln(R/\ell_{\text{обм}})}{\pi^2 R D_f} \sim \frac{\ln(R/\ell_{\text{обм}})}{(R/\ell_{\text{обм}}) (D_f/\ell_{\text{обм}})} \quad (13.47) \end{aligned}$$

зависит от соотношения между радиусом диска и его толщиной. При условии

$$\frac{D_f}{\ell_{\text{обм}}} > \frac{\ln(R/\ell_{\text{обм}})}{(R/\ell_{\text{обм}})} \quad (13.48)$$

энергетически выгодным должно быть вихревое состояние, в противном случае энергетически выгодным будет однодоменное состояние. Более последовательная теория, основанная на микромагнитном моделировании [13.12], подтверждает описанную выше тенденцию перехода ферромагнитной частицы большого радиуса в вихревое состояние по мере увеличения толщины ферромагнитного диска (рис. 13.13). На рис. 13.14 представлены типичные магнитно-силовые изображения массива ферромагнитных дисков с продольной магнитной анизотропией в вихревом состоянии (а) и однодоменном состоянии (б).

Физика магнитных вихрей в ферромагнитных наночастицах достаточно богата и интересна. Однако обсуждение физических явлений и возможностей их использования для решения прикладных задач (например, [13.13]) выходит за рамки этих лекций.

Список литературы

- 13.1 Сивухин Д. В. *Общий курс физики*. – М.: Наука, 1977. – Т. III. Электричество. – 688 с.
- 13.2 Маттис Д. *Теория магнетизма. Введение в изучение кооперативных явлений*. Пер. с англ. под ред. И. М. Лифшица и М. И. Каганова. – М.: Мир, 1967. – 408 с.
- 13.3 Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Электродинамика сплошных сред*. – 4-е изд. – М.: Физматлит, 2005. – 656 с.
- 13.4 Аладышкин А. Ю. *Эффекты размерного квантования и локализованной сверхпроводимости в гибридных металлических наноструктурах*. – Дисс. ... д-ра физ.-мат. наук. – Н. Новгород, 2020.

- 13.5 Миронов В. Л. *Основы сканирующей зондовой микроскопии*. – Нижний Новгород: ИФМ РАН, 2004. – 114 с.; М.: Техносфера, 2005. – 144 с.
- 13.6 Миронов В. Л. *Сканирующая зондовая микроскопия твердотельных наноструктур* // Дисс. ... д-ра физ.-мат. наук. – Н. Новгород, 2009.
- 13.7 Mironov V. L., Gribkov B. A., Vdovichev S. N., Gusev S. A., Fraerman A. A., Ermolaeva O. L., Shubin A. B., Alexeev A. M., Zhdan P. A., Binns C. *Magnetic force microscope tip-induced remagnetization of CoPt nanodisks with perpendicular anisotropy* // *Journal of Applied Physics*, vol. 106, 053911 (2009).
- 13.8 Raabe J., Pulwey R., Sattler R., Schweinböck T., Zweck J., Weiss D. *Magnetization pattern of ferromagnetic nanodisks* // *Journal of Applied Physics*, vol. 88, p. 4437–4439 (2000).
- 13.9 Okuno T., Shigeto K., Ono T., Mibu K., Shinjo T. *MFM study of magnetic vortex cores in circular permalloy dots: behavior in external field* // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 240, p. 1-6 (2002).
- 13.10 Косевич А. М., Иванов Б. А., Ковалев А. С. *Нелинейные волны намагниченности. Динамические и топологические солитоны*. – Киев: Наукова думка. – 1983.
- 13.11 Abo G. S., Hong Y.-K., Park J., Lee J., Lee W., Choi B.-C. *Definition of magnetic exchange length*. // *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 49, 4937-4939 (2013).
- 13.12 Guslienko, K. Yu. *Magnetic vortex state stability, reversal and dynamics in restricted geometries*. // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 8, 2745–2760 (2008).
- 13.13 *Electromagnetic, Magnetostatic, and Exchange-Interaction Vortices in Confined Magnetic Structures*, Ed. E. O. Kamenetskii. – Publisher Research Signpost, 2008.

Приложение 1

Как известно из курса классической электродинамики, напряжённость магнитного поля \mathbf{H} внутри ферромагнитного образца отличается от напряжённости внешнего магнитного поля \mathbf{H}_0 вдали от образца. Далее будем считать поле \mathbf{H}_0 однородным. Для решения задачи о структуре полей \mathbf{B} и \mathbf{H} внутри и снаружи образца необходимо принять во внимание стандартные граничные условия на поверхности образца, которые сводятся к непрерывности нормальной компоненты магнитной индукции и тангенциальной

компоненты напряжённости магнитного поля вблизи границы. Эта задача с точностью до переобозначений совпадает с задачей об определении электрического поля внутри диэлектрического эллипсоида [13.3, §8].

Выберем оси декартовой системы координат так, чтобы поверхность эллипсоида описывалась уравнением

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1,$$

где a , b и c – главные полуоси эллипсоида вдоль осей x , y и z , соответственно. Если внешнее магнитное поле направлено вдоль одной из главных осей ферромагнитного образца эллипсоидальной формы, то можно показать, что для компонент напряжённости магнитного поля внутри образца справедливы соотношения

$$H_x = H_{0,x} - 4\pi n^{(x)} M_x, \quad H_y = H_{0,y} - 4\pi n^{(y)} M_y \\ \text{и} \quad H_z = H_{0,z} - 4\pi n^{(z)} M_z, \quad (13.49)$$

где M_x , M_y и M_z – компоненты намагниченности вдоль соответствующих осей декартовой системы координат, коэффициенты $n^{(x)}$, $n^{(y)}$ и $n^{(z)}$ называются деполаризующими коэффициентами или размагничивающими факторами. Иными словами, поле \mathbf{H} внутри однородно намагниченного эллипсоида является однородным и параллельным внешнему полю \mathbf{H}_0 . Размагничивающие факторы в общем случае выражаются через эллиптические интегралы [13.3, §4]. Рассмотрим два важных частных случая, для которых размагничивающие факторы могут быть выражены через элементарные функции.

Для *вытянутого* эллипсоида вращения ($a > b = c$) размагничивающие факторы равны

$$n^{(x)} = \frac{(1 - e^2)}{2e^3} \left(\ln \frac{1 + e}{1 - e} - 2e \right) \quad \text{и} \quad n^{(y)} = n^{(z)} = \frac{1}{2} \left(1 - n^{(z)} \right), \quad (13.50)$$

где $e = \sqrt{1 - b^2/a^2}$ – эксцентриситет. Легко убедиться в том, что для эллипсоида с соотношением полуосей $b/a \rightarrow 0$ справедливы выражения

$$n^{(x)} \simeq 0, \quad n^{(y)} \simeq \frac{1}{2} \quad \text{и} \quad n^{(z)} \simeq \frac{1}{2}.$$

Следовательно, для магнитного образца в виде вытянутого цилиндра продольная компонента поля, параллельная направляющей, внутри образца будет равна внешнему полю независимо от намагниченности:

$$H_x = H_{0,x} - 4\pi n^{(x)} M_x = H_{0,x}.$$

Для *сплюснутого* эллипсоида вращения ($a = b > c$) размагничивающие факторы равны

$$n^{(x)} = n^{(y)} = \frac{1}{2} (1 - n^{(z)}) \quad \text{и} \quad n^{(z)} = \frac{(1 + e^2)}{e^3} (e - \operatorname{arctg} e), \quad (13.51)$$

где $e = \sqrt{a^2/c^2 - 1}$.

Лекция 14. Эффект Мейсснера и фазовое расслоение в сверхпроводниках

Эффект Мейсснера. Критическое термодинамическое поле. Эффект близости. Энергия границы раздела «сверхпроводник – нормальный металл». Сверхпроводники первого и второго рода. Промежуточное состояние и доменная структура в сверхпроводниках первого рода. Равновесная форма доменов в магнитном поле. Равновесный период доменной структуры в сверхпроводящих плёнках. Эффект близости и наведённая сверхпроводимость.

В Лекции 8 мы ввели функционал свободной энергии сверхпроводника, два характерных масштаба длины – длину когерентности ξ и глубину проникновения магнитного поля λ , а также получили систему уравнений Гинзбурга – Ландау. Используя линеаризованное уравнение Гинзбурга – Ландау, мы рассмотрели особенности зарождения сверхпроводимости в виде пространственно неоднородного состояния бесконечно малой амплитуды в режиме, когда можно пренебречь экранировкой магнитного поля.

В этой лекции мы будем анализировать сверхпроводящие свойства тонких плёнок и пластин при низких температурах в состоянии развитой сверхпроводимости, когда экранировка магнитного поля является принципиальной. Будет рассмотрена задача о распределении магнитного поля вблизи границы раздела «сверхпроводник – вакуум» или «сверхпроводник – изолятор». Оценка удельной энергии границы раздела «сверхпроводник – нормальный металл» позволит ввести понятие о сверхпроводниках первого и второго рода. Будут рассмотрены основные свойства неоднородных сверхпроводящих состояний во внешнем магнитном поле, таких как промежуточное (intermediate) состояние для сверхпроводников первого рода и смешанное (mixed) состояние для сверхпроводников второго рода. Для сверхпроводящих плёнок первого рода будет получена формула для оценки равновесного периода доменной структуры в перпендикулярном магнитном поле. В заключение мы рассмотрим эффект близости в контактах «сверхпроводник – нормальный металл» и концепцию наведённой сверхпроводимости.

14.1 Сверхпроводник с нулевым размагничивающим фактором в магнитном поле

Начнём с предварительного замечания, касающегося влияния формы сверхпроводящего образца на структуру магнитного поля. Очевидно, что образец будет искажать структуру силовых линий, создаваемых внешними источниками. Для простоты рассмотрим образец в виде сверхпроводящего

эллипсоида. Пусть внешнее магнитное поле H_0 , которое вдали от образца является однородным, направлено вдоль одной из главных осей эллипсоида. Можно показать (см. Приложение 1 к Лекции 13), что поле \mathbf{H} внутри образца будет, во-первых, однородным и параллельным внешнему полю и, во-вторых, амплитуда поля H внутри образца будет определяться соотношением

$$H = H_0 - 4\pi nM, \quad (14.1)$$

где n – размагничивающий фактор, который зависит от соотношения между полуосями эллипсоида, M – магнитный момент единицы объёма. Если образец имеет форму сильно вытянутого эллипсоида, длинного цилиндра или тонкой плёнки в параллельном магнитном поле, то в этом случае коэффициент n будет близок к нулю. Следовательно, для образцов с предельно малым размагничивающим фактором поле внутри образца всегда равно внешнему полю независимо от магнитного состояния образца

$$H \simeq H_0 \quad \text{при} \quad n \ll 1. \quad (14.2)$$

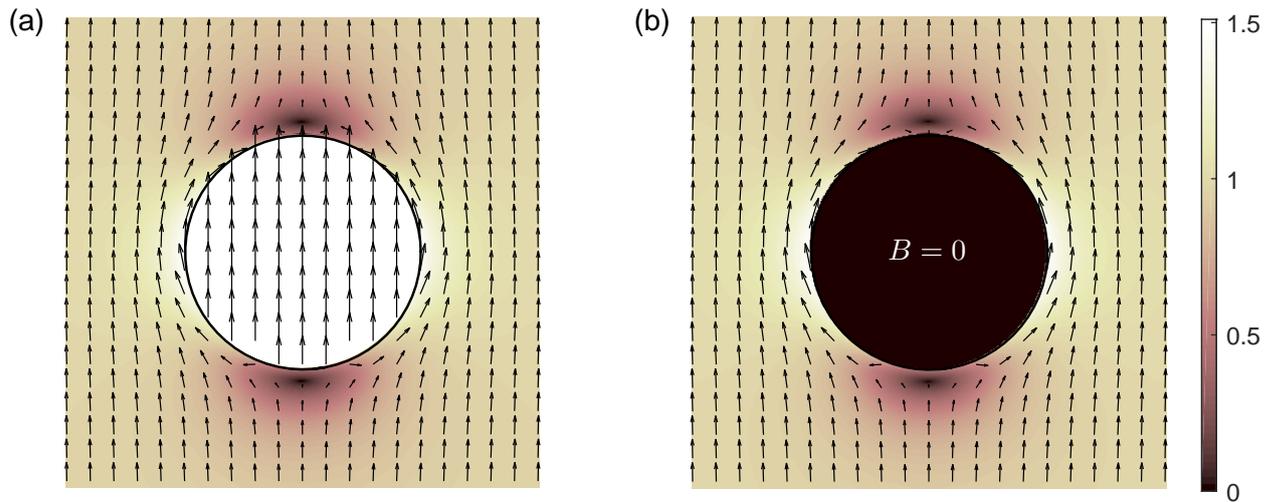


Рис. 14.1. (а) Векторная карта, соответствующая структуре поля \mathbf{H} для сверхпроводящей сферы в однородном внешнем магнитном поле H_0 ; цветовой фон соответствует распределению модуля поля $|H| = \sqrt{H_x^2 + H_z^2}$. Поскольку размагничивающий фактор n для сферы равен $2/3$, напряженность магнитного поля внутри сферы равна $H_0/(1-n)$ и эта величина в 1.5 раза превышает H_0 . (б) Векторная карта, соответствующая структуре поля \mathbf{B} для сверхпроводящей сферы в однородном внешнем магнитном поле H_0 ; цветовой фон соответствует распределению модуля поля $|B| = \sqrt{B_x^2 + B_z^2}$. Легко видеть, что магнитная индукция максимальна на экваторе сферы и по модулю равна $1.5H_0$

Если размагничивающий фактор образца отличен от нуля, то необходимо учитывать искажение структуры силовых линий магнитного поля и усиление магнитной индукции на краю образца (рис. 14.1). Этот вопрос

имеет принципиальное значение для описания структуры промежуточного состояния в сверхпроводящих плёнках в перпендикулярном магнитном поле.

