

**Міністерство освіти і науки України
Івано-Франківський національний технічний університет
нафти і газу**

Роман Лучицький, Мар'ян Галушак

Фізика твердого тіла

Навчальний посібник

*Рекомендовано
Міністерством освіти і науки України як навчальний
посібник для студентів вищих навчальних закладів
(Лист № 1.4/18 – Г – 595 від 28.07.06р.)*

**Івано-Франківськ
2008
661213**

538.2 (498.8)

УДК – 53(076)

ББК 22.3

184

Р.М.Лучицький, М.О.Галушак, Фізика твердого тіла: Навч. посібник. – Івано-Франківськ: „Факел”, 2008.-250с.

В посібнику висвітлені основні питання кристалохімії і кристалографії, розглянуті механічні, теплові, електронні властивості твердих тіл, а також оптичні і магнітні властивості речовини.

Особливу увагу звернуто на визначальний вплив хімічного зв'язку, близького порядку на фізичні властивості твердих тіл, а також розглянуто класифікацію твердих тіл на основі уявлень про зонну теорію. Висвітлено методи дослідження фізичних властивостей твердих тіл, фізичні явища та ефекти, що лежать в їх основі.

Для підвищення ефективності самостійної роботи студентів в посібнику в кінці кожного розділу є контрольні запитання, а також тестові завдання, за допомогою яких можна контролювати якість засвоєння навчального матеріалу.

Посібник призначений для студентів денної та заочної (дистанційної) форм навчання спеціальності „Прилади та методи неруйнівного контролю”, а також може бути корисним для студентів інших суміжних інженерних спеціальностей напрямку підготовки фахівців „Прилади” та викладачів вищих технічних навчальних закладів.

Рецензенти:

І.С.Кісіль - доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри методів і приладів контролю якості та сертифікації продукції;

М.А.Рувінський – доктор фізико-математичних наук, професор



© Р.М.Лучицький,
М.О.Галушак,

ISBN-966-7327-41-8

Зміст

Вступ	7
Розділ 1 Хімічний зв'язок і різновидності твердих тіл	9
1.1 Електронна будова атомів і хімічний зв'язок	9
1.1.1 Електронна структура атомів	9
1.1.2 Порядок заповнення електронами атомних оболонок	11
1.1.3 Міжатомні взаємодії та зв'язки в кристалах	14
1.2 Типи хімічного зв'язку	20
1.2.1 Йонний зв'язок	20
1.2.2 Ковалентний зв'язок	21
1.2.3 Металічний зв'язок	23
1.2.4 Водневий зв'язок	25
1.2.5 Ван-дер-ваальсовий зв'язок	27
1.3 Формування кристалічних структур	29
Контрольні запитання	31
Тести для контролю засвоєння матеріалу	31
Розділ 2. Елементи кристалохімії	33
2.1 Періодична ґратка. Близький і далекий порядок. Енергія ґратки. Атомний радіус, координаційне число. Упакування атомів	33
2.2 Типи найщільнішого упакування шарів	36
2.3 Поліморфізм, ізоморфізм. Тверді розчини	42
2.3.1 Політипізм	42
2.3.2 Ізоморфізм	42
2.3.3 Поліморфізм	43
Контрольні запитання	43
Тести для контролю засвоєння матеріалу	44
Розділ 3. Види твердих тіл	46
3.1 Скритокристалічні та кристалічні тверді тіла	46
3.2 Аморфні тіла	48
3.3 Стекла	49
3.4 Полімери	52
3.5 Композиційні матеріали	53
3.6 Поверхня твердого тіла. Уявлення про адсорбцію та поверхнево-активні речовини	55
3.7 Нові матеріали та їх властивості	60
3.7.1 Рідкі кристали	60

3.7.2 Композиційні та армовані матеріали.	69
3.7.3 Уявлення про старіння та довговічність матеріалів.	70
Контрольні запитання.	71
Тести для контролю засвоєння матеріалу.	71
Розділ 4. Електронна будова твердих тіл. Зонна теорія.	74
4.1 Квантово-механічний опис твердих тіл.	74
4.2 Хвильова функція електрона в періодичному полі.	76
4.3 Розщеплення енергетичних рівнів валентних електронів і утворення зон дозволених значень енергії.	78
4.4 Заповнення енергетичних зон електронами. Валентна зона та зона провідності. Класифікація твердих тіл з точки зору зонної теорії.	81
Контрольні запитання.	85
Тести для контролю засвоєння матеріалу.	85
Розділ 5. Основні елементи кристалографії.	86
5.1 Структура кристала і просторова решітка. Анізотропія.	86
5.2 Види кристалічних структур. Ґратки Браве.	88
5.2.1 Ґратки Браве.	89
5.2.2 Решітки з базисом.	92
5.3 Кристалографічні символи.	92
5.3.1 Закон цілих чисел.	92
5.3.2 Індеси Міллера.	93
5.3.3 Кристалографічний напрямок.	94
5.3.4 Кут між двома напрямками в кристалі.	95
5.4 Основи симетрії кристалічних структур.	96
Контрольні запитання.	97
Тести для контролю засвоєння матеріалу.	97
Розділ 6 Дефекти кристалічної структури та експериментальні методи її дослідження.	100
6.1 Дефекти кристалічної структури, фонони.	100
6.2 Види дефектів твердих тіл.	101
6.2.1 Точкові дефекти.	102
6.2.2 Лінійні дефекти.	105
6.2.3 Плоскі дефекти.	106
6.2.4 Об'ємні дефекти.	108
6.3 Експериментальні методи вивчення структури твердих тіл.	110
6.3.1 Інтроскопія.	110

6.3.2 Використання випромінювання трьох видів: фотонів, електронів та нейтронів для вивчення структури твердих тіл	116
6.3.3 Експериментальні дифракційні методи. Метод Лауе, метод обертання кристалу, метод порошку	122
Контрольні запитання	126
Тести для контролю засвоєння матеріалу	126
Розділ 7 Основні властивості твердих тіл	129
7.1 Електропровідність металів і напівпровідників	129
7.1.1 Електричні властивості металів	129
7.1.2 Провідність напівпровідників	131
7.2 Оптичні властивості твердих тіл	139
7.2.1 Поглинання світла, фотопровідність	139
7.2.2 Явище люмінесценції у кристалах	142
7.3 Механічні властивості твердих тіл	146
7.4 Теплові властивості твердих тіл	149
Контрольні запитання	150
Тести для контролю засвоєння матеріалу	151
Розділ 8 Діелектрики та сегнетоелектрики	152
8.1 Полярні та неполярні молекули. Вільні та зв'язані заряди	152
8.1.1 Поляризація діелектриків	154
8.2 Сегнетоелектрики. Температура Кюрі	162
8.3 П'єзоелектричний ефект	169
Контрольні запитання	171
Тести для контролю засвоєння матеріалу	171
Розділ 9 Магнітні властивості речовини	174
9.1 Речовини в магнітному полі. Вектор намагнічення	174
9.2 Вектор напруженості магнітного поля. Магнітна сприйнятливості і проникність магнетиків	176
9.3. Магнітні властивості атомів	178
9.4 Діамагнетики. Парамагнетики	180
9.4.1 Ларморівська прецесія. Незалежність діамагнітної сприйнятливості від температури	180
9.4.2. Парамагнетики. Механізм їх намагнічування	182
9.4.3. Електронний парамагнітний резонанс	184
9.4.4. Ядерний магнітний резонанс	185
9.5 Феромагнетики	187
9.5.1 Феромагнетики. Магнітний гістерезис	187
9.5.2 Класифікація феромагнітних матеріалів	190