14.2 Эффект Мейсснера

Рассмотрим массивный однородный сверхпроводник с плоской поверхностью, который занимает полупространство $x > 0$ и граничит с вакуумом или диэлектриком (например, [14.1, §15.5] и [14.2, §6]). Предположим, что и внешнее магнитное поле, и локальная магнитная индукция внутри сверхпроводника направлены вдоль поверхности сверхпроводника: $\mathbf{H} = H_0 \mathbf{e}_z$ и $\mathbf{B} = B_z(x) \mathbf{e}_z$ (рис. 14.2).

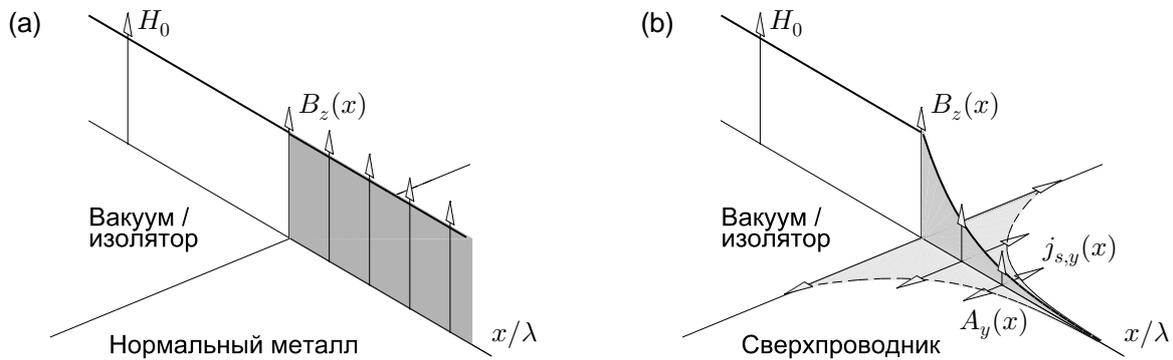


Рис. 14.2. Схематическое распределение полей и токов внутри нормального металла (а) и внутри массивного сверхпроводника с плоской поверхностью (б). Согласно соотношениям (14.4)–(14.6) в сверхпроводнике поля и токи при удалении от поверхности затухают экспоненциально по закону $e^{-x/\lambda}$

Для односвязного сверхпроводника решение уравнений (8.9) можно искать в виде вещественной функции: $\psi(\mathbf{r}) = \psi(x)$. Выберем калибровку $\mathbf{A} = A_y(x) \mathbf{e}_y$, тогда уравнения Гинзбурга – Ландау (8.9) принимают простой вид

$$-\xi^2 \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \left(\frac{2\pi\xi}{\Phi_0} \right)^2 A_y^2 \psi - \psi + \psi^3 = 0, \quad (14.3a)$$

$$\frac{d^2}{dx^2} A_y - \frac{\psi^2}{\lambda^2} A_y = 0. \quad (14.3b)$$

Если магнитное поле достаточно мало ($2\pi\xi A_y/\Phi_0 \ll 1$), то решением уравнения (14.3a) является функция, описывающая однородное состояние с развитой сверхпроводимостью: $\psi(x) \simeq 1$. Подставляя это решение в уравнение (14.3b), получаем уравнение

$$A_y'' - \frac{1}{\lambda^2} A_y(x) = 0,$$

решением которого является линейная комбинация экспоненциально нарастающей и экспоненциально затухающей функций $A_y(x) = C_1 e^{-x/\lambda} + C_2 e^{x/\lambda}$,

где λ – лондоновская глубина проникновения магнитного поля. В рассматриваемой нами задаче константу C_2 следует положить равной нулю, чтобы избежать нефизичного усиления поля при $x \rightarrow +\infty$, поэтому

$$A_y(x) = C_1 e^{-x/\lambda}. \quad (14.4)$$

поэтому распределение магнитного поля в сверхпроводнике при $x > 0$ описывается соотношением

$$B_z(x) = \left(\text{rot } A_y(x) \mathbf{e}_y \right)_z = \frac{\partial A_y}{\partial x} = -\frac{C_1}{\lambda} e^{-x/\lambda}.$$

Поскольку граничное условие требует непрерывности тангенциальной z -компоненты напряженности магнитного поля при пересечении границы, следует положить $C_1 = -H_0 \lambda$, тогда

$$B_z(x) = H_0 e^{-x/\lambda}. \quad (14.5)$$

Распределение сверхпроводящего тока, экранирующего внешнее поле, описывается формулой

$$j_{s,y}(x) = \frac{c}{4\pi} \left(\text{rot } B_z(x) \mathbf{e}_z \right)_y = -\frac{c}{4\pi} \frac{\partial B_z}{\partial x} = \frac{c}{4\pi\lambda} H_0 e^{-x/\lambda}. \quad (14.6)$$

Следовательно, статическое магнитное поле не может проникнуть вглубь сверхпроводника, при этом величина λ определяет масштаб затухания полей и токов внутри сверхпроводника вблизи границы сверхпроводника с изолятором или вакуумом (рис. 14.2b). Описанный эффект называется эффектом Мейсснера (Meissner), или эффектом Мейсснера – Оксенфельда (Meissner – Ochsenfeld) и является аналогом скин-эффекта, известного в теории нормальных металлов, в пределе нулевых частот.

Повторим ещё раз, что для рассматриваемой задачи распределение напряжённости магнитного поля \mathbf{H} внутри массивного сверхпроводника является однородным, при этом амплитуда поля H внутри сверхпроводника равна внешнему полю H_0 . Следовательно, для внутреннего объёма сверхпроводника, удалённого от поверхности на расстояние, существенно превышающее λ , справедливы соотношения

$$B_z = H_0 + 4\pi M_z = 0 \quad \text{или} \quad M_z = -\frac{1}{4\pi} H_0. \quad (14.7)$$

Соотношение (14.7) можно интерпретировать следующим образом: с точки зрения классической электродинамики появление экранирующих (мейсснеровских) токов, текущих в приповерхностной области, эквивалентно появлению ненулевого магнитного момента единицы объёма (намагниченности) внутри всего сверхпроводящего образца. Легко видеть, что магнитная восприимчивость сверхпроводника $\chi \equiv M_z/H_0$ в режиме полной экранировки равна $-1/4\pi$, что соответствует идеальному диамагнетизму.

14.3 Критическое термодинамическое поле

Назовём критическим термодинамическим полем величину

$$H_c \equiv \frac{4\pi\alpha^2}{\beta}, \quad (14.8)$$

где α и β – коэффициенты разложения в функционале Гинзбурга – Ландау (8.2). Используя это определение, можно переписать соотношение (8.2) для плотности свободной энергии пространственно однородного сверхпроводящего состояния в нулевом магнитном поле в следующем виде

$$f_s = f_{n,0} + \alpha |\Psi_0^*|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi_0^*|^4 = f_{n,0} - \frac{H_c^2}{8\pi}, \quad (14.9)$$

где $|\Psi_0^*| = \sqrt{-\alpha/\beta}$ – амплитуда равновесного значения параметра порядка для данной температуры. Величина $-H_c^2/8\pi$, определяющая энергетическую выгодность сверхпроводящего состояния по сравнению с нормальным состоянием, может быть названа плотностью энергии конденсации. Согласно определению (8.6) удельная свободная энергия однородного сверхпроводящего состояния с локальной магнитной индукцией, равной нулю,

$$g_s = f_{n,0} - \frac{H_c^2}{8\pi}$$

при $H_0 = H_c$ станет равной удельной свободной энергии нормального металла (с учётом энергии магнитного поля)

$$g_n = f_{n,0} - \frac{H_0^2}{8\pi}.$$

Иными словами, поле H_c является критическим полем фазового перехода между однородным сверхпроводящим состоянием и однородным нормальным состоянием при данной температуре.

Критическое термодинамическое поле (14.8) можно выразить через длину когерентности ξ и глубину проникновения магнитного поля λ :

$$H_c = \frac{\Phi_0}{2\sqrt{2}\pi\lambda\xi} = \frac{\Phi_0}{2\sqrt{2}\pi\lambda_0\xi_0} \left(1 - \frac{T}{T_{c0}}\right). \quad (14.10)$$

14.4 Энергия границы раздела «сверхпроводник – нормальный металл»

Теперь перейдем к вычислению энергии границы раздела между нормальной (N) и сверхпроводящей (S) фазами на единицу площади поверхности.

Для простоты рассмотрим массивный сверхпроводник, который имеет форму длинного цилиндра или вытянутого эллипсоида с предельно малым размагничивающим фактором в продольном магнитном поле $\mathbf{H} = H_0 \mathbf{e}_z$. В этом случае магнитное поле H внутри образца будет однородным и равным внешнему полю H_0 . Предположим, что внешнее поле равно критическому термодинамическому полю H_c . При этом условии удельный термодинамический потенциал сверхпроводящей фазы в состоянии с развитой сверхпроводимостью ($|\psi| = 1$)

$$g_{s,H_0=H_c}^* = f_{n,0} - \frac{H_c^2}{8\pi} + \frac{B_z^2}{8\pi} - \frac{B_z H_0}{4\pi} = f_{n,0} - \frac{H_c^2}{8\pi} \quad (14.11)$$

будет равен удельному термодинамическому потенциалу нормальной фазы

$$g_{n,H_0=H_c}^* = f_{n,0} + \frac{B_z^2}{8\pi} - \frac{B_z H_0}{4\pi} = f_{n,0} - \frac{H_c^2}{8\pi}. \quad (14.12)$$

При выводе соотношений (14.11) и (14.12) мы учли, что внутри сверхпроводящих областей $B_z = 0$ (за исключением переходного слоя шириной порядка λ), а внутри нормальных областей $B_z = H_c$. Следовательно, при $H_0 = H_c$ сверхпроводящая и нормальные фазы будут находиться в состоянии термодинамического равновесия¹⁵.

Определим удельную поверхностную энергию NS границы на единицу площади доменной стенки в плоскости (y, z) как

$$\begin{aligned} \sigma_{ns} &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} \left(g_{s,H_0=H_c} - g_{n,H_0=H_c}^* \right) dx = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{H_c^2}{4\pi} \left(-|\psi|^2 + \frac{1}{2} |\psi|^4 + \xi^2 \left| -i\nabla\psi + \frac{2\pi}{\Phi_0} \mathbf{A}\psi \right|^2 \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{B_z^2}{8\pi} - \frac{B_z H_c}{4\pi} + \frac{H_c^2}{8\pi} \right\} dx, \quad (14.13) \end{aligned}$$

где плотность термодинамического потенциала $g_{s,H}$ определена соотношением (8.6); магнитная индукция B_z монотонно изменяется от нуля (в глубине сверхпроводящих областей) до H_c (в глубине нормальных областей); коэффициент $H_c^2/4\pi$ появился после того, как комбинация параметров $\Phi_0^2/(32\pi^3\lambda^2\xi^2)$ в формуле (8.7) была выражена через H_c с помощью соотношения (14.10). Очевидно, что подынтегральное выражение в соотношении

¹⁵ Если $H_0 < H_c$, то удельная свободная энергия нормальной фазы $f_{n,0} - H_0^2/8\pi$ будет превышать энергию сверхпроводящей фазы $f_{n,0} - H_c^2/8\pi$. Стремление системы достигнуть минимума свободной энергии будет вынуждать межфазную доменную стенку перемещаться и выйти за границу образца, тем самым, переводя весь макроскопический образец в однородное сверхпроводящее состояние.

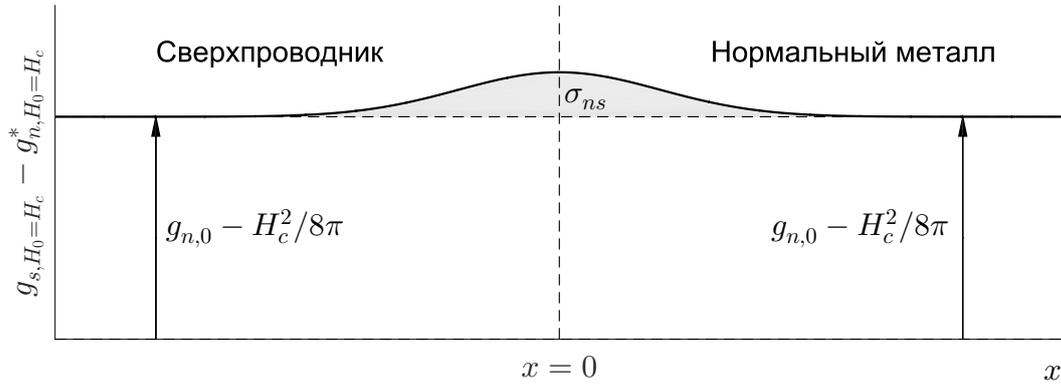


Рис. 14.3. Зависимость разности плотностей термодинамического потенциала $g_{s,H_0=H_c} - g_{n,H_0=H_c}^*$ от координаты в области перехода между сверхпроводящей и нормальной фазами [см. соотношение (14.13)]. Заштрихованная область по определению равна поверхностной энергии NS границы на единицу площади

(14.13) будет отлично от нуля только вблизи NS границы (рис. 14.3), поэтому интеграл (14.13) определяет избыточную энергию, связанную с переходной областью между доменами, в которой одновременно изменяются и параметр порядка $\psi(x)$, и локальное поле $B_z(x)$. Для односвязной сверхпроводящей области выбором калибровки можно обеспечить вещественность параметра порядка и пространственную зависимость векторного потенциала вида $\mathbf{A} = A_y(x) \mathbf{e}_y$, тогда

$$\sigma_{ns} = \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{H_c^2}{4\pi} \xi^2 \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 + \frac{H_c^2}{4\pi} \left(-\psi^2 + \frac{1}{2} \psi^4 + \left(\frac{2\pi\xi A_y}{\Phi_0} \right)^2 \psi^2 \right) + \frac{B_z^2}{8\pi} - \frac{B_z H_c}{4\pi} + \frac{H_c^2}{8\pi} \right\} dx. \quad (14.14)$$

Используем первый интеграл уравнений Гинзбурга – Ландау (см. формулу (14.41) в Приложении 1) для преобразования второго слагаемого в подынтегральном выражении (14.14), и получим

$$\sigma_{ns} = \frac{H_c^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 dx + \frac{H_c^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{B_z (B_z - H_c)}{2H_c^2} dx. \quad (14.15)$$

Отметим, что распределения параметра порядка и магнитного поля вблизи NS границы, которые входят в выражение (14.15), не могут быть в общем случае определены аналитически (за исключением некоторых предельных случаев) и требуют численных расчетов. Это вынуждает нас ограничиться оценками поверхностной энергии по порядку величины.

В области перехода нормированный параметр порядка изменяется от нуля до единицы на расстояниях порядка $\sqrt{2}\xi$ [см. выражение (14.35)], поэтому $d\psi/dx \sim 1/\sqrt{2}\xi$ и $\xi^2(d\psi/dx)^2 \sim 1/2$. Следовательно, подынтегральное выражение в первом слагаемом в выражении (14.15) отлично от нуля на расстояниях $\sim \sqrt{2}\xi$ от NS границы, поэтому

$$\frac{H_c^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 dx \sim \frac{H_c^2}{2\pi} \int_{-\sqrt{2}\xi}^0 \frac{1}{2} \cdot dx \sim \sqrt{2}\xi \frac{H_c^2}{4\pi} > 0. \quad (14.16)$$

Подынтегральное выражение во втором слагаемом в формуле (14.15) в области перехода достигает минимального значения $-1/8$ и обращается в нуль как внутри сверхпроводящей фазы (поскольку $B_z = 0$), так и внутри нормальной фазы (поскольку $B_z = H_c$). Поскольку область, где подынтегральное выражение отлично от нуля, простирается на расстояния порядка λ влево и вправо от NS границы, получаем оценку интеграла

$$\frac{H_c^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{B_z(B_z - H_c)}{2H_c^2} dx \sim \frac{H_c^2}{2\pi} \int_{-\lambda}^{\lambda} \left(-\frac{1}{8} \right) dx \sim -\lambda \frac{H_c^2}{8\pi} < 0. \quad (14.17)$$

Следовательно, поверхностная энергия приближённо зависит от параметров сверхпроводника как

$$\sigma_{ns} \sim \frac{H_c^2}{8\pi} (\gamma\xi - \lambda), \quad (14.18)$$

где γ – безразмерный коэффициент порядка единицы. Таким образом, в зависимости от соотношения ξ и λ поверхностная энергия границы раздела σ_{ns} может быть как положительной, так и отрицательной. Численные расчёты показывают, что смена знака поверхностной энергии происходит при значении параметра Гинзбурга – Ландау $\kappa \equiv \lambda/\xi$ равном $1/\sqrt{2}$. Качественная интерпретация соотношения (14.18), использующая понятия давления магнитного поля, приведена в монографии [14.2, §16].

14.5 Сверхпроводники первого и второго рода

Сверхпроводниками первого рода (type-I) называют сверхпроводящие материалы, для которых параметр $\kappa < 1/\sqrt{2}$. К сверхпроводникам первого рода относятся почти все чистые элементарные металлы (кроме Nb) при условии, что они не имеют форму тонких плёнок. Принимая во внимание определения верхнего критического поля H_{c2} [см. соотношение (8.22)] и критического термодинамического поля H_c [см. соотношение (14.10)], находим, что

$$\frac{H_{c2}}{H_c} = \sqrt{2} \frac{\lambda}{\xi}, \quad (14.19)$$

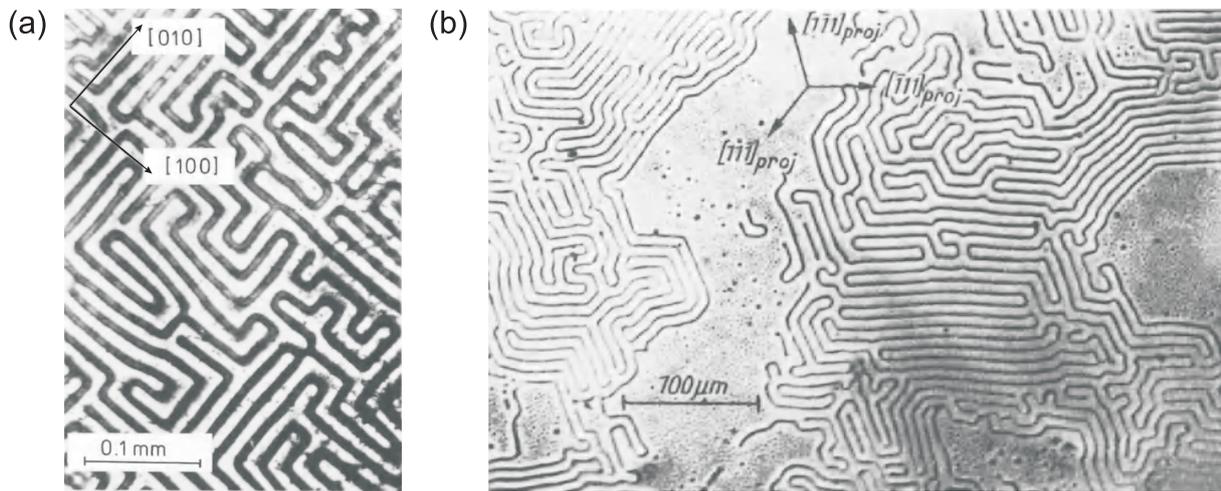


Рис. 14.4. (а) Промежуточное состояние в монокристаллической плёнке Sn толщиной 29 мкм ($T = 1.2$ К, $H_0/H_c = 0.6$, период доменной структуры $d \simeq 16$ мкм). (б) Промежуточное состояние в монокристаллической плёнке Pb толщиной порядка 25 мкм ($T = 1.2$ К, $H_0/H_c = 0.35$, период доменной структуры $d \simeq 12$ мкм). Светлые области соответствуют сверхпроводящим доменам, тёмные области – нормальным доменам. Рисунки взяты из монографии [14.4]

поэтому для сверхпроводников первого рода $H_{c2} < H_c$ для любых температур.

Предположим, что массивный сверхпроводник первого рода в форме длинного цилиндра с предельно малым размагничивающим фактором (см. Приложение 1 к Лекции 13) помещен в продольное магнитное поле. В этом случае напряжённость магнитного поля внутри образца в каждой точке будет равна внешнему полю. Условие $H_{c2} < H_c$ указывает на то, что формирование (или разрушение) неоднородной сверхпроводимости в виде гауссова локализованного зародыша будет происходить при меньших полях, чем формирование (или разрушение) однородной сверхпроводимости в однородном магнитном поле. Фазовый переход между сверхпроводящим и нормальным состояниями при увеличении внешнего магнитного поля или температуры является фазовым переходом первого рода [14.7]. Особенности поведения сверхпроводников первого рода с ненулевым размагничивающим фактором в магнитном поле будут рассмотрены в следующем разделе.

К сверхпроводникам второго рода (type-II) относятся сверхпроводящие материалы с параметром $\kappa > 1/\sqrt{2}$, в частности, металлы и сплавы в виде тонких плёнок, металлы и сплавы с большой концентрацией примесей и дефектов (так называемые «грязные» сверхпроводники), а также средне- и высокотемпературные сверхпроводники. Для сверхпроводников второго рода $H_{c2} > H_c$, поэтому формирование сверхпроводящей фазы происходит посредством появления гауссова локализованного зародыша (Лекция 8) и его разрастания. Фазовый переход между сверхпроводящим и нормальным состояниями при увеличении внешнего магнитного поля или темпера-

туры является фазовым переходом второго рода (например, [14.7]).

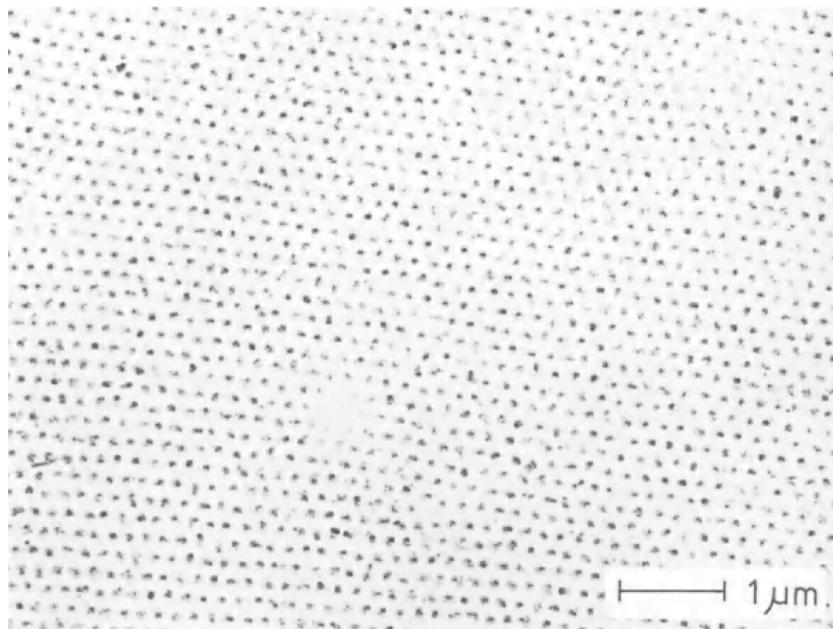


Рис. 14.5. Гексагональная вихревая решётка в Nb диске (толщина 0.5 мм, диаметр 4 мм) в перпендикулярном магнитном поле ($T = 1.2$ К и $H_0 = 985$ Э). Тёмные точки соответствуют сердцевинам вихрей, в которых локальное магнитное поле максимально. Рисунок взят из монографии [14.4]

Сверхпроводники второго рода представляют собой уникальный пример систем с отрицательной поверхностной энергией межфазных границ и тенденцией к фазовому расслоению на нормальные и сверхпроводящие области с образованием наибольшего числа межфазных границ. Очевидно, что равновесному сверхпроводящему состоянию во внешнем магнитном поле будет соответствовать такое распределение параметра порядка, при котором характерная ширина доменных стенок будет по порядку величины равняться сверхпроводящей длине когерентности, и эти доменные стенки будут равномерно распределены по объёму сверхпроводника. Это автоматически означает, что сверхпроводящая область не будет односвязной (как мы предполагали при выводе энергетических соотношений) и необходимо учитывать появление сингулярностей градиента фазы параметра порядка. Иными словами, в сверхпроводниках второго рода, помещённых во внешнее магнитное поле, появляется двумерная решётка квантованных вихревых нитей [14.1, §18.1–18.3]. Типичная структура магнитного потока, свидетельствующая о формировании упорядоченной решётки вихрей, показана на рис. 14.5. В литературе такое состояние называется смешанным состоянием (mixed state). Обсуждение особенностей структуры вихревых решёток выходит за рамки этих лекций.