9.5.3 Закон Кюрі-Вейса	192
9.5.4 Гіромагнітні явища. Досліди Бернетта та Ейнштейна і де Гааза	193
9.6 Теорія феромагнетизму. Види феромагнетиків	196
9.6.1. Феромагнетизм.	196
9.6.2 Антиферомагнетики. Ферримагнетизм	197
9.6.3 Ферити, їх властивості.	199
9.7 Новинки	200
Контрольні запитання	204
Тести для контролю засвоєння матеріалу.	205
Розділ 10 Фізика металів.	207
10.1 Електропровідність металів. Теорія Друде	207
10.2 Ефект Холла.	212
10.3 Магнітоопір.	214
10.4 Теплопровідність.	215
10.5 Термоелектричні матеріали.	216
10.6 Теорія провідності металів Зоммерфельда	220
10.7 Надпровідність	226
Контрольні запитання.	233
Тести для контролю засвоєння матеріалу.	234
Розділ 11 Експериментальні методи вивчення твердих тіл . .	237
11.1 Методи вивчення хімічного зв'язку.	237
11.2 Методи вивчення структури кристалів	237
11.3 Дослідження механічних властивостей.	240
11.4 Дослідження теплових властивостей.	242
11.5 Дослідження магнітних властивостей	243
11.6 Дослідження оптичних властивостей.	246
Контрольні запитання.	249
Тести для контролю засвоєння матеріалу.	250

Вступ

Застиглий зливок розплавленого металу і огранений осколок солі, мінерали і пісок, а також безліч предметів світу, що нас оточує, – це тверді тіла неживої природи. Вони не дихають, не розмножуються, їм не властиві почуття і невідомі запахи. Але вони не мертві, оскільки взагалі нічого мертвого в природі не оснує. Є тільки переходи із одного стану речовини в інший.

Але все-таки тверді тіла мають дещо від життя: їм властивий рух, вони видозмінюються. За оманливим холодним спокоєм кристалів криється активний рух атомів, різноманітний і безперервний. Це в основному різні види механічного руху.

Характер взаємодії і характер руху молекул речовини визначають її властивості, а зміна характеру руху і величини їх взаємодії визначають розмаїття теплових явищ, процесів та ефектів в твердих тілах.

Фізика твердого тіла (далше – ФТТ) вивчає структуру і фізичні властивості твердих тіл (механічні, електричні, магнітні, оптичні і ін.); створює мікроскопічні теорії, які встановлюють залежність цих властивостей від атомно-електронної структури речовини; розробляє методи отримання і дослідження нових матеріалів із наперед заданими характеристиками.

Основне завдання ФТТ зводиться до встановлення зв'язку між властивостями індивідуальних атомів, йонів чи молекул і тими властивостями, які проявляються, коли ці частинки об'єднуються в кристали. Тому такою і є структура даного посібника – спочатку розглядаються принципи формування електронних орбіт атомів, потім – формування валентними електронами різних типів хімічного зв'язку, який визначає ближній порядок розташування молекул-сусідок в просторі, а значить і визначає далекий порядок – створення ідеальних кристалів. А види кристалічної ґратки та її дефекти визначають розмаїття властивостей твердих тіл, які широко застосовуються на практиці. Важко собі уявити розвиток таких напрямків науки і техніки, як фізика напівпровідників, металів, надпровідників, металургія, матеріалознавство, мікро- (нано-) електроніка тощо без ФТТ.

Сьогодення потребує принципово нових матеріалів і нових технологій. Тому предметом розгляду модерної ФТТ є надчисті металеві, надпровідні, напівпровідникові матеріали, різні полімерні

матеріали і вироби з них, жароміцні і хімічно стійкі замітники металів, порошкові матеріали, тугоплавкі сполуки тощо.

Другим крилом ФТТ є технологічне забезпечення технічного прогресу практично в усіх галузях народного господарства, що в значній мірі визначається розробленням різноманітних приладів і пристроїв, принцип дії яких базується на явищах та ефектах, що спостерігаються в твердих тілах.

Все це висуває серйозні вимоги до підвищення фізико-математичної підготовки інженерів взагалі і до їх ґрунтовної підготовки з фізики твердого тіла, зокрема.

Для інженерів-фізиків, які займатимуться неруйнівним контролем для технічної і медичної діагностики, доцільно суттєво поглибити знання в галузі ФТТ з таких причин:

- контроль якісних характеристик матеріалів вимагає знань будови твердих тіл, їх атомно-електронної структури, встановлення залежностей між складом і структурою та різними фізичними властивостями, в першу чергу, кристалічних матеріалів;
- використання різних методів неруйнівного контролю для дефектоскопії вимагає ґрунтовного ознайомлення з ефектами та явищами, що виникають в процесі взаємодії твердих тіл з різними за своєю природою полями та сигналами.

Тобто в процесі вивчення дисципліни „Фізика твердого тіла” студенти повинні:

- набути знань про будову, фізичні властивості, взаємодію з різними полями твердих тіл, як об’єктів контролю або як інструментів контролю (датчиків), за допомогою яких здійснюється контроль властивостей конденсованих середовищ;
- набути практичних навиків використання твердих тіл (кристалічної та полікристалічної структури) для неруйнівного контролю (дефектоскопії) матеріалів.

Вивчення студентами спеціальності 7.090303 – „Прилади та системи неруйнівного контролю” винесених розділів **Фізики твердого тіла**, на нашу думку, створить їм необхідну базу знань для подальшого вивчення фізичних явищ, що лежать в основі різних методів неруйнівного контролю (акустичних, електромагнітних, проникаючого випромінювання оптичного та радіохвильового діапазонів...), що буде предметом розгляду в подальшому конкретних спецкурсів. Даний посібник може бути корисний також для інших інженерних спеціальностей, зокрема, напрямку «Прилади».

Розділ 1 Хімічний зв'язок і різновидності твердих тіл

1.1 Електронна будова атомів і хімічний зв'язок

Питання хімічного зв'язку є одним з головних понять у сучасній фізиці та хімії твердого тіла. Концепції хімічного зв'язку формувалися з розвитком теорії будови речовини (кристалів, молекул).

Хімічний зв'язок — це зв'язок, який виникає між атомами внаслідок просторової перебудови їхніх валентних електронних оболонок. Він зумовлений взаємодією валентних електронів і якщо зв'язок утворився, то це означає, що зменшилася загальна, передусім потенціальна енергія системи.

Здавна встановлено, що матеріальними носіями зв'язку є електрони. Тому однією з перших теорій пояснення хімічного зв'язку була електронна теорія, згідно з якою кристали утворюються із заряджених частинок, що виникають внаслідок віддачі або захоплення атомом електрона, а самі частинки об'єднуються в кристал електростатичними силами. Така модель дала підставу побудувати теорію йонних кристалів (Борн, 1915), обчислити їхню енергію, пояснити результати багатьох термохімічних експериментів.

З появою квантової механіки була створена принципово нова основа для повного опису картини хімічної взаємодії атомів. Однак дістати повну картину хімічного зв'язку „з перших принципів” не вдалося з причин принципових математичних труднощів, які виникають під час розв'язування рівняння Шредінгера. Тому допускаються суттєві спрощення, які, однак, дають змогу точно описати лише найпростіші системи, а дещо складніші - неспроможні.

1.1.1 Електронна структура атомів

Взаємодія між атомами визначається їхньою електронною будовою. Оскільки і неорганічні і органічні матеріали складаються із атомів (молекул), то і структура речовини і її властивості визначаються насамперед електронними властивостями атомів.

Рух електронів в атомі та в твердому тілі описується хвильовим рівнянням Шредінгера. Для стаціонарних станів

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r}) \right\} \psi(\vec{r}) = \varepsilon \psi(\vec{r}) \quad (1.1)$$

$$\text{де } \Delta \psi(\vec{r}) = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}. \quad (1.2)$$

Нагадаємо, що $\psi(\vec{r})$ – хвильова функція (координатна), квадрат якої виражає густину ймовірності знаходження електрона у відповідній області простору в заданий момент часу. Тоді ймовірність виявлення електрона в деякому об'ємі ΔV дорівнює добутку $|\psi|^2 \cdot \Delta V$.

У більш загальному випадку, коли потрібно врахувати ще й власний момент руху електрона (його спин), використовують хвильове рівняння Паулі. В ньому певна хвильова функція включає координатну і спінову частини.