14.6 Промежуточное состояние и доменная структура в сверхпроводниках первого рода

Рассмотрим сверхпроводник первого рода с ненулевым размагничивающим фактором во внешнем магнитном поле H_0 [14.1, §15.3]. Вне сверхпроводящего образца в немагнитном окружении справедлива связь $\mathbf{V} = \mathbf{H}$. Согласно соотношению (14.1), напряжённость поля внутри образца равна $H = H_0 - 4\pi nM$. Если образец находится в сверхпроводящем состоянии, то внутри образца магнитная индукция B равна нулю (за исключением приповерхностных областей шириной λ). Следовательно, напряжённость магнитного поля и намагниченность внутри образца определяются соотношениями

$$H = \frac{H_0}{(1-n)} \quad \text{и} \quad M = -\frac{1}{4\pi} \frac{H_0}{(1-n)}. \quad (14.20)$$

Как известно, на поверхности образца нормальная компонента вектора \mathbf{V} и тангенциальная компонента вектора \mathbf{H} должны изменяться непрерывно. Поскольку внутри сверхпроводника $\mathbf{V} = 0$, нормальная компонента магнитной индукции на границе также должна быть равна нулю, и потому поля \mathbf{V} и \mathbf{H} на поверхности имеют только тангенциальную компоненту (рис. 14.1). Иными словами, сверхпроводник «раздвигает» картину силовых линий поля, которые неизбежно будут концентрироваться на краях образца, увеличивая напряжённость поля в этих областях. В тех точках поверхности, где направление \mathbf{H} совпадает с H_0 (например, для всех точек, расположенных на экваторе сферы, см. рис. 14.1), магнитная индукция будет максимальна и равна $H_0/(1-n)$. Такие рассуждения позволяют сделать промежуточный вывод, что магнитная индукция на поверхности сверхпроводника может достигнуть критического значения H_c , в то время как внешнее магнитное поле $H_0 < H_c$.

Таким образом, в диапазоне полей

$$(1-n)H_c < H_0 < H_c \quad (14.21)$$

сверхпроводник первого рода должен перейти в особое состояние, которое называется промежуточным (intermediate state). В таком состоянии невозможна как однородная сверхпроводимость (поскольку локальное поле в экваториальной области превышает H_c), так и однородное нормальное состояние (поскольку локальное поле вдали от экватора меньше H_c). Неоднородное сверхпроводящее состояние можно представить себе как сеть чередующихся областей (доменов) сверхпроводящей и нормальной фаз. Поверхности, разделяющие нормальные и сверхпроводящие домены, должны быть параллельны линиям магнитного поля, хотя в сечении, перпендикулярном полю, они могут образовывать довольно сложные фигуры (рис. 14.4). Если считать, что $\lambda \rightarrow 0$, то для магнитного поля внутри сверхпроводника

в промежуточном состоянии можно использовать следующие выражения

$$\begin{aligned} \text{сверхпроводящие домены: } & B = 0 \quad \text{и} \quad H = H_c, \\ \text{нормальные домены: } & B = \alpha H_c \quad \text{и} \quad H = H_c, \end{aligned} \quad (14.22)$$

где

$$\alpha = \frac{H_0}{H_c} \quad (14.23)$$

есть доля нормальных доменов. Формула (14.23) следует из закона сохранения магнитного потока.

14.7 Равновесная форма доменов в магнитном поле

Рассмотрим сверхпроводящую плёнку первого рода с плоской поверхностью ($z = 0$) во внешнем магнитном поле $\mathbf{H}_0 = H_0 \mathbf{e}_z$, ориентированном перпендикулярно поверхности (рис. 14.6). Поскольку размагничивающий фактор $n^{(z)}$ такого образца близок к единице (см. Приложение 1 к Лекции 13), промежуточное состояние, состоящее из чередующихся нормальных и сверхпроводящих доменов, реализуется со сколь угодно малых значений H_0 . Если $\xi \gg \lambda$, то можно пренебречь конечной шириной переходных областей, в которых магнитная индукция изменяется от нуля до H_c , и рассматривать экранирующие токи, текущие по NS границе, как поверхностные.

Соотношение между равновесными ширинами сверхпроводящих и нормальных доменов d_s и d_n определяется внешним магнитным полем. Принимая во внимание закон сохранения потока $H_0 \cdot (d_s + d_n) = H_c \cdot d_n$, получаем

$$d_s = d \cdot \left(1 - \frac{H_0}{H_c}\right) \quad \text{и} \quad d_n = d \frac{H_0}{H_c}, \quad (14.24)$$

где H_c – критическое магнитное поле; $d \equiv d_s + d_n$ – равновесный период доменной структуры, который будет определён в следующем разделе.

Напомним, что форма доменов определяется пространственной структурой силовых линий магнитного поля. Внутри сверхпроводящей плёнки вдали от поверхности домены должны представлять собой плоскопараллельные чередующиеся слои, ориентированные вдоль силовых линий поля \mathbf{H}_0 (рис. 14.6). Если бы домены оставались плоскопараллельными по всей толщине, то излом силовых линий магнитного поля вблизи точки выхода доменов на поверхность соответствовал бы большой дополнительной энергии. Следует предположить, что нормальные домены слегка расширяются при выходе на поверхность (рис. 14.6).

Задача о равновесной форме доменов была решена Л. Д. Ландау [14.3, §57]. Приведем без вывода основные результаты этой работы. Уравнение

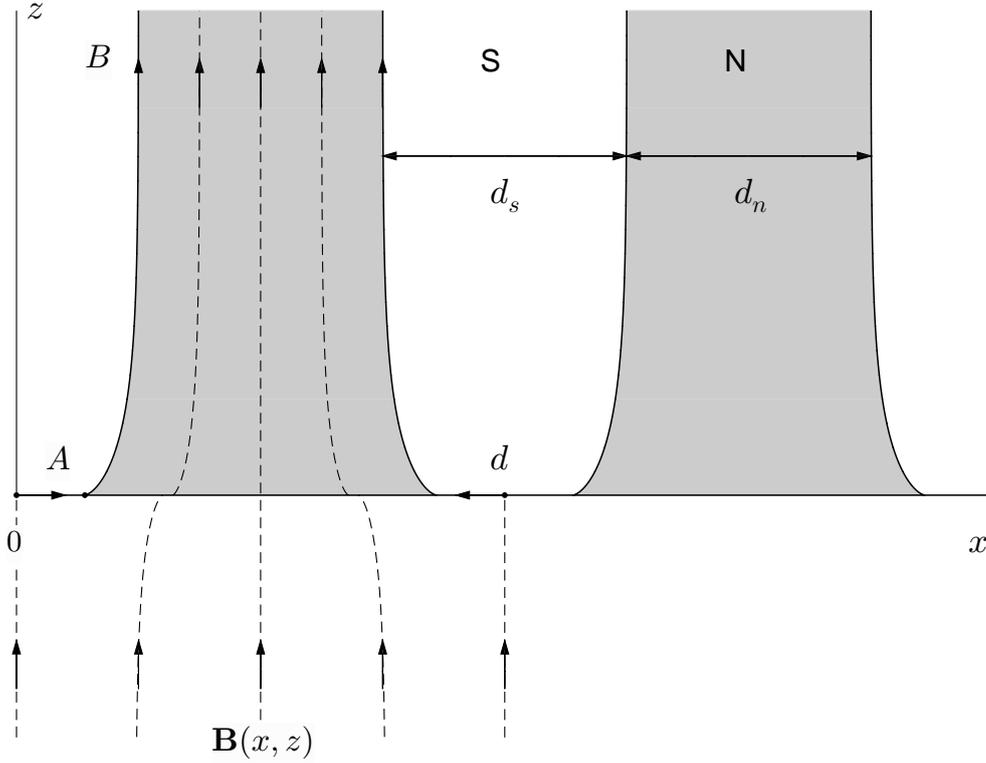


Рис. 14.6. Равновесная форма нормальных (N) и сверхпроводящих (S) доменов в массивном сверхпроводнике первого рода вблизи поверхности $z = 0$, построенная с помощью формул (14.25) для $H_0/H_c = 1/2$, а также карта силовых линий магнитной индукции $B_z(x, y)$. По определению $B_z = H_0$ при $z \rightarrow -\infty$

поверхности, разделяющей сверхпроводящий и нормальный домены (линия $A - B$ на рис. 14.6) и соответствующей условию $H_x^2 + H_z^2 = H_c^2$, может быть записано в параметрическом виде

$$x(\zeta) = \frac{d_s}{2} - \frac{\pi}{d} \frac{H_0}{H_c} \sqrt{\zeta_0} \left(\frac{\pi}{2} - \operatorname{arctg} \sqrt{\zeta} \right), \quad (14.25a)$$

$$z(\zeta) = \frac{\pi}{d} \frac{H_0}{H_c} \left(\operatorname{arch} \sqrt{\frac{\zeta}{\zeta_0}} - \sqrt{\zeta_0 + 1} \operatorname{arch} \sqrt{\frac{\zeta(\zeta_0 + 1)}{\zeta_0(\zeta + 1)}} \right), \quad (14.25b)$$

где вещественный параметр ζ изменяется от

$$\zeta_0 = \frac{1}{4} \left(\frac{H_0}{H_c} - \frac{H_c}{H_0} \right)^2 \quad (14.26)$$

до бесконечности. Типичная форма поверхности, разделяющей сверхпроводящие и нормальные домены, представлена на рис. 14.6. Анализируя равновесную форму доменов в зависимости от параметра H_0/H_c , можно прийти к выводу, что относительное уширение нормальных доменов максимально при $H_0/H_c = 1/2$ и минимально при $H_0 \rightarrow 0$ или $H_0 \rightarrow H_c$.

Далее мы покажем, что учёт приповерхностного увеличения ширины нормальных доменов оказывается принципиальным для получения разумных оценок равновесного периода доменной структуры.

14.8 Равновесный период доменной структуры в сверхпроводящих плёнках

Оценим равновесный период доменной структуры $d = d_s + d_n$ в сверхпроводящей плёнке первого рода толщины D_s , где d_s – ширина сверхпроводящих доменов, d_n – ширина нормальных доменов. Будем считать, что сверхпроводящая плёнка находится в перпендикулярном магнитном поле $\mathbf{H} = H_0 \mathbf{e}_z$ (рис. 14.7а), которое вдали от образца можно считать однородным. Для простоты будем считать, что глубина проникновения магнитного поля λ существенно меньше остальных пространственных масштабов задачи (длины когерентности, толщины плёнки и ширины доменов). Это позволяет считать, что локальное магнитное поле внутри сверхпроводящих доменов равно нулю, а внутри нормальных доменов – H_c . Задание внешнего поля H_0 вдали от сверхпроводника означает, что фиксирован магнитный поток через поверхность образца. В этом случае подходящим термодинамическим потенциалом является свободная энергия F [14.5, глава II, §3], а не термодинамический потенциал G , плотность которого одинакова для нормальной и сверхпроводящей фаз в промежуточном состоянии согласно выражениям (14.11)–(14.12).

Начнём с попытки оценить равновесный период доменной структуры без учёта изменения ширины нормальных доменов вблизи поверхности. Запишем полную свободную энергию, которая зависит от относительных объёмов¹⁶ сверхпроводящей (d_s/d) и нормальной (d_n/d) фаз в образце

$$\begin{aligned} F_{\text{об}} = F_{s,\text{об}} + F_{n,\text{об}} &= \left(f_{n,0} - \frac{H_c^2}{8\pi} \right) V \frac{d_s}{d} + \left(f_{n,0} + \frac{H_c^2}{8\pi} \right) V \frac{d_n}{d} = \\ &= f_{n,0} V - \frac{H_c^2}{8\pi} V \frac{d_s}{d} + \frac{H_c^2}{8\pi} V \frac{d_n}{d}, \end{aligned} \quad (14.27)$$

где $V = L_x L_y D_s$ – объём образца. Свободная энергия, связанная с поверхностным натяжением NS границ, может быть записана в виде

$$F_{\text{пов}} = \left(\frac{H_c^2}{8\pi} \xi \right) \cdot L_y D_s \cdot \frac{2L_x}{d}, \quad (14.28)$$

где $(\xi H_c^2/8\pi)$ – оценка удельной энергии поверхностного натяжения в пределе $\xi \gg \lambda$ [см. соотношение (14.18)], $L_y D_s$ – площадь доменной стенки,

¹⁶ Согласно соотношениям (8.2) и (8.4) плотность свободной энергии нормальной фазы в магнитном поле B равна $f_n = f_{n,0} + B^2/8\pi$, а плотность свободной энергии сверхпроводящей фазы равна $f_s = f_{n,0} - H_c^2/8\pi$.

L_x/d – число доменных стенок на длине образца в рассматриваемой одномерной модели, коэффициент «2» учитывает наличие двух NS границ на каждом периоде. Если подставить выражения для ширин доменов (14.24) в формулу (14.27), то можно получить следующее выражение для полной свободной энергии системы плоскопараллельных доменов на единицу поверхности

$$\begin{aligned} \frac{F}{S} &= \frac{F_{\text{об}}}{S} + \frac{F_{\text{пов}}}{S} = \\ &= f_{n,0} D_s - \frac{H_c^2}{8\pi} \cdot \left(1 - \frac{H_0}{H_c}\right) D_s + \frac{H_c^2}{8\pi} \cdot \frac{H_0}{H_c} D_s + \left(\frac{H_c^2}{8\pi} \xi\right) \cdot \frac{2D_s}{d}, \end{aligned} \quad (14.29)$$

где $S = L_x L_y$ – площадь поверхности сверхпроводника. Минимизация свободной энергии (14.29) по параметру d в рассматриваемой модели приводит к нефизичному результату: минимум энергии соответствует $d \rightarrow \infty$ и должен означать исчезновение периодической доменной структуры в образце конечных размеров.