Розв'язок хвильового рівняння для атома дає можливість визначити його основні характеристики: *енергію електронів, орбітальний момент їхнього руху, проекцію моменту імпульсу електронів на напрям зовнішнього магнітного поля та їхній спин*. Описують ці величини відповідними квантовими числами:

n – головне квантове число – визначає найбільш ймовірну відстань електрона від ядра атома, тобто воно характеризує належність електрона до відповідної електронної оболонки і набуває цілочисельних значень від 1 до 7. Електронні оболонки прийнято позначати латинськими заглавними літерами K, L, M, N, O, P, Q. У таблиці Менделєєва головне квантове число визначає період елементів.

l – орбітальне або азимутальне квантове число – визначає орбітальний момент електрона і набуває цілочисельних значень від 0 до $(n-1)$. Для позначення величини l використовують номенклатуру атомної спектроскопії: стан $l=0$ описується s -функцією, $l=1$ – p -функцією, $l=2$ – d -функцією і $l=3$ – f -функцією.

Енергія електрона в атомі Гідрогену задається головним квантовим числом n , а в багатоелектронних атомах – квантовими числами n і l .

m_l – магнітне квантове число – визначає проекцію моменту імпульсу електрона на напрям зовнішнього магнітного поля і набуває цілочисельних значень від $-l$ до $+l$.

$s = 1/2$ – спінове квантове число, s_z визначає напрям спіну електрона і може набувати двох значень: $\pm 1/2$.

Коли всі квантові числа визначені, хвильова функція описує конкретний електрон; її тоді називають атомною орбітальною (АО).

Як же атомні орбіталі розподіляються в просторі?

Для атомної $1s$ -орбіталі ($n=1$; $l=0$; $m_l=0$; $s_z=\pm 1/2$) розв'язок хвильового рівняння для атома Гідрогену буде мати вигляд:

$$\begin{aligned}\psi(1s) &= \text{const} \cdot e^{-kr} \cdot \alpha \\ \psi(1s) &= \text{const} \cdot e^{-kr} \cdot \beta\end{aligned}\quad (1.3)$$

Тут α і β означають спінову частину хвильової функції.

Криві розподілу ймовірності для знаходження електрона на підоболонках $1s$ ($n=1$; $l=0$), $2s$ ($n=2$; $l=0$) і $3s$ ($n=3$; $l=0$) зображені на рис.1.

Із збільшенням n максимуми ймовірності стають більш розмитими і утворюють кілька концентричних областей. Між цими областями квадрат модуля хвильової функції прямує до нуля. Ці області називають вузловими поверхнями.

При переході через вузлову поверхню знак хвильової функції змінюється.

Наочним для розгляду електрона є уявлення про межову поверхню – ймовірність знаходження електрона всередині неї висока, а поза нею – мала. Оскільки функція сферично симетрична, то межова поверхня є сферою з ядром у центрі.

Якщо $n=2$ і $l=1$ ($2p$ -орбіталі), то $m_z = 1, 0$ і -1 , тобто існують три різні атомні $2p$ -орбіталі.

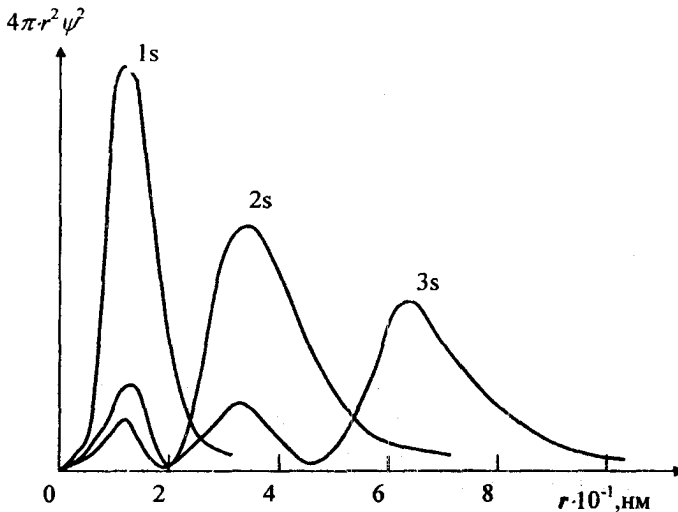


Рисунок 1.1 – Розподіл ймовірності знаходження електрона на підоболонках

Атомні p -орбіталі не мають сферичної симетрії, а розташовуються вздовж кожної із трьох взаємно перпендикулярних осей Ox, Oy, Oz . Їх межові поверхні мають вигляд гантелей, що розділені вузловою поверхнею-площиною (рис. 1.2).

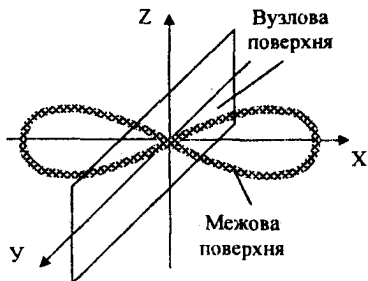


Рисунок 1.2 – Атомні p -орбіталі

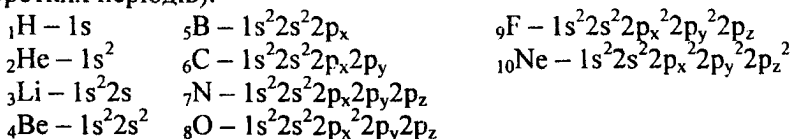
Відповідно для $3d$ -орбіталей буде п'ять, а для $4f$ -орбіталей – сім межових поверхонь, які мають складнішу форму.

Якщо атом має більше електронів, то знайти точний розв'язок хвильового рівняння складно. Адже хвильові функції електронів будуть взаємопов'язані, оскільки електрони взаємодіють між собою і екранують ядро.

1.1.2 Порядок заповнення електронами атомних оболонок

На основі даних атомної спектроскопії встановлено, що існує відповідний порядок заповнення електронами атомних оболонок, який залежить від порядкового номера елемента Z , значення його енергії, просторової орієнтації спіна та інших факторів.

З врахуванням всього спектру впливаючих чинників електронні конфігурації деяких атомів будуть такими (розглянемо їх на прикладі коротких періодів):



Другий короткий період – від $_{11}\text{Na}$ до $_{18}\text{Ar}$ – в ньому послідовно заповнюються $3s$ і $3p$ -орбіталі: $2 + 6 = 8$.

Заселення орбіталей електронами (розподіл електронів по атомних орбіталях або електронна конфігурація атомів) здійснюється з врахуванням таких **трьох принципів**:

принцип найменшої енергії, який потребує першочергового заповнення орбіталей з найменшою енергією, тобто найменшим n ;

принцип Паулі, згідно з яким на орбіталі може розміститись тільки два електрони з протилежно напрямленими спінами;

правило Гунда, яке стверджує, що електронна конфігурація володіє найменшою енергією, маючи максимальну кількість неспарених електронів, тобто найбільшу кількість електронів із паралельними спінами.

Електронна кореляція. Електрони з протилежними спінами (антипаралельно напрямленими) зближуються, стягуються в електронну пару, а із паралельними (однаково напрямленими) спінами – відштовхуються. Цей ефект називається **кореляцією спінів**.

Оскільки електрони однаково заряджені, то вони взаємно відштовхуються. Цей ефект називається **кореляцією зарядів**.

Кореляція спінів і кореляція зарядів визначають сумарний ефект взаємного впливу електронів – **кореляцією електронів**.

Отже в синглетному стані (коли спінова частина хвильової функції антисиметрична, а координатна частина повної хвильової функції симетрична) електрони знаходяться близько один до одного і енергія міжелектронного відштовхування велика, а в триплетному стані (коли координатна частина хвильової функції антисиметрична, а спінова частина хвильової функції –симетрична, що відповідає паралельній орієнтації спінів) ця енергія мала внаслідок великої відстані між електронами. Тобто триплетний стан більш стабільний.

Гібридизація орбіталей. Електронна кореляція має важливе значення для утворення хімічного зв'язку. Наприклад Карбон (вуглець): ${}_6\text{C} - 1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$. Але коли він вступає в хімічну реакцію, то має іншу електронну конфігурацію: ${}_6\text{C} - 1s^2 2s^1 2p_x 2p_y 2p_z$, коли чотири електрони на зовнішніх атомних орбіталях мають однаково напрямлені спіни. Внаслідок кореляції електрони з однаковим напрямом спіну віддаляються один від одного на найбільш можливу відстань. Із геометрії випливає, що такій умові задовольнятиме тетраедричний розподіл електронів навколо ядра. В подальшому ці зовнішні електрони формують зв'язки з іншими атомами, тобто створюють **ближній порядок** – певне впорядковане розташування найближчих атомів-сусідів довкола даного, що визначає практично всі основні властивості кристалів.