Рассмотрим дополнительный вклад¹⁷ в свободную энергию, связанный с расширением объёма нормальных доменов в приповерхностной области. Увеличение ширины нормальных доменов при приближении к верхней и нижней поверхностям плёнки учтём посредством введения «уголков» с характерной шириной и высотой [14.1, §15.3]

$$c \simeq \frac{1}{2} \frac{d_n d_s}{(d_n + d_s)}, \quad (14.30)$$

показанных на рис. 14.7а тёмно-серым цветом. Формула (14.30) учитывает, что искривление формы доменов минимально при $d_n \rightarrow 0$ или $d_s \rightarrow 0$ и максимально при $d_n = d_s$, что находится в согласии с формулами (14.25). Увеличение доли нормальной фазы и, соответственно, объёмной энергии, может быть учтено добавлением слагаемого

$$F_{\text{уг}} = \gamma \frac{H_c^2}{4\pi} \cdot L_y \frac{c^2}{2} \cdot \frac{4L_x}{d} = \gamma \frac{H_c^2}{8\pi} \cdot L_x L_y \cdot \frac{d_n^2}{(d_n + d_s)^2} \frac{d_s^2}{(d_n + d_s)^2} \cdot d, \quad (14.31)$$

¹⁷ Выход искривленных нормальных доменов на поверхность также меняет магнитную энергию экранирующих токов, текущих вдоль доменных стенок. Как было показано Л. Д. Ландау [14.3, §57], это вклад по порядку величины близок к дополнительной энергии (14.31), обусловленной приповерхностным расширением магнитных доменов. Поскольку корректное вычисление избыточной энергии экранирующих токов связано с математическими трудностями и не приводит к принципиальным изменениям в оценочной формуле (14.33) для равновесного периода, которая сама справедлива по порядку величины, мы для простоты изложения не будем учитывать этот вклад.

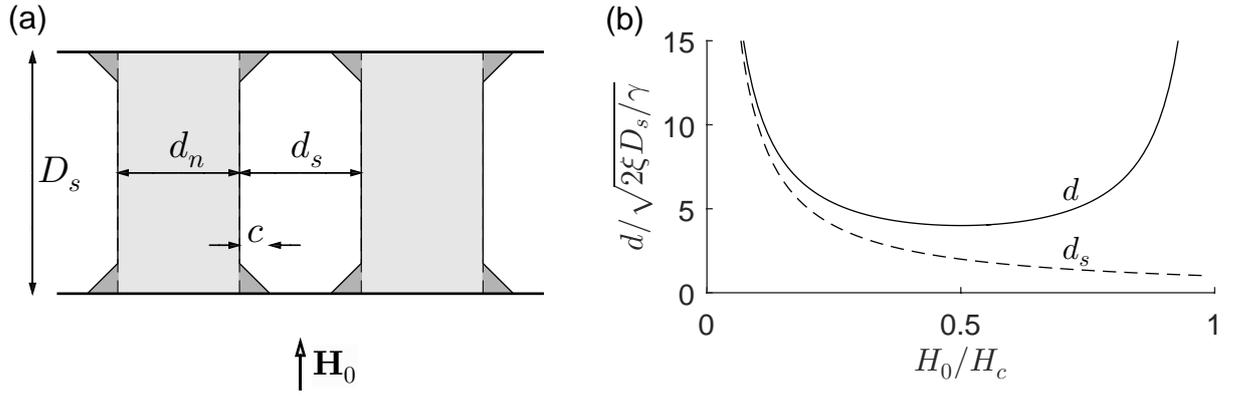


Рис. 14.7. (а) Упрощённое представление о форме нормальных доменов в сверхпроводящей плёнке вблизи верхней и нижней поверхностей [14.1, §15.3], которое используется для оценки равновесного периода доменной структуры. (б) Зависимость периода доменной структуры d от внешнего магнитного поля H_0 согласно формуле (14.33), показанная сплошной линией, а также зависимость ширины сверхпроводящих доменов d_s от H_0 (пунктирная линия)

где γ – безразмерный коэффициент порядка единицы, $H_c^2/(4\pi)$ – увеличение свободной энергии, связанное с переходом единичного объёма из сверхпроводящего состояния в нормальное состояние, $L_y c^2/2$ – объём треугольной призмы, связанной с одним «уголком», $4L_x/d$ – число «уголков» на длине образца. Добавляя независящую от толщины плёнки величину $F_{yг}$ в свободную энергию (14.29), получаем

$$\begin{aligned} \frac{F^*}{S} = \frac{F_{об}}{S} + \frac{F_{пов}}{S} + \frac{F_{yг}}{S} = f_{n,0} D_s - \frac{H_c^2}{8\pi} \cdot \left(1 - \frac{H_0}{H_c}\right) D_s + \\ + \frac{H_c^2}{8\pi} \cdot \frac{H_0}{H_c} D_s + \frac{H_c^2 \xi}{8\pi} \cdot \frac{2D_s}{d} + \gamma \frac{H_c^2}{8\pi} \cdot \left(\frac{H_0}{H_c}\right)^2 \left(1 - \frac{H_0}{H_c}\right)^2 \cdot d. \end{aligned} \quad (14.32)$$

В полученном выражении только два последних слагаемых зависят от периода доменной структуры. Дифференцируя F^* по d и приравнивая полученное выражение нулю, находим оценку равновесного периода (например, [14.1, §15.3])

$$d = \sqrt{\frac{2\xi D_s}{\gamma}} \cdot \frac{H_c^2}{H_0 (H_c - H_0)}. \quad (14.33)$$

Зависимость периода от внешнего магнитного поля представлена на рис. 14.7б. Отметим, что период доменной структуры пропорционален $\sqrt{D_s}$.¹⁸ Подставляя типичные значения $\xi \sim 0.1$ мкм и $D_s \sim 20$ мкм, получаем $d \sim 10$ мкм (для $H_0/H_c = 1/2$), что неплохо согласуется с экспериментальными данными (рис. 14.4).

¹⁸ В Лекции 13 мы показали, что равновесный период магнитной доменной структуры в ферромагнитных плёнках также пропорционален $\sqrt{D_f}$, где D_f – толщина ферромагнитной плёнки.

Более последовательная теория доменной структуры в сверхпроводниках первого рода должна учитывать возможность ветвления нормальных доменов в приповерхностной области [14.6].

14.9 Эффект близости и наведённая сверхпроводимость

В заключение рассмотрим контакт двух массивных сверхпроводников (L и R), критические температуры которых немного отличаются: $T_{c0}^{(L)} > T_{c0}^{(R)}$ (например, [14.1, §20.1] и [14.2, §16]). Будем считать, что плоскость контакта (т. е. положение туннельно-прозрачной границы двух материалов) совпадает с плоскостью $x = 0$. Если температура образца лежит в диапазоне $T_{c0}^{(R)} < T < T_{c0}^{(L)}$, то левая часть контакта (при $x < 0$) будет находиться в сверхпроводящем состоянии, а правая часть (при $x > 0$) – в нормальном состоянии.

Предполагая, что контакт находится в нулевом магнитном поле ($A_y(x) = 0$ и $B_z(x) = 0$), запишем первый интеграл уравнений Гинзбурга – Ландау (см. Приложение 1) в следующем виде

$$\xi^2 \left(\frac{d\psi_L}{dx} \right)^2 + \psi_L^2(x) - \frac{1}{2} \psi_L^4(x) = \frac{1}{2}. \quad (14.34)$$

Дифференциальное уравнение такого же типа уже встречалось в Лекции 12 при анализе структуры межфазных границ в распадающихся твёрдых растворах [см. уравнение (12.20)]. Следовательно, одно из возможных решений уравнения (14.34) внутри сверхпроводящей области имеет вид уединённой волны переключения

$$\psi_L(x) = \text{th} \left(-\frac{(x - x_0)}{\sqrt{2} \xi} \right) \quad \text{при } x < 0, \quad (14.35)$$

где x_0 – свободный параметр. Внутри нормальной области для описания профиля параметра порядка также можно формально применить первое уравнение Гинзбурга – Ландау (14.3а)

$$-\xi_n^2 \frac{d^2\psi_R}{dx^2} + \psi_R(x) + \psi_R^3(x) = 0, \quad (14.36)$$

в котором мы заменили знак перед линейным слагаемым на противоположный, поскольку, по нашему предположению, $T > T_c^{(R)}$ и коэффициент разложения $\alpha = \tilde{\alpha} \cdot (T - T_c^{(R)})$ в функционале Гинзбурга – Ландау должен быть положительным; $\xi_n = \sqrt{\hbar^2/4m|\alpha|}$ есть длина когерентности в нормальном металле. Считая, что в нормальной области $\psi_R^2 \ll 1$, находим решение линеаризованного уравнения (14.36), затухающее при $x \rightarrow \infty$

$$\psi_R(x) = \psi_0 e^{-x/\xi_n} \quad \text{при } x > 0, \quad (14.37)$$

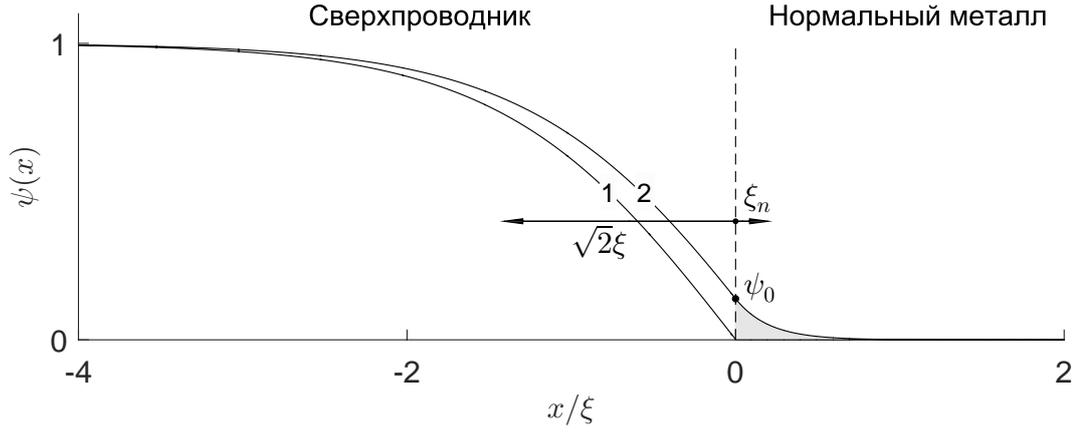


Рис. 14.8. Распределение параметра порядка вблизи NS границы, описываемое соотношениями (14.35)–(14.38), для $\xi_n/\xi = 0$ (кривая 1) и $\xi_n/\xi = 0.2$ (кривая 2). Заштрихованная область соответствует сверхпроводящему параметру порядка в нормальной области

где ψ_0 – амплитуда параметра порядка на границе. Сшивая волновые функции и первые производные на границе ($x = 0$), получаем связь параметров x_0 и ψ_0 с длиной когерентности внутри нормальной области

$$x_0 = \frac{\xi}{\sqrt{2}} \operatorname{arsh} \left(\frac{\sqrt{2}\xi_n}{\xi} \right) \quad \text{и} \quad \psi_0 = \frac{\sqrt{2}\xi_n/\xi}{1 + \sqrt{1 + 2(\xi_n/\xi)^2}}. \quad (14.38)$$

Таким образом, за счёт диффузии куперовских пар внутри несверхпроводящей области возникает локализованное сверхпроводящее состояние следующего вида

$$\psi_R(x) = \frac{\sqrt{2}\xi_n/\xi}{1 + \sqrt{1 + 2(\xi_n/\xi)^2}} \cdot e^{-x/\xi_n} \quad (14.39)$$

Типичные распределения параметра порядка вблизи границы «сверхпроводник – нормальный металл» показаны на рис. 14.8. Легко видеть, что сверхпроводящий параметр порядка проникает в нормальную область на величину ξ_n от границы и тем самым индуцирует появление локализованной сверхпроводимости вблизи границы. Это явление называется «эффект близости» (proximity effect). Существование эффекта близости надёжно подтверждено экспериментами (например, [14.8] и [14.9]).

Теория эффекта близости для контакта сверхпроводника и истинного нормального металла (и тем более ферромагнитного металла) более сложна, зачастую требует микроскопического рассмотрения и потому выходит за рамки лекций (например, [14.10], [14.11] и [14.12]). Тем не менее, качественные особенности явления сохраняются и в этом случае: параметр порядка проникает на некоторую глубину ξ_n в несверхпроводящую область,

при этом ξ_n зависит как от параметров нормального металла (скорости Ферми и длины свободного пробега), так и от температуры¹⁹.