Враховуючи залежність енергії атомних орбіталей від n і l , заселення орбіталей відбувається у такій послідовності:

$1s\ 2s\ 2p\ 3s\ 3p\ 4s\ 3d\ 4p\ 5s\ 4d\ 5p\ 6s\ 4f\ 5d\ 6p\ 7s\ 5f\ 6d$.

Ці закономірності заселення електронами енергетичних станів дають пояснення періодичному закону Д.Менделєєва.

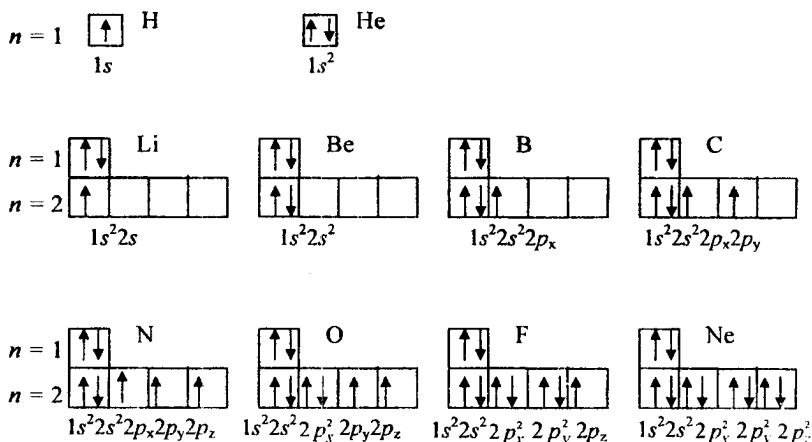


Рисунок 1.3 – Електронна будова атомів першого та другого періодів системи елементів Д.Менделєєва

1.1.3 Міжатомні взаємодії та зв'язки в кристалах

Електронна теорія будови атомів пояснила, як атоми з'єднуються в молекули, тобто природу та механізм утворення хімічного зв'язку.

Хімічний зв'язок — це взаємодія двох або кількох атомів, у результаті якої утворюється хімічно стійка дво- або багатоатомна система (наприклад, молекула чи кристал).

Отже, під час формування кристалів або молекул утворюються хімічні зв'язки, а в процесі розпаду кристалів або молекул вони руйнуються. Утворення хімічного зв'язку супроводжується зменшенням повної енергії системи.

В основі теорії хімічного зв'язку лежать уявлення про електронну взаємодію. Найбільш стійкими угрупованнями електронів є завершені зовнішні електронні шари атомів інертних елементів (двоелектронний у гелію і восьмиелектронний у решти інертних елементів). Незавершені зовнішні електронні шари всіх інших елементів є нестійкими угрупованнями електронів. Під час з'єднання атомів з незавершеними зовнішніми електронними шарами перебудовуються їх електронні оболонки — неспарені електрони різних атомів утворюють електронні пари, які є спільними для двох чи більшої кількості атомів або зміщуються до одного атома.

З термодинаміки відомо, що конденсовані середовища формуються таким чином, щоб був забезпечений мінімум вільної енергії F , яка визначається такою комбінацією термодинамічних параметрів: $F = U - TS$, де U – внутрішня енергія, T – температура, S – ентропія. Якщо розглядати тіла за невисоких температур, то ентропійний член TS можна не враховувати. У цьому випадку треба, щоб енергія сукупності великої кількості частинок, які взаємодіють, була меншою від сумарної енергії ізольованих атомів, що складають це тверде тіло. **Різниця енергій сукупності зв'язаних та ізольованих атомів** розглядається як **енергія зв'язку**.

Якщо тверде тіло утворюється із ізольованих атомів, то відбувається перерозподіл валентних електронів, тобто виникають сили, які утримують атоми на певній відстані один від одного. Сили, що зв'язують між собою атоми, за своєю природою є майже повністю електричними, роль магнітних взаємодій незначна (5 Дж/моль), а гравітаційних – (10^{-27} Дж/моль) – майже нульова.

Для прикладу оцінимо величину гравітаційної, магнітної та електростатичної енергії взаємодії між двома важкими атомами. Будемо вважати, що $A = 250$ (для важких атомів) $r_o = 0,3$ нм.

$$\text{Гравітаційна: } U_{\text{грав}} = -\gamma \frac{(A \cdot m_o)^2}{r_o} = 2,4 \cdot 10^{-31} \text{ eV}.$$

Для оцінки *магнітної* взаємодії розглянемо енергію двох елементарних магнітних диполів, $\diamond$ що дорівнюють магнетонові Бора і перебувають на відстані r_o :

$$U_{\text{маг}} = -\frac{\mu_o \mu_B^2}{r_o^3} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ eV}.$$

Електростатична енергія двох елементарних електричних зарядів на відстані r_o : $U_{\text{кул}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \frac{e^2}{r_o} = 4,8 \text{ eV}.$

Ця електростатична взаємодія відповідає за порядком величини енергії хімічного зв'язку. Вона значно більша за $U_{\text{грав}}$ і $U_{\text{маг}}$.

Сили, які зв'язують молекули у твердому тілі, також мають електричну природу. Однак міжатомний зв'язок значно відрізняється від міжмолекулярного. Міжатомний зв'язок супроводжується суттєвою перебудовою валентних електронів атомів, що взаємодіють між собою, тоді як у разі міжмолекулярних взаємозв'язків атомні угруповання головно зберігають свою індивідуальну структуру та мікровластивості.

Характер перебудови електронних оболонок визначається передусім природою взаємодіючих між собою атомів, станів електронів, що беруть участь в утворенні хімічного зв'язку. Передбачають, що в утворенні хімічних зв'язків беруть участь електрони валентних оболонок, тобто вклад валентних електронів в енергію утворення тіла є набагато більшим, ніж внесок електронів із внутрішніх оболонок.

Для атомів з великою кількістю електронів знайти точний розв'язок хвильового рівняння складно. Адже хвильові функції електронів будуть взаємопов'язані, оскільки електрони взаємодіють між собою і екранують ядро. Тому можливості квантової теорії для пояснення хімічного зв'язку обмежені.

Ці недоліки квантової теорії хімічного зв'язку особливо виділяються на фоні успіхів класичної електронної теорії, яка дає можливість за допомогою обмеженої кількості понять (ефективний заряд, радіус іона, електронегативність, поляризація) описати будову і структуру широкого класу сполук. Отже, неможливість єдиного строго кількісного квантово-механічного опису взаємодії атомів спричинила виділення тих чи інших сторін цієї взаємодії, які класифікуються як різні типи хімічного зв'язку.

Відмінність між різними типами твердих тіл зумовлена відмінністю в характері розподілу електронів і ядер в атомах і молекулах і, особливо, в характері розподілу найбільш віддалених від ядра (валентних) електронів та йонних остовів атомів.

Для вивчення того чи іншого кристалу необхідно в'яснити, перш за все, просторове розташування ядер та електронів. Що ж утримує разом атоми в кристалах? *Зв'язок між атомами майже повністю забезпечується силами електростатичного притягання між негативно зарядженими електронами і позитивно зарядженими ядрами.*

Для того щоб за допомогою сил електростатичного притягання між валентними електронами і йонними остовами утворити із атомів тверде тіло, необхідно виконати наступні **чотири умови**, які не завжди можна сумістити одна з одною:

◇ Позитивно заряджені йонні остови повинні перебувати на такій відстані одне від одного, щоб при цьому було до мінімуму зведено електростатичне (кулонівське) відштовхування між ними.

◇ Валентні електрони також повинні знаходитись на певних відстанях один від одного, які відповідають попередній вимозі.

◊ В той же час валентні електрони повинні перебувати настільки близько від позитивних йонів, щоб електростатичне притягання між ними було максимальним.

◊ Виконання цих трьох умов приведе до зменшення потенціальної енергії системи, однак воно повинно відбуватись таким чином, щоб кінетична енергія системи тільки незначно збільшилась.

Існування стабільних зв'язків між атомами в кристалах передбачає, що повна енергія кристала – кінетична плюс потенціальна – менша повної енергії такої ж кількості вільних атомів. Різниця цих двох значень енергій називається *енергією хімічного зв'язку* або просто *енергією зв'язку*.

Відомі такі головні типи хімічного зв'язку: ковалентний, йонний, металічний; ван-дер-ваальсовий та водневий. Останні два типи зв'язку мають важливе значення у біологічних системах.

На рисунку 1.4 схематично показані основні типи зв'язків в кристалах.

Реалізація *ван-дер-ваальсівського* зв'язку продемонстровано на прикладі кристалічного аргону. Нейтральні атоми аргону (рис. 1.4, а) утворюють кристал за рахунок слабких сил Ван-дер-Ваальса, які діють між ними і виникають в результаті флуктуацій в розподілі заряду атома.

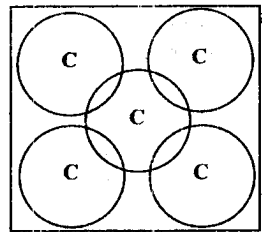
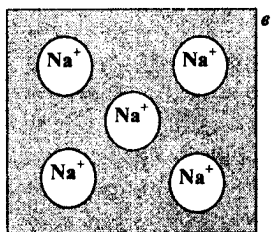
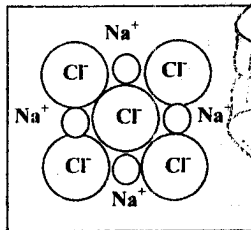
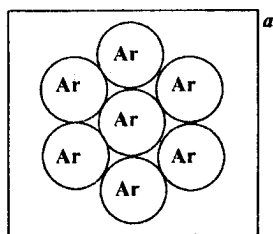


Рисунок 1.4 – Основні типи зв'язків в кристалах

Йонний зв'язок реалізується за рахунок сил електростатичного притягання між додатними йонами лужного металу Na^+ і негативними йонами галогену Cl^- (рис. 1.4, б). Тобто атоми Натрію віддають свої валентні електрони атомам Хлору.

Металічний зв'язок продемонстровано на прикладі натрію (рис. 1.4, в). Валентні електрони атомів лужного металу натрію покидають свої атоми і утворюють “електронну рідину”, в яку занурені позитивні йони.

Ковалентний зв'язок утворюється, коли нейтральні атоми (наприклад Карбону – рис. 1.4, г) за рахунок перекриття (успільнення) їх електронних оболонок утворюють кристал (алмаз).

Експериментальні дослідження значення енергії зв'язку атома в кристалах свідчать, що вона складає від одного і менше відсотка від енергії йонізації електрона атома. Таким чином цієї енергії недостатньо для того, щоб сильно спотворити (збурити, деформувати) електронні оболонки атома. Тобто можна вважати, що розподіл електронів у вільних атомах незначно відрізняється від розподілу електронів в атомах кристалу (принаймні у тих, де реалізується ван-дер-ваальсівський зв'язок).

Оскільки хімічний зв'язок виникає між атомами внаслідок просторової перебудови їхніх валентних електронних оболонок, то наслідком такої взаємодії валентних електронів, локалізованих на зовнішніх рівнях, зазвичай є утворення *спільних електронних пар*. В залежності від розміщення електронної пари стосовно атомів, які вступили в хімічний зв'язок, розрізняють два головні типи зв'язку: *ковалентний* та *йонний*.

Ковалентний (гомополярний) зв'язок (неполярний чи полярний) утворюється тоді, коли електронна пара не повністю зміщена до одного із атомів, а локалізована на спільній для двох атомів орбіталі, утворюючи так звані *містки*. Класичний приклад речовини з ковалентним неполярним зв'язком – гомоядерні молекули. В гетероядерних молекулах виникає ковалентний полярний зв'язок. Адже завше електрони притягуються до одного із атомів сильніше, ніж до іншого.

Ковалентний зв'язок може об'єднувати атоми не тільки в молекули, але і в кристали. Зокрема у випадку елементарних кристалів (кремній, германій) кожний атом „колективізує” із сусідом по одному з електронів, добудовуючи в такий спосіб свою власну оболонку до восьми.

У випадку **йонного** зв'язку пара електронів практично цілком зміщена до одного із атомів. Загалом йонний гетерополярний зв'язок можна розглядати як частковий випадок (крайній) ковалентного зв'язку. Його виділено в окремий клас, тому, що сполуки з таким зв'язком можна описувати в електростатичному наближенні. В цьому наближенні вважається, що йонний зв'язок зумовлений кулонівською силою взаємодії негативних і позитивних йонів, які утворились із атомів внаслідок перерозподілу електронів між ними.

Металічний зв'язок реалізується в металах та інших сполуках, де кількість валентних електронів є меншою за кількість валентних орбіталей. Його також можна розглядати, як граничний випадок ковалентного зв'язку, коли колективізовані електрони локалізовані між багатьма атомами.

Головними характеристиками хімічного зв'язку є енергія, довжина, полярність, кратність, направленість, насиченість зв'язок. Характеризуючи йонний зв'язок, треба брати до уваги також ефективний заряд йонів.

Під енергією зв'язку розуміють енергію, яку слід затратити для розриву зв'язку. Вимірюють її в кДж/моль.

Для двоатомних гомоядерних молекул енергія зв'язку рівна за абсолютною величиною теплоті утворення або дисоціації. Для гетероядерних та складніших молекул теплота утворення не дорівнює енергії зв'язку.

Довжиною зв'язку називають віддаль між ядрами атомів, які вступили між собою у зв'язок. Довжину зв'язку визначають багатьма методами (спектроскопія, рентгеноструктурний аналіз, дифракція електронів, та ін.).

На довжину зв'язку впливає кратність зв'язку, яку визначають кількістю електронних пар, що зв'язують атоми.

У випадку йонного зв'язку пара електронів зміщується до одного з атомів, внаслідок чого виникає дипольний момент. Його визначають як добуток ефективного заряду на довжину зв'язку. Дипольний момент вимірюють у дебаях. $1 \text{ D} = 0,33 \cdot 10^{-27} \text{ Кл} \cdot \text{м}$.

За величиною дипольного моменту, яку можна виміряти експериментально, та довжиною зв'язку можна обчислити ефективні заряди атомів.

Розглянемо детальніше особливості реалізації вищезгаданих різних типів хімічного зв'язку.

1.2 Типи хімічного зв'язку

1.2.1 Йонний зв'язок

Такий зв'язок існує між атомами двох видів, одні з яких легко втрачають електрони, утворюючи позитивно заряджені йони – катіони, а інші – легко приєднують електрони, утворюючи відповідно негативно заряджені йони – аніони. У першому випадку атоми електропозитивні, в другому – електронегативні. Йонний зв'язок виникає лише між атомами найбільш електропозитивними (елементи I і II груп періодичної системи) і найбільш електронегативними (VI та VII групи).

Катіони та аніони набирають, як правило, електронної конфігурації інертних газів, і тому розподіл зарядів в них має сферичну симетрію. Так, наприклад, у кристалі LiF йони Літію (Li^+) мають електронну конфігурацію атома Гелію ($1s^2$), а електронна конфігурація йона Фтору (F^-) відповідає Неону ($1s^2 2s^2 2p^6$).

Йонний тип зв'язку може бути в молекулах, які утворені активними лужними та лужноземельними металами та активними неметалами, наприклад, галогенами: KCl , NaF , CaF_2 , BaCl_2 та ін. В таких молекулах об'єднані не атоми, а іони елементів: K^+Cl^- , Na^+F^- , $\text{Ca}^{2+}\text{F}^{2-}$, $\text{Ba}^{2+}\text{Cl}^{2-}$. При розчиненні у воді вони розкладаються на йони, проводять електричний струм. Валентні електрони повністю передаються від атома металу до атома неметалу.