Список литературы

- 14.1 Абрикосов А. А. *Основы теории металлов*. – М.: Мир, 1979. – 399 с.
- 14.2 Шмидт В. В. *Введение в физику сверхпроводников*. – М.: МЦНМО, 2000. – 402 с.
- 14.3 Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Теоретическая физика: Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. VIII. Электродинамика сплошных сред*. – 4-е изд. – М.: Физматлит, 2005. – 656 с.
- 14.4 Huebener R. P. *Magnetic flux structures in superconductors*. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2001. – 311 p.
- 14.5 Де Жен П. *Сверхпроводимость металлов и сплавов*. – М.: Мир, 1968. – 280 с.
- 14.6 Ландау Л. Д. *К теории промежуточного состояния сверхпроводников // Журнал экспериментальной и теоретической физики*, т. 13, с. 377 (1943).
- 14.7 Курин В. В. *Феноменологическая теория сверхпроводимости // Издательство Нижегородского государственного университета, 2021. – 128 с.*
- 14.8 Deutscher G., de Gennes P. G. *Proximity effects*, in *Superconductivity*, edited by R. D. Parks (Dekker, New York), 1969. – p. 1005–1034.
- 14.9 Cherkez V., Cuevas J. C., Brun C., Cren T., Menard G., Debontridder F., Stolyarov V. S., Roditchev D. *Proximity effect between two superconductors spatially resolved by scanning tunneling spectroscopy // Physical Review X*, v. 4, 011033 (2014).
- 14.10 Zaitsev A. V. *Quasiclassical equations of the theory of superconductivity for contiguous metals and the properties of constricted microcontacts // Журнал экспериментальной и теоретической физики*, т. 86, с. 1742–1758 (1984).

¹⁹ Длина когерентности в нормальном металле ξ_n пропорциональна $1/T$ для «чистого» металла и $1/\sqrt{T}$ для «грязного» металла [14.8]. В любом случае эффект близости должен становиться всё более выраженным при понижении температуры.

- 14.11 Kuprianov M. Yu., Lukichev V. F. *Influence of boundary transparency on the critical current of dirty SS'S structures* // Журнал экспериментальной и теоретической физики, т. 94, с. 139-149 (1988).
- 14.12 Fominov Ya. V., Feigel'man M. V. *Superconductive properties of thin dirty superconductor-normal-metal bilayers* // Physical Review B, v. 63, 094518 (2001).

Приложение 1

Получим вспомогательное соотношение, связывающее первые производные параметра порядка и векторного потенциала внутри сверхпроводящей области [14.2, §16]. Предположим, что область при $x < 0$ находится в сверхпроводящем состоянии, а область при $x > 0$ – в нормальном состоянии. Будем считать, что локальное магнитное поле направлено по оси z : $\mathbf{B} = B_z(x) \mathbf{e}_z$. Выберем калибровку $\mathbf{A} = A_y(x) \mathbf{e}_y$ и будем искать решение уравнений Гинзбурга – Ландау (14.3a)–(14.3b) для массивного односвязного сверхпроводника в виде вещественной функции $\psi = \psi(x)$. Умножим уравнение (14.3a) на $d\psi/dx$, умножим уравнение (14.3b) на $(2\pi\xi/\Phi_0)^2 \lambda^2 dA_y/dx$ и затем вычтем одно уравнение из другого

$$\begin{aligned}
 & -\xi^2 \frac{d\psi}{dx} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \left(\frac{2\pi\xi}{\Phi_0}\right)^2 \frac{d\psi}{dx} A_y^2 \psi - \frac{d\psi}{dx} \psi + \frac{d\psi}{dx} \psi^3 - \\
 & - \lambda^2 \left(\frac{2\pi\xi}{\Phi_0}\right)^2 \frac{dA}{dx} \frac{d^2 A_y}{dx^2} + \left(\frac{2\pi\xi}{\Phi_0}\right)^2 \frac{dA}{dx} \psi^2 A_y = 0. \quad (14.40)
 \end{aligned}$$

После несложных алгебраических преобразований выражение (14.40) приводится к виду

$$\begin{aligned}
 \xi^2 \frac{d}{dx} \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 + \frac{d}{dx} \left\{ \left(1 - \left(\frac{2\pi\xi}{\Phi_0}\right)^2 A_y^2\right) \psi^2 \right\} - \frac{1}{2} \frac{d}{dx} \psi^4 + \\
 + \left(\frac{2\pi\lambda\xi}{\Phi_0}\right)^2 \frac{d}{dx} \left(\frac{dA_y}{dx}\right)^2 = 0.
 \end{aligned}$$

Поскольку все слагаемые в полученном уравнении являются полными производными по координате, проинтегрируем данное выражение от $-\infty$ до x , получая разность значений подынтегрального выражения на верхнем и нижнем пределах интегрирования

$$\xi^2 \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 \Big|_{-\infty}^x + \left(1 - \left(\frac{2\pi\xi}{\Phi_0} \right)^2 A_y^2(x) \right) \psi^2(x) \Big|_{-\infty}^x - \frac{\psi^4(x)}{2} \Big|_{-\infty}^x + \left(\frac{2\pi\lambda\xi}{\Phi_0} \right)^2 \left(\frac{dA_y}{dx} \right)^2 \Big|_{-\infty}^x = 0.$$

По нашему исходному предположению, при $x \rightarrow -\infty$ мы имеем состояние с развитой сверхпроводимостью, для которого $\psi = 1$, $d\psi/dx = 0$ и $A_y = 0$. Таким образом, мы получили первый интеграл уравнений (14.3a)–(14.3b)

$$\begin{aligned} \left(\frac{2\pi\xi}{\Phi_0} \right)^2 A_y^2(x) \psi^2(x) - \psi^2(x) + \frac{\psi^4(x)}{2} = \\ = \xi^2 \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 + \frac{1}{2} \frac{B_z^2(x)}{H_c^2} - \frac{1}{2}, \end{aligned} \quad (14.41)$$

где критическое термодинамическое поле H_c было определено соотношением (14.10).

Лекция 15. Твердотельные наноструктуры и размерность пространства

Локализация частицы в «мелкой» потенциальной яме. Случайные блуждания: теорема Поля. Размерность пространства и фазовые переходы в магнитных системах. Фазовый переход Пайерлса и отсутствие металлической проводимости в одномерных системах.

Уменьшая геометрические размеры твёрдого тела, мы получаем материал с новыми физическими свойствами. Эта концепция лежит в основе научного направления, получившего название «физика твердотельных наноструктур». Ясно, что новые свойства будут возникать при условии, что хотя бы один из размеров образца сравним с характерными длинами, определяющими свойства объёмного твёрдого тела. Эти характерные пространственные масштабы хорошо известны: длина дебройлевской волны носителей заряда, толщина доменной стенки в ферромагнетиках, глубина проникновения магнитного поля и длина когерентности в сверхпроводниках и т.п. Несмотря на различную природу, все характерные длины лежат в нанометровом диапазоне (1–100 нм). Следовательно, для наблюдения размерных эффектов необходимо уменьшать размеры твёрдого тела до таких масштабов. Для этого используются различные технологические приёмы: термическое и магнетронное напыление тонких плёнок, атомно-слоевое осаждение, электронная литография, травление фокусированным ионным пучком, процессы самоорганизации и наносборки. Комбинированием различных методов можно создавать квазидвумерные и квазиодномерные структуры (ультратонкие плёнки и «квантовые проволоки») и квазинульмерные объекты («квантовые точки»). В этой лекции мы рассмотрим несколько поучительных примеров, иллюстрирующих зависимость свойств системы от её размерности.

15.1 Локализация частицы в «мелкой» потенциальной яме

Рассмотрим частицу в изотропной потенциальной яме вида

$$U(\mathbf{r}) = \begin{cases} -U_0 & \text{при } |\mathbf{r}| \leq a; \\ 0 & \text{при } |\mathbf{r}| \gg a, \end{cases}$$

причём выход потенциальной энергии на асимптотическое значение происходит на масштабе, равном a (рис. 15.1). В классической механике сколь угодно «мелкая» потенциальная яма способна захватить частицу, поскольку минимуму полной энергии соответствует локализация покоящейся частицы внутри потенциальной ямы. В квантовой механике ответ на вопрос

о локализации частицы в потенциальной яме существенно зависит от размерности пространства – иными словами, от минимального количества компонент радиус-вектора \mathbf{r} .

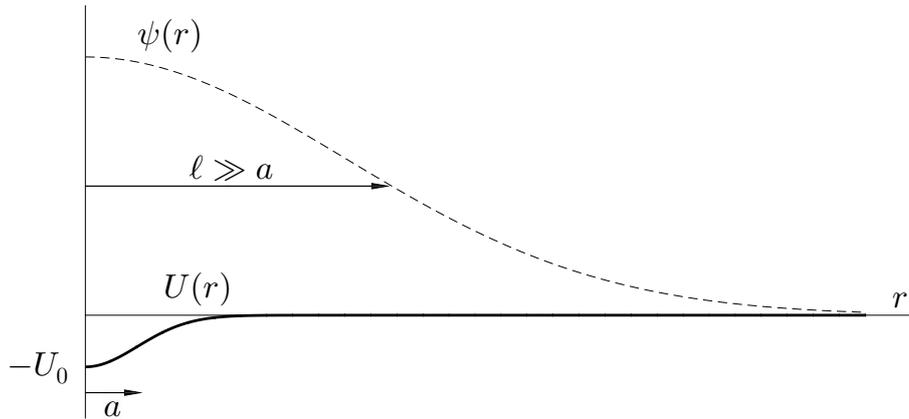


Рис. 15.1. Схематичное представление потенциальной энергии $U(r)$, соответствующей мелкой потенциальной яме, и вид пробной волновой функции $\psi(r)$ основного состояния частицы в такой яме

Очевидно, что энергия локализованного состояния частицы в яме будет лежать в интервале от $-U_0$ до нуля. Используя $-U_0$ в качестве грубой оценки собственной энергии E_0 , находим, что декремент затухания волновой функции вне ямы \varkappa будет по порядку величины равен $\sqrt{2mU_0}/\hbar$. Это позволяет оценить радиус локализации волновой функции частицы: $\ell = 1/\varkappa \sim \hbar/\sqrt{2mU_0}$. Для мелкой потенциальной ямы, удовлетворяющей условию

$$U_0 \ll \frac{\hbar^2}{2ma^2}, \quad (15.1)$$

получаем, что масштаб локализации волновой функции должен быть существенно больше характерных размеров ямы ($\ell \gg a$). Используем это условие для оценки средней потенциальной и кинетической энергий частицы в основном состоянии, используя вариационный принцип.

Запишем стационарное уравнение Шрёдингера для частицы в потенциале $U(\mathbf{r})$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}), \quad (15.2)$$

где $\psi(\mathbf{r})$ – волновая функция и E – полная энергия частицы. Умножим каждое слагаемое в (15.2) на $\psi^*(\mathbf{r})$ и проинтегрируем по пространству размерности N

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi^*(\mathbf{r}) \Delta \psi(\mathbf{r}) d^N \mathbf{r} + \int U(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^N \mathbf{r} = \\ = E \int \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^N \mathbf{r}. \end{aligned} \quad (15.3)$$

Оценим полную энергию основного состояния, считая, что частица локализована в ограниченной области пространства с центром в точке $\mathbf{r} = 0$ и радиусом локализации $\ell \gg a$. Условие нормировки вероятности $\int \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) d^N \mathbf{r} = 1$ даёт оценку амплитуды волновой функции в центре ямы:

$$|\psi_0|^2 \sim \frac{1}{\ell^N}.$$

Средняя потенциальная энергия по порядку величины равна

$$E_{\text{пот}} \equiv \int U(\mathbf{r})\psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) d^N \mathbf{r} \simeq -U_0 \int_{|\mathbf{r}| \lesssim a} |\psi_0|^2 d^N \mathbf{r} \simeq -U_0 \left(\frac{a}{\ell}\right)^N.$$

Принимая во внимание, что характерные изменения волновой функции происходят на масштабах порядка ℓ , получаем оценку средней кинетической энергии²⁰

$$E_{\text{кин}} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi^*(\mathbf{r})\Delta\psi(\mathbf{r}) d^N \mathbf{r} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{|\mathbf{r}| \lesssim \ell} \frac{|\psi_0|^2}{\ell^2} d^N \mathbf{r} \simeq \frac{\hbar^2}{2m\ell^2}.$$

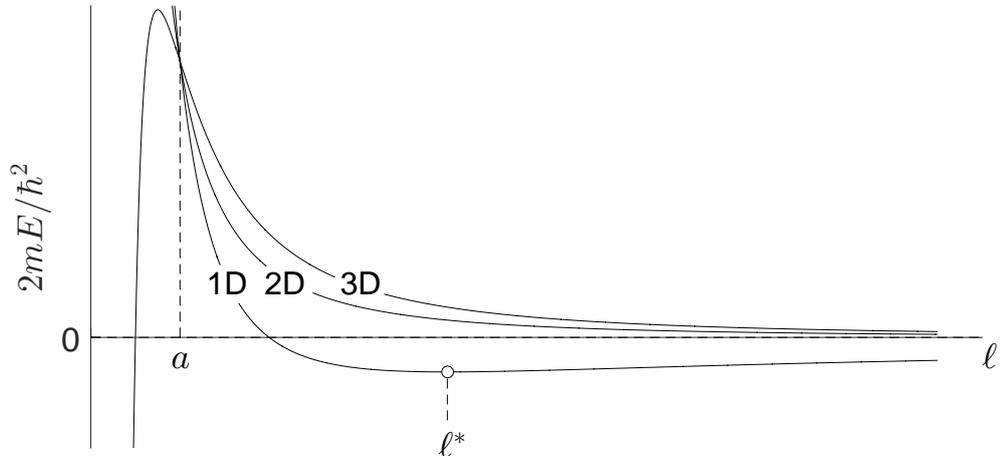


Рис. 15.2. Зависимость полной энергии частицы E в мелкой потенциальной яме от радиуса локализации ℓ , описываемая соотношением (15.4)

Зависимость полной энергии $E = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}}$ от радиуса локализации ℓ пробной функции

$$E \simeq \frac{\hbar^2}{2m\ell^2} - U_0 \frac{a^N}{\ell^N} = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left(\frac{1}{\ell^2} - \frac{2ma^N U_0}{\hbar^2} \frac{1}{\ell^N} \right) \quad (15.4)$$

²⁰ Это выражение также может быть получено с помощью принципа неопределенности Гейзенберга. В самом деле, неопределенность координаты локализованной в яме частицы $\delta x \sim \ell$ приводит к неопределенности импульса $\delta p \sim \hbar/\ell$ и неопределенности кинетической энергии $\delta E \simeq (\delta p)^2/2m \sim \hbar^2/(2m\ell^2)$.