У твердому стані йони упаковані так щільно, що кожен із них оточений якомога більшим числом йонів протилежного заряду. Число йонів, що оточує даний йон, називають координаційним числом цього йона. Кулонівська стабілізація в йонному твердому тілі найбільша для високих координаційних чисел. Так, у кристалі складу MX міжйонну відстань $r = r_0$ можна розглядати як суму радіуса катіона $r_{\text{м}+}$ і радіуса аніона $r_{\text{х}-}$. При цьому допускається, що ці йонні радіуси постійні, незалежно від оточення йона. Насправді йонні радіуси змінюються із зміною координаційного числа. Тому значення йонних радіусів приводять для кожного координаційного числа і називають їхніми кристалічними радіусами.

Для елементів одного періоду катіони менші, ніж аніони. Для атома Li, наприклад, радіус становить $6,4 \cdot 10^{-2}$ нм, для атома F – $1,36 \cdot 10^{-1}$ нм, відповідно для йона Li^+ радіус дорівнює $6,0 \cdot 10^{-2}$ нм, для йона F^- – $1,52 \cdot 10^{-1}$ нм. В ізоелектронних рядах катіонів, тобто катіонів

з однаковою електронною конфігурацією, радіус зменшується із збільшенням заряду.

На відміну від ковалентного зв'язку йонний не має направленості в просторі та кратності. Енергія йонного зв'язку визначається кулонівськими силами притягання протилежно заряджених йонів. Вона залежить від значень енергії йонізації атома металу та спорідненості до електрона атома неметалу. Чим менша перша величина і більша друга, тим енергетично вигіднішим є утворення йонної сполуки, тим вищою є енергія зв'язку.

Так, у ряді солей $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{NaBr} - \text{NaI}$ енергія зв'язку знижується. Це пояснюється зменшенням спорідненості до електрона в ряді від фтору до йоду.

За звичайних умов йонні сполуки існують у вигляді твердих кристалічних речовин. Ці речовини мають високі температури плавлення та кипіння, тому вважаються нелеткими, наприклад, температури плавлення та кипіння хлориду натрію становлять 801 і 1413 °C, фториду кальцію — 1360 і 2500 °C. Вони добре розчиняються у воді і погано або не розчиняються в неполярних розчинниках (гасі, бензині). У твердому стані йонні сполуки не проводять електричний струм.

1.2.2 Ковалентний зв'язок

Зв'язок атомів за допомогою спільних електронних пар називається ковалентним. Простим прикладом хімічного зв'язку є молекула водню, коли обидва електрони узагальнюються в цій молекулі і належать одночасно обом атомам.

Розглянемо утворення молекули водню із атомів Гідрогену. Електронна конфігурація атома Гідрогену — $1s^1$, тобто на зовнішньому енергетичному рівні знаходиться один неспарений електрон. Під час утворення молекули водню з двох атомів, що містять неспарені електрони з антипаралельними спінами, перекриваються s -орбіталі та формується спільна електронна пара (рис. 1.5,а). Схематично це можна зобразити за допомогою електронних формул: $\text{H} \cdot + \cdot \text{H} \rightarrow \text{H} \cdot \cdot \text{H}$.



Рисунок 1.5 – Перекривання: а – s -орбіталей;
б – s - і p -орбіталей; в – p -орбіталей

Спільна електронна пара належить обом атомам, кожний атом одержує стійку двоелектронну оболонку. Найбільшою електронна густина спільної електронної хмари є між ядрами атомів. Молекула водню утворюється за рахунок взаємодії спільної електронної пари з ядрами обох атомів

У молекулах фтору F_2 , хлору Cl_2 , кисню O_2 , азоту N_2 зв'язок між атомами ковалентний. Він утворюється в молекулах фтору та хлору за допомогою однієї спільної пари електронів, у молекулі азоту — за допомогою трьох спільних електронних пар. Схематично це можна зобразити так:



У всіх цих випадках кожний атом формує завершений стійкий зовнішній восьми електронний рівень.

Ковалентний зв'язок може виникати між двома атомами, один з яких має пару електронів, а другий — вакантну (вільну) орбіталь.

Вперше поняття ковалентного зв'язку, за якого відбувається узагальнення валентних електронів сусідніми атомами, сформулював Г. Льюїс (1916 р.).

Ковалентний зв'язок тим сильніший, чим більше перекриття електронних хмаринок взаємодіючих атомів.

Ковалентний зв'язок характеризується кратністю, насиченістю, направленістю у просторі, довжиною, енергією, полярністю.

Кратність визначається числом спільних електронних пар, які зв'язують атоми. Ковалентний зв'язок може бути простим (одинарним), подвійним і потрійним.

Зв'язок між двома атомами за допомогою однієї спільної електронної пари називається простим, двох електронних пар — подвійним, трьох електронних пар — потрійним.

Так, у молекулі водню H_2 атоми зв'язані простим зв'язком ($H-H$), у молекулі азоту N_2 — потрійним ($N \equiv N$).

Полярність визначається асиметричним розподілом спільної електронної хмари щодо ядер обох атомів у напрямку осі зв'язку. Ковалентний зв'язок поділяється на *неполярний* і *полярний*. Ковалентний зв'язок називається неполярним, якщо спільні електронні пари розташовані симетрично щодо обох ядер, і полярним, коли розміщені несиметрично щодо цих ядер. Неполярний ковалентний зв'язок утворюється між атомами одного і того ж елемента, коли спільна електронна пара знаходиться в просторі між

ядрами на однаковій відстані від них, наприклад, у молекулах H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 . Ковалентний полярний зв'язок буде в молекулах, утворених атомами різних неметалів, спільна електронна пара в яких зміщена до більш електронегативного атома, наприклад, у молекулах HCl , HF , H_2O , H_2S .

Відстань між зв'язаними ядрами називається довжиною ковалентного зв'язку. Довжина зв'язку зменшується із зростанням порядку або кратності зв'язку. Так, довжини зв'язку Карбон – Карбон залежно від його кратності такі: $\text{C}-\text{C} - 1,541 \cdot 10^{-1}$ нм, $\text{C}=\text{C} - 1,337 \cdot 10^{-1}$ нм, $\text{C}\equiv\text{C} - 1,204 \cdot 10^{-1}$ нм. Через те за довжиною зв'язку можна визначити його кратність. В таблиці 1.1 наведено типові значення енергії зв'язку для різних зв'язків. Видно, що із збільшенням кратності зв'язку зростає його енергія.

Таблиця 1.1 – Енергія зв'язків різної кратності, кДж/моль

Зв'язок	Енергія	Зв'язок	Енергія	Зв'язок	Енергія	Зв'язок	Енергія
$\text{C}-\text{C}$	346	$\text{C}-\text{N}$	305	$\text{N}-\text{N}$	161	$\text{H}-\text{H}$	435
$\text{C}=\text{C}$	610	$\text{C}=\text{N}$	595	$\text{N}=\text{N}$	409	$\text{Si}-\text{Si}$	176
$\text{C}\equiv\text{C}$	836	$\text{C}\equiv\text{N}$	890	$\text{N}\equiv\text{N}$	942	$\text{Ge}-\text{Ge}$	159

Ковалентний зв'язок характеризується явно вираженою властивістю направленості, що зумовлено особливістю розподілу електронної густини атомів. Так, у кристалах кремнію і германію, що мають структуру алмазу, кожен атом міститься в центрі тетраедра, утвореного чотирма атомами, найближчими його сусідами. У цьому разі утворюються тетраедричні зв'язки, коли кожен атом може мати лише чотири найближчі сусідні атоми. Найчастіше ковалентний зв'язок утворюється двома валентними (гібридизованими) електронами по одному від кожного взаємодіючого атома. Для такого зв'язку електрони частково локалізуються в просторі між двома атомами, з'єднаними цим зв'язком. Спіни цих електронів антипаралельні.

Кристалів з чисто ковалентним зв'язком небагато. Вони мають, в основному, такі решітки, як у цинкової обманки і вюрциту.

1.2.3 Металічний зв'язок

Металічний зв'язок — це багатоцентровий зв'язок, який існує у металах та їх сплавах між позитивними іонами та валентними електронами, що є спільними для всіх йонів.

У металів енергія йонізації атомів є нижчою, ніж у неметалів. Тому в них валентні електрони легко відриваються від окремих атомів і стають спільними для всього кристалу. Так утворюються позитивні йони металу та електронний газ — сукупність рухливих електронів. У кристалі металу спільні електрони зв'язують багато йонів.

Металічний зв'язок подібний до ковалентного. В основі виникнення цих зв'язків лежать процеси утворення спільних валентних електронів. Однак у сполуках з металічним зв'язком валентні електрони є спільними для всього кристалу, а в сполуках з ковалентним — лише для двох сусідніх атомів. Поряд з тим неметалічний зв'язок дещо подібний до йонного, адже у вузлах кристалічних ґраток знаходяться йони. У загальному випадку природа металічного зв'язку така сама, як і ковалентного, тобто відбувається узагальнення зовнішніх електронів, але при цьому змінюється характер їхньої локалізації. Для атомів металу зовнішня електронна орбіта заповнена невеликою кількістю електронів і вони мають малу енергію йонізації. Коли зближувати такі атоми, тобто коли утворюються кристали металів або сплавів, орбіти валентних електронів перекриваються між собою. Внаслідок цього втрачає зміст локалізація зовнішніх електронів навколо атома. Всі валентні електрони приблизно рівномірно розподіляються в просторі між атомами і описуються загальною хвильовою функцією. В металах утворюється (в класичному поданні) електронний газ.

Хімічний зв'язок у металах зумовлюється силами взаємодії електронного газу із кісткою йонів решітки, які упаковані за принципом максимальної упаковки. Теоретичні розрахунки такої взаємодії складні.

На основі рентгенографічних досліджень підтверджено наявність постійної електронної густини в решітці металу.

Всі три типи хімічного зв'язку (йонний, ковалентний і металічний) мають близькі за значенням енергії зв'язку. Виявляється, що для багатьох сполук хімічний зв'язок має проміжний характер між цими трьома зв'язками, наприклад в різних напівпровідникових сполуках. Тому для складних хімічних сполук розгляд хімічного зв'язку як одного з простих типів значною мірою умовний.

Багато речовин, які за звичайних умов мають зв'язки ближче до йонного або ковалентного, можуть змінювати зв'язок на металічний і ставати металами за високих тисків. Це пов'язано з примусовим за

високих тисків зближенням атомів і перекриттям зовнішніх оболонок, а також узагальненням електронів. У цьому плані цікавою є проблема металічного водню. Теоретично вважається, що молекулярний водень може стати металом для тисків близько 0,2 ТПа і в разі зняття тиску може залишатися металом. Поки що це лише теоретичні передбачення.

Металічний зв'язок існує в кристалах і розплавах усіх металів і сплавів. У чистому вигляді він характерний для лужних і лужноземельних металів. У перехідних металах зв'язок між атомами частково є ковалентним.

Металічний зв'язок є ненаправленим, оскільки валентні електрони розподілені по всьому кристалі майже рівномірно. Незважаючи на те, що у вузлах ґраток знаходяться позитивні йони, кристалічні ґратки металів досить стабільні. Ця стабільність зумовлена електростатичним притяганням йонів і узагальнених електронів, що неперервно рухаються між іонами. Енергія металічного зв'язку менша за енергію ковалентного.

Металічний зв'язок внаслідок наявності вільних електронів (електронного газу) зумовлює характерні загальні властивості металів і сплавів, зокрема теплову та електричну провідності. Температури плавлення та кипіння різних металів мають широкий діапазон значень: від $-39,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ртуть) до $3240\text{ }^{\circ}\text{C}$ (вольфрам). Температури плавлення та кипіння перехідних металів з незавершеними *d*-підрівнями вищі за температури плавлення та кипіння лужних і лужноземельних металів, а також перехідних металів з завершеними *d*-підрівнями внаслідок більшої частки ковалентності зв'язку в перших.

1.2.4 Водневий зв'язок

Цей тип зв'язку реалізується між атомами водню, які хімічно взаємодіють в одній молекулі і електронегативними атомами F, O, N, Cl, S, що належать іншій молекулі.

Разом з тим сила зв'язку атома водню з атомами не є однакою: з одним атомом (наприклад, А) водень зв'язаний сильніше, ніж з іншим (В). Зв'язок між атомами А, водню та В називають *водневим*. Його схематично позначають так: А–Н...В. Причиною водневого зв'язку є перерозподіл електронної густини між атомами А і В, спричинений протоном. Іншими словами, існує узагальнення «неподіленої пари» (два валентних електрони одночасно належать двом взаємодіючим

атомам) електронів. В утворення потенціальних кривих водневого зв'язку дають вклад й інші електрони молекул, проте меншою мірою.

Розглянемо механізм утворення на прикладі води. У молекулі води атоми водню зв'язані з атомами кисню за допомогою полярного ковалентного зв'язку. Спільні електронні пари зміщуються до атома кисню. Атом водню має позитивний заряд, а атом кисню – негативний. Позитивно заряджений атом водню однієї молекули води притягується до негативно зарядженого атома кисню іншої молекули води. Між двома атомами кисню виникає зв'язок за допомогою атома водню. Атом водню розташований на лінії, що з'єднує ядра атомів кисню.

Молекула води, яка має два полярних зв'язки О-Н і дві неподільні пари електронів (на кисні), може утворювати чотири водневих зв'язки з іншими молекулами. Тому в кристалі льоду кожна молекула води тетраедрично сполучена водневими зв'язками з чотирма іншими молекулами води. Водневі зв'язки утворюються в багатьох речовинах органічних (спирти, кислоти) і неорганічних (рідких аміаку, фтороводню тощо).

Типове значення енергії водневих зв'язків 0,13- 1,31 еВ. Це на порядок менше енергії ковалентного зв'язку і на порядок більше енергії ван-дер-ваальсової взаємодії.

Хоч водневий зв'язок не є міцний, проте він відіграє важливу роль у визначенні властивостей речовин, в процесах, що відбуваються при звичайних температурах. Водневий зв'язок може бути міжмолекулярним (у воді, спиртах, водних розчинах спиртів) і внутрішньо молекулярним (в амінокислотах, білках).

Водневий зв'язок визначає характер і величину взаємодії молекул води і є причиною дивних фізичних властивостей цієї винятково важливої речовини. Так, в ряд споріднених молекул H_2Te , H_2Se і H_2S температури плавлення та кипіння знижуються внаслідок зменшення міжмолекулярної взаємодії. Ось чому температури плавлення і кипіння H_2O повинні дорівнювати відповідно 80 і 100 К. Насправді ці температури для води значно вищі, що й є результатом впливу водневого зв'язку.

Водневий зв'язок має напрямлений характер. Молекули, що утворюють водневий зв'язок, як правило мають дипольний момент, що свідчить про йонний характер зв'язку.

Водневий зв'язок відіграє важливу роль в природі, фізіологічних і біохімічних процесах живих організмів. Він зумовлює аномально

високі температури кипіння та плавлення таких речовин, як вода, аміак, фтороводень, спирти, сольватацію йонів, процеси розчинення речовин, формування структур білків, полісахаридів, утворення подвійної спіралі ДНК.

1.2.5 Ван-дер-ваальсовий зв'язок

Між незалежними атомами і молекулами в твердій, рідкій і газоподібній фазах діють сили притягання, які істотно відмінні від звичайних валентних взаємодій. Такі сили притягання називаються ван-дер-ваальсовими. Ці сили дуже слабкі порівняно із звичайними валентними силами, адитивні і не насичуються, як валентні зв'язки.

Так, для неполярних молекул сили притягання виникають внаслідок взаємної деформації електронних оболонок. При цьому флукуативні наведені електричні диполі молекул пропорційні коефіцієнтам їхньої поляризованості. Оскільки через поляризованість визначається також оптична дисперсія, то сили притягання такого типу називають дисперсійними.

Коли молекули полярні, то в енергію взаємодії вносить вклад орієнтаційна взаємодія (ефект Кеезома). Існує ще взаємодія постійного диполя однієї молекули з індукованим диполем другої молекули (ефект Дебая). Це так звана індукційна взаємодія.

У ван-дер-ваальсовий зв'язок основний внесок дають дисперсійні сили, але коли молекули мають великий дипольний момент, вклад орієнтаційного ефекту може бути істотним. Індукційна взаємодія незначна.