определяется размерностью задачи (рис. 15.2).

Для одномерной потенциальной ямы ($N = 1$) зависимость полной энергии E от радиуса локализации ℓ всегда имеет минимум при $\ell^* = \hbar^2/(maU_0)$ для любого U_0 , тогда $\ell^* \gg a$ при выполнении условия (15.1). Энергия локализованного состояния для $\ell = \ell^*$ по порядку величины равна

$$E^* \simeq \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left(\frac{1}{\ell^{*2}} - \frac{2maU_0}{\hbar^2} \frac{1}{\ell^*} \right) \simeq -\frac{ma^2U_0^2}{2\hbar^2}. \quad (15.5)$$

Несложно показать, что полученная нами оценка полной энергии (15.5) по порядку величины совпадает с оценкой энергии локализованного состояния в одномерной квазиклассической потенциальной яме [15.1, §45]

$$E^{(1D)} \simeq -\frac{m}{2\hbar^2} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} U(x) dx \right)^2.$$

Для двумерной потенциальной ямы ($N = 2$) зависимость E от ℓ , описываемая выражением (15.4), не имеет минимума в пределе $\ell \gg a$ и $U_0 \rightarrow 0$. Следовательно, проведённый нами размерный анализ указывает на невозможность локализации квантово-механической частицы в мелкой двумерной потенциальной яме. Тем не менее, более точные расчёты предсказывают существование локализованного состояния в двумерной квазиклассической потенциальной яме с энергией, экспоненциально близкой к нулю [15.1, §45]

$$E^{(2D)} \simeq -\frac{\hbar^2}{ma^2} \exp \left\{ -\frac{\hbar^2}{m} \left| \int_0^{+\infty} U(r) r dr \right|^{-1} \right\}.$$

Для трёхмерной потенциальной ямы ($N = 3$) зависимость E от ℓ также не имеет минимума в пределе $\ell \gg a$ и $U_0 \rightarrow 0$, что соответствует невозможности локализации частицы в мелкой трёхмерной потенциальной яме. Этот вывод находится в согласии с результатами точных квантово-механических расчетов.

15.2 Задача о случайных блужданиях частицы: теорема Поля

Пусть частица (например, электрон) совершает случайные блуждания по узлам N -мерной квадратной решётки, перескакивая с одного узла на ближайшие соседние узлы с вероятностью w , при этом $\tau = 1/w$ – время жизни частицы на узле. Оценим вероятность того, что частица вернётся на узел, из которого началось блуждание, через время t , совершив $n = t/\tau$ прыжков.

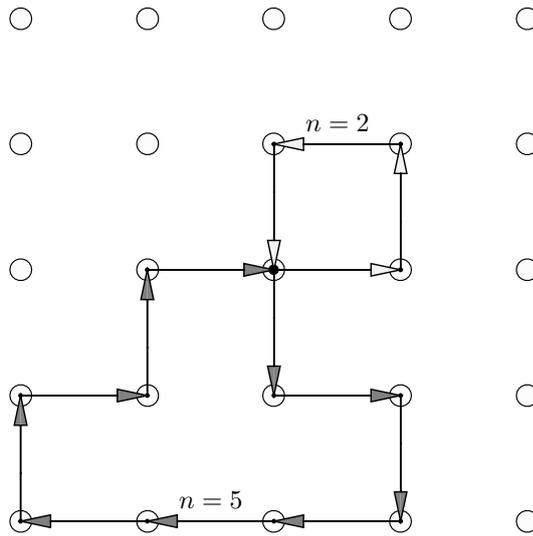


Рис. 15.3. Схематическое представление случайных блужданий частицы по узлам квадратной решётки с возвращением в начальную точку (•), n – число пар перескоков между узлами

Следуя монографии [15.2, §7.8] введём параметр $p_n(\ell)$, который характеризует вероятность достигнуть некоторого узла решётки с индексом ℓ из начального узла ровно за n пар перескоков, включая многократные возвращения в конечное состояние. Поскольку в момент начала отсчёта времени частица находилась в начальном положении, то $p_0(0) = 1$ по определению. Также введём величину f_n – вероятность *однократного* возвращения в начальный узел *ровно* за n пар шагов. Можно записать цепочку соотношений

$$p_1(0) = f_1 \cdot 1, \quad p_2(0) = f_1 \cdot p_1(0) + f_2 \cdot 1 \quad \text{и т. д.},$$

которые объединим в одно рекуррентное соотношение

$$\begin{aligned} p_n(0) &= f_1 p_{n-1}(0) + \dots + f_m p_{n-m}(0) + \dots + f_n p_0(0) = \\ &= \sum_{m=1}^n f_m p_{n-m}(0). \end{aligned} \quad (15.6)$$

Введём две характеристики процесса диффузии

$$F = \sum_{n=1}^{\infty} f_n \quad \text{и} \quad P = \sum_{n=1}^{\infty} p_n,$$

которые характеризуют полную вероятность возвращения частицы в начальный узел в ходе блужданий с однократными и многократными возвращениями, соответственно. Выполним суммирование по индексу n и приве-

дем соотношение (15.6) к виду

$$\begin{aligned}
 P &= \sum_{n=1}^{\infty} p_n = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^n f_m p_{n-m} = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=m}^{\infty} f_m p_{n-m} = \\
 &= \sum_{m=1}^{\infty} f_m \cdot \sum_{k=0}^{\infty} p_k = \sum_{m=1}^{\infty} f_m \cdot \left(1 + \sum_{k=1}^{\infty} p_k \right) = F \cdot (1 + P),
 \end{aligned}$$

откуда следует простое соотношение

$$F = 1 - \frac{1}{P}. \quad (15.7)$$

Для оценки F и P для решёточных моделей разной размерности получим вспомогательное соотношение, рассматривая классическую задачу диффузии в приближении сплошной и однородной среды размерности N . Пусть $p(\mathbf{r}, t)$ есть вероятность обнаружения частицы в точке с координатой \mathbf{r} в момент времени t . Очевидно, что функция $p(\mathbf{r}, t)$ является решением диффузионного уравнения

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\mathbf{r}, t) = D \Delta p(\mathbf{r}, t), \quad (15.8)$$

с начальным условием

$$p(\mathbf{r}, t) \Big|_{\mathbf{r}=0, t=0} = \delta(\mathbf{r}). \quad (15.9)$$

Здесь Δ – оператор Лапласа размерности N , $D \simeq a^2/\tau$ – коэффициент диффузии, a – постоянная решётки.

Будем искать решение задачи (15.8)–(15.9) методом Фурье, для чего представим искомую функцию в виде разложения по плоским волнам

$$p(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{N/2}} \int p_{\mathbf{k}}(t) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^N \mathbf{k}.$$

Очевидно, что фурье-компоненты $p_{\mathbf{k}}(t)$ удовлетворяют дифференциальному уравнению первого порядка $\dot{p}_{\mathbf{k}} = -D \mathbf{k}^2 p_{\mathbf{k}}(t)$, которое имеет решение $p_{\mathbf{k}}(t) = C e^{-Dt\mathbf{k}^2}$, где постоянная $C = (2\pi)^{-N/2}$ может быть определена из начального условия (15.9). Следовательно, решение N -мерного уравнения диффузии (15.8) с начальным условием (15.9) имеет вид

$$p(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^N} \int e^{-Dt\mathbf{k}^2} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^N \mathbf{k}.$$

Оценим вероятность обнаружения частицы в начальной точке $\mathbf{r} = 0$ через время t

$$p(0, t) = \frac{1}{(2\pi)^N} \int e^{-Dt\mathbf{k}^2} d^N \mathbf{k} \sim \frac{1}{(Dt)^{N/2}}. \quad (15.10)$$

Вернёмся к рассмотрению решёточной модели. Оценим полную вероятность многократного возвращения в начальный узел, используя выражение (15.10) для вероятности возвращения в начальный узел через время $t = 2\tau n$

$$P = \sum_{n=1}^{\infty} p_n \propto \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2D\tau n)^{N/2}} \propto \frac{1}{(2D\tau)^{N/2}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{N/2}}. \quad (15.11)$$

Очевидно, что ряд в соотношении (15.11) для $N = 3$ сходится, что соответствует конечной вероятности для частицы хотя бы один раз вернуться в начальную точку и конечной же вероятности покинуть начальную точку навсегда. Отметим, что точное значение вероятности возвращения частицы в начальную точку зависит от симметрии решётки.

В системах пониженной размерности ($N = 1$ и 2) ряд в соотношении (15.11) расходится ($P \rightarrow \infty$) и поэтому согласно соотношению (15.7) $F = 1$. Таким образом мы приходим к теореме Поля: вероятность возвращения частицы в начальную точку хотя бы один раз в процессе случайных блужданий по узлам одно- и двумерных решёток равна единице!

15.3 Размерность пространства и фазовые переходы в магнитных системах

Размерность пространства играет принципиальную роль в физике фазовых переходов. Для иллюстрации этого утверждения рассмотрим решёточную модель Изинга [15.3, гл. 10, §8], которая является одной из самых известных моделей в теории ферромагнетизма. Предположим, что атомы, которые имеют собственный магнитный момент, образуют одномерную или двумерную квадратную решётку. Будем считать, что z -компонента магнитного момента i -го атома фиксирована по величине и имеет два возможных значения: $\sigma_i = \pm 1$. Пусть J – константа взаимодействия соседних магнитных моментов. Будем считать, что энергия взаимодействия ближайших магнитных моментов равна $-J$, если моменты параллельны, и $+J$, если они антипараллельны. Полная энергия такой системы в нулевом внешнем магнитном поле при учёте взаимодействия ближайших магнитных моментов может быть вычислена по формуле

$$U = - \sum_{i,j} J \sigma_i \sigma_j,$$

где i и j – индексы соседних узлов.

Очевидно, что при условии $J > 0$ основное состояние такой системы соответствует ферромагнитному упорядочению магнитных моментов и в нулевом внешнем магнитном поле может быть реализовано двумя способами



Рис. 15.4. Основные состояния для одномерной цепочки классических магнитных моментов в модели Изинга с ферромагнитным упорядочением

(рис. 15.4). Какую пространственную структуру и энергию имеет низшее возбуждённое состояние такой системы?

Для одномерной цепочки магнитных атомов возбуждённое состояние с наименьшей энергией соответствует такой конфигурации, когда магнитные моменты в части цепочки перевернуты (рис. 15.5). Формирование единственной «доменной стенки» сопровождается увеличением внутренней энергии системы на величину $\Delta U = 2J$. Поскольку «доменная стенка» может располагаться в любом из N узлов цепочки, изменение энтропии, связанное с появлением одиночной доменной стенки, можно рассчитать по формуле Больцмана $\Delta S = k_B \ln w$, где k_B – постоянная Больцмана и $w = N$ – число возможных микросостояний. Таким образом, изменение свободной энергии магнитной системы при образовании доменной стенки равно

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S = 2J - k_B T \ln N. \quad (15.12)$$

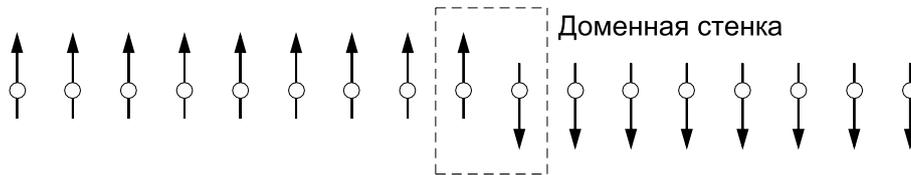


Рис. 15.5. Низшее возбуждённое состояние для одномерной цепочки классических магнитных моментов в модели Изинга с ферромагнитным упорядочением

Для достаточно больших N , превышающих $\exp(2J/k_B T)$, изменение свободной энергии ΔF будет отрицательным для любых T и J . Следовательно, при конечных температурах разупорядоченное магнитное состояние с одной или несколькими доменными стенками и нулевым средним магнитным моментом является более энергетически выгодным, чем однородное ферромагнитное состояние. Фазовый переход в упорядоченное магнитное состояние в одномерной модели невозможен!

Иная ситуация реализуется для двумерных решёток магнитных атомов. Возбуждённое состояние с наименьшей энергией представляет собой домен (рис. 15.6а), периметр которого по порядку величины равен Na , где N – число узлов на границе домена и a – постоянная решётки. Следовательно, изменение внутренней энергии системы, связанное с формированием такого домена, равно $2JN$.

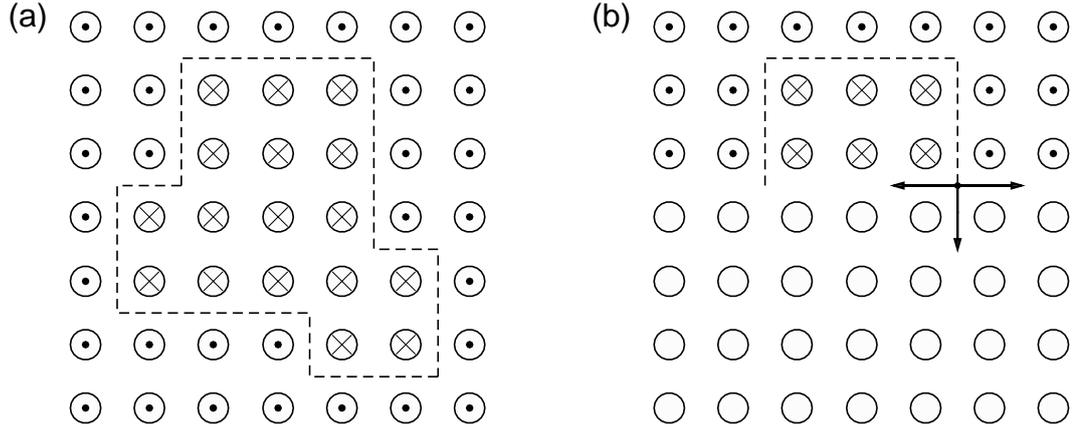


Рис. 15.6. (а) Формирование домена в двумерной решётке магнитных моментов. (б) К вопросу об оценке числа способов проведения доменной границы

Как оценить число способов, которыми может быть образована такая граница? Для простоты предположим, что мы рассматриваем квадратную решётку магнитных атомов. Если доменная стенка дошла до какого-то узла, то существует три способа продолжить эту границу (рис. 15.6b). Согласно рассуждениям Пайерлса, число способов образования домена с периметром N по порядку величины равно 3^N . Конечно, такая оценка не учитывает требования замкнутости границы домена и отсутствие самопересечений, что уменьшает число возможных конфигураций для одиночного двумерного магнитного домена [15.3, гл. 10, §8]. Тем не менее, можно считать, что число возможных микросостояний увеличивается экспоненциальным образом с ростом числа узлов: $w \sim \alpha^N$, где $\alpha \simeq 3$. Для изменения свободной энергии при образовании одиночного домена получаем простое соотношение

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S \simeq 2JN - k_B T \ln 3^N \simeq N \left(2J - k_B T \ln 3 \right). \quad (15.13)$$

Оценка (15.13) позволяет определить критическую температуру фазового перехода для рассматриваемой модели

$$k_B T_c = \frac{2J}{\ln 3} = 1.82J. \quad (15.14)$$

Точное решение задачи Изинга для двумерной решётки магнитных атомов получено Онсагером (L. Onsager) (например, [15.2, §5.7] и [15.4, §151]). Было показано, что для квадратной решётки справедливо следующее выражение для критической температуры: $k_B T_c \simeq 2.26 J$.

Таким образом, при $T < T_c$ изменение свободной энергии является положительным, следовательно, формирование магнитных доменов и разрушение упорядоченного ферромагнитного состояния является энергетически невыгодным. При $T > T_c$ изменение свободной энергии является отрицательным, следовательно, система будет переходить в размагниченное

состояние с хаотично распределенными доменами с положительной и отрицательной намагниченностью.

15.4 Фазовый переход Пайерлса и отсутствие металлической проводимости в одномерных системах

В Лекции 6 мы получили зонный спектр в одномерном кристалле в приближении слабой связи [см. соотношение (6.26)]

$$E(k) = V_0 + \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{2m^*} \left\{ k^2 + \left(k - \frac{2\pi n}{a} \right)^2 \right\} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{\hbar^2}{2m^*} \right)^2 \left\{ k^2 - \left(k - \frac{2\pi n}{a} \right)^2 \right\}^2 + 4|V_n|^2},$$

где k – квазиимпульс, n – номер зоны Бриллюэна, a – постоянная решётки, V_0 и V_n – нулевая и n -я фурье-компоненты потенциальной энергии. Далее для простоты мы ограничимся обсуждением особенностей заполнения разрешённых состояний и перестройки энергетического спектра внутри первой зоны Бриллюэна ($n = 1$) для $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$. Зависимость E от k представлена на рис. 15.7.



Рис. 15.7. Спектр электронных состояний в одномерной цепочке атомов в модели слабой связи. Толстые серые линии указывают на заполненные состояния в пределах первой зоны Бриллюэна для цепочки двухвалентных атомов (левая часть рисунка) и одновалентных атомов (правая часть рисунка)

Обсудим вопрос заполнения разрешённых состояний электронами с учётом принципа запрета Паули [15.5, гл. 4]. Рассмотрим одномерную цепочку N атомов с периодом a , так что её полная длина равна $L = Na$. Для простоты предположим, что цепочка свернута в кольцо и потому применимы

периодические граничные условия. Это означает, что в такой системе собственными решениями могут быть плоские волны вида e^{ikx} , для которых спектр разрешённых значений k_n должен быть определён из условия

$$k_n L = 2\pi n, \quad (15.15)$$

где n – целочисленный индекс, x – координата вдоль цепочки атомов. Легко видеть, что интервал $\Delta k \equiv k_n - k_{n-1}$ между соседними разрешёнными значениями равен $2\pi/L$. Оценим число доступных состояний $N_{\text{сост}}$ в каждой разрешённой зоне. Поскольку ширина зоны Бриллюэна равна $2\pi/a$, то число разрешённых состояний с учётом спинового вырождения равно

$$N_{\text{сост}} = 2 \cdot \frac{2\pi}{a} \cdot \frac{1}{\Delta k} = 2N. \quad (15.16)$$

Иными словами, число доступных электронных состояний в каждой зоне Бриллюэна равно удвоенному числу атомов в цепочке.

Если каждый атом из N атомов цепочки способен отдать *два* валентных электрона, то полное число таких электронов равно $2N$. Следовательно, в верхней энергетической зоне будут заполнены *все* доступные состояния и фермиевский волновой вектор равен $k_F = \pi/a$ должен лежать на границе n -й зоны Бриллюэна. Поскольку заполненные состояния отделены от следующей незаполненной разрешённой зоны энергетической щелью конечной ширины $2|V_1|$, при низких температурах ($k_B T \ll 2|V_1|$) и низких напряжениях ($|eU| < 2|V_1|$) электронная система будет вести себя как система, неспособная к переносу тока – то есть как изолятор (см. левую часть рис. 15.7). Если же каждый атом из N атомов цепочки способен отдать *один* валентный электрон, то полное число таких электронов равно N . Следовательно, в верхней энергетической зоне будет заполнена *половина* доступных состояний, тогда фермиевский волновой вектор равен $k_F = \pi/(2a)$ и при наличии разности потенциалов электронная система будет вести себя как система с металлической проводимостью (см. правую часть рис. 15.7).

Предположим, что каждый второй атом в цепочке в силу некоторых обстоятельств сдвинулся, что привело к образованию периодической решётки димеров (сдвоенных атомов) с периодом $2a$ [15.5, гл. 5]. Естественным следствием удвоения периода структуры и появления дополнительной периодической компоненты потенциала с амплитудой $V_{1/2}$ является уменьшение размеров зоны Бриллюэна в два раза и открытие энергетической щели шириной $2|V_{1/2}|$. Зонный спектр для димеризованной структуры показан на рис. 15.8. Следовательно, половина электронных состояний в первой невозмущённой зоне Бриллюэна с волновыми векторами $|k| < \pi/(2a)$ понизит энергию, а половина состояний с волновыми векторами $|k| > \pi/(2a)$ повысит энергию, так что общая энергия всех состояний останется неизменной.

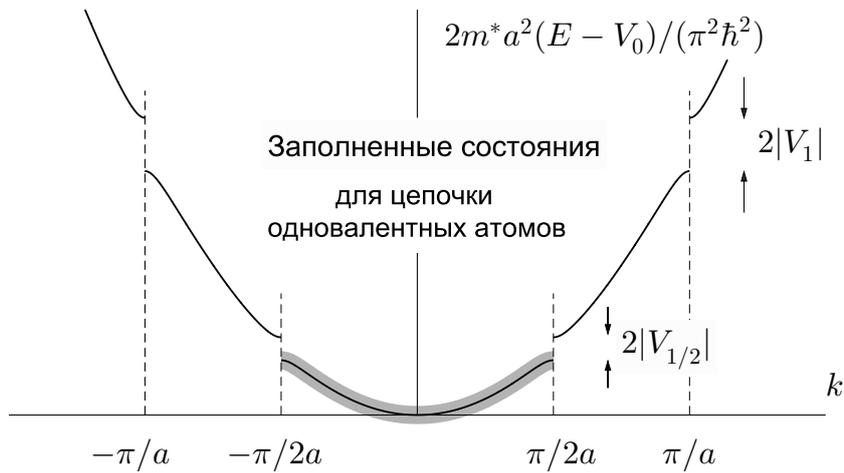


Рис. 15.8. Спектр электронных состояний в одномерной димеризованной цепочке атомов в модели слабой связи. Толстая серая линия указывает на заполненные состояния в пределах первой зоны Бриллюэна для цепочки одновалентных атомов

Поскольку граница зоны Бриллюэна $\pi/(2a)$ для димеризованной структуры совпадает с фермиевским вектором для исходной структуры, состоящей из одновалентных атомов, все заполненные состояния для димеризованной цепочки одновалентных атомов уменьшают свою энергию. Следовательно, спонтанное удвоение периода одномерной цепочки атомов приводит к уменьшению полной энергии всех заполненных электронных состояний, и потому такая структурная перестройка²¹ должна быть энергетически выгодна. Описанный эффект получил название фазового перехода Пайерлса (R. Peierls). Очевидным следствием открытия энергетической щели на уровне Ферми является переход квазиодномерной системы в *изолирующее* состояние при понижении температуры.

Структурные фазовые переходы также наблюдаются в двумерных решётках и кристаллах, обладающих слоистой структурой, и проявляются как дополнительная пространственная модуляция локального заряда и локальной плотности состояний с периодом, в целое число раз превышающим постоянную решётки. Такие состояния известны как волны зарядовой плотности. Однако вследствие более сложной зонной структуры двумерных и трёхмерных кристаллов и перекрытия энергетических зон, появление дополнительной периодичности не приводит к такой кардинальной перестройке спектра и модификации транспортных свойств, как в квазиодномерных системах.

В этой лекции мы коснулись довольно сложных вопросов, детальное об-

²¹ Мы не учитывали увеличение упругой энергии системы из-за искажения ионного остова. Можно показать, что изменение полной энергии системы вследствие удвоения (или кратного изменения) периода квазиодномерной цепочки атомов, включающей в себя и энергию деформированной решётки, при низких температурах может быть отрицательным (см., например, [15.6]), что согласуется с экспериментальными результатами.

суждение которых выходит за рамки данного курса. Однако приведённые примеры свидетельствуют о принципиальной роли размерности пространства во многих физических задачах. Возможность управлять этой размерностью с помощью создания наноструктур открывает новые перспективы создания материалов с заданными свойствами.

Список литературы

- 15.1 Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Теоретическая физика: Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. III. Квантовая механика (нерелятивистская теория)*. – 6-ое изд., испр. – М.: Физматлит, 2004. – 800 с.
- 15.2 Займан Дж. *Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем*. – Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 592 с.
- 15.3 Займан Дж. *Принципы теории твёрдого тела*. – Пер. с англ. – М.: Мир, 1974. – 472 с.
- 15.4 Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Теоретическая физика: Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. V. Статистическая физика. Часть 1*. – 5-ое изд., стереот. – М.: Физматлит, 2001. – 616 с.
- 15.5 Пайерлс Р. *Квантовая теория твёрдых тел*. – М.: Изд.-во иностр. лит.-ры, 1956. – 260 с.
- 15.6 Булаевский Л. Н. *Структурный (пайерлсовский) переход в квазиодномерных кристаллах*. // *Успехи физических наук*, т. 115, с. 263-300 (1975).

Алексей Юрьевич Аладышкин
Андрей Александрович Фраерман

Лекции по физике поверхности
Введение в физику поверхностных и интерфейсных явлений

Учебное пособие

Компьютерная вёрстка – А. Ю. Аладышкин

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет им. Н. И. Лобачевского
603022, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23