Ван-дер-ваальсовий зв'язок визначає структуру молекулярних кристалів, відіграє велику роль у біологічних системах.

Ми розглянули взаємодію між молекулами, коли вони незбуджені, тобто перебувають у нормальному стані. Коли ж молекулу перевести в збуджений стан, при якому в ній виникає електричний дипольний момент, то з'являється додаткова взаємодія цієї молекули з незбудженими молекулами внаслідок так званої резонансної взаємодії. Така взаємодія пропорційна квадрату дипольного моменту збудженого атома і зменшується обернено пропорційно кубу відстані між молекулами. Через те вона проявляється на відстанях, значно більших, ніж відстань дії ван-дер-ваальсових сил. Резонансна взаємодія важлива для молекулярних кристалів, органічних систем, оскільки вона забезпечує передачу енергії між молекулами.

Таблиця 1.2 – Типи хімічного зв'язку

Тип хімічного зв'язку	Структурні частинки	Характер зв'язку між структурними одиницями	Приклади структур	Характерні властивості					
				Міцність зв'язку	Механічні властивості	Температура плавлення і кипіння	Електропровідність	Термічна стабільність	Розчинність
Йонний	йони (+) (-)	електростатична взаємодія	CsF, NaCl	висока	тверді крихкі	високі	незначна електронна за низьких T і добра йонна за високих T	середня	розчинні в полярних розчинах
Ковалентний	атоми	ковалентні зв'язки	C (алмаз), кремній, германій	дуже висока	дуже тверді, крихкі	дуже високі	слабка електронна за низьких T	стійка	нерозчинні в звичайних розчинах
Проміжний між йонним і ковалентним	атоми	йонні і ковалентні зв'язки	ZnS, CdS, InSb	дуже висока	дуже тверді, крихкі	високі	електронна, істинно залежить від T	стійка	нерозчинні в звичайних розчинах
Металічний	додатні йони та вільні електрони	електростатична взаємодія	Na, K, Fe, Cu, Zn, Ag, Pb	різна	пластичні, твердість різна	змінюються в широких межах	висока, залежить від T	різна	розчинні в розплавлених металах
Молекулярний	молекули нейтральні і полярні	ван-дер-ваальсова взаємодія, диполів	Ag, HCl, бензол, нафталін	слабка	слабкі	низькі, леткі	слабка електронна	мала	розчинні в полярних і неполярних розчинниках
Водневий	молекули, що складаються з груп NH, OH електронегативних атомів	мішаний тип зв'язку	H ₂ O, HF, днк	середня, (більша, ніж для молекулярного зв'язку)	слабкі	середні	слабка	різна	розчинні в полярних розчинниках

1.3 Формування кристалічних структур

Більш глибокий розгляд питання про природу сил зв'язку в кристалах дозволяє зробити висновок про те, що область прояву ковалентного зв'язку не обмежується тільки атомними кристалами, а розповсюджується на йонні і металічні кристали. Виявляється, всі йонні кристали мають певну долю ковалентності; в металевих кристалах роль ковалентних зв'язків теж значна.

Навіть в таких типових йонних кристалах, яким є хлористий натрій, не можна пояснити деталі його кристалічної будови дією тільки сил електростатичного взаємозв'язку між різнойменними йонами. Справа в тому, що дією одних лиш центральних ненаправлених кулонівських сил не можна пояснити виникнення сил, що спрямовані вздовж ребер елементарного куба і "відповідальних" за вибудову йонів Хлору і Натрію в просту кубічну структуру. Виникнення таких напрямлених сил пояснюється проявом обмінної взаємодії при перекриванні електронних хмаринок йонів Хлору і Натрію.

Йони Хлору і Натрію мають повністю заповнену зовнішню електронну оболонку, що включає в себе два *s*-електрони і шість *p*-електронів. В утворенні кристалічної структури хлористого натрію вагому роль відіграє взаємодія електронних *p*-орбіталей. В результаті дії кулонівських сил різнойменно заряджені йони Натрію і Хлору зближаються до таких відстаней, що їх зовнішні електронні орбіталі входять в дотик із своїми витягнутими кінцями і частково перекриваються (рис. 1.6).

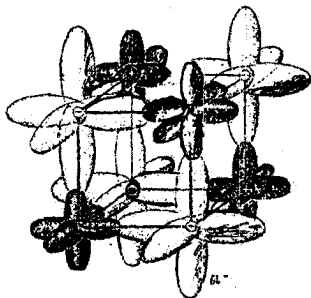


Рисунок 1.6 – Перекриття *p*-орбіталей сусідніх йонів Натрію та Хлору

Таке перекриття і обмінна взаємодія внаслідок ортогональності *p*-орбіталей повинні приводити до структури елементарного куба (з врахуванням розмірів йонних радіусів Натрію і Хлору).

Таким чином, центральні направлені сили електростатичного притягання лиш зближують різнойменні йони, а обмінна взаємодія ортогонально розміщених *p*-орбіталей сусідніх йонів "організовує" їх в просту кубічну решітку. Для даної кристалічної ґратки направлення сил обмінної взаємодії співпадає з напрямом максимальних сил кулонівського притягання — вздовж ребер куба.

Висновки

Отже, хімічний зв'язок — це зв'язок, який виникає між атомами внаслідок просторової перебудови їхніх валентних електронних оболонок. Матеріальними носіями зв'язку є електрони. Тому однією з перших теорій пояснення хімічного зв'язку була електронна теорія, згідно з якою кристали утворюються із заряджених частинок, що виникають внаслідок віддачі або захоплення атомом електрона, а самі частинки об'єднуються в кристал електростатичними силами. У результаті взаємодії валентних електронів, локалізованих на зовнішніх рівнях, звичайно утворюються спільні електронні пари. Відомі такі типи хімічного зв'язку: ковалентний, йонний, металічний, ван-дер-ваальсовий, водневий..

Останні два типи зв'язків мають важливе значення у біологічних системах.

Залежно від розміщення електронної пари стосовно атомів, які вступили в хімічний зв'язок, розрізняють два головні типи зв'язку: ковалентний та йонний. Ковалентний (гомополярний) зв'язок (неполярний чи полярний) утворюється тоді, коли електронна пара не повністю зміщена до одного з атомів, а локалізована на спільній для двох атомів орбіталі, утворюючи так звані електронні містки.

Класичний приклад речовин з ковалентним неполярним зв'язком - гомоядерні молекули. В гетероядерних молекулах виникає ковалентний полярний зв'язок. Ковалентний зв'язок може об'єднувати атоми не тільки в молекули, але й в кристали. Зокрема, у випадку елементарних кристалів (кремній, германій) кожний атом "колективізує" із сусіднім по одному з електронів, добудовуючи в такий спосіб свою власну оболонку.

У випадку йонного зв'язку пара електронів практично цілком зміщена до одного з атомів. Загалом, йонний (гетерополярний) зв'язок

можна розглядати як частковий випадок ковалентного зв'язку. Виділено його в окремий клас на підставі того, що сполуки з таким зв'язком можна описувати в електростатичному наближенні. В цьому наближенні вважається, що йонний зв'язок зумовлений кулонівською взаємодією позитивних і негативних іонів, які утворились з атомів унаслідок перерозподілу електронів між ними.

Металічний зв'язок реалізується в металах та інших сполуках, в яких кількість валентних електронів є меншою від кількості валентних орбіталей. Його також можна зобразити як граничний випадок ковалентного зв'язку, коли колективізовані електрони локалізовані між багатьма атомами.

Головними характеристиками хімічного зв'язку є енергія, довжина, полярність, кратність, направленість, насиченість. Характеризуючи йонний зв'язок, треба брати до уваги також ефективний заряд іонів.

Контрольні запитання:

1. Що є матеріальними носіями хімічного зв'язку?
2. Від чого залежить відповідний порядок заповнення (заселення) електронами атомних оболонок?
3. Що називається хімічним зв'язком?
4. Яка природа сил, що зв'язують між собою атоми?
5. У чому відмінність (чи подібність) ковалентного і йонного зв'язків?

Тести для контролю засвоєння матеріалу:

1. Ковалентний зв'язок – це...

А. зв'язок між атомами водню, які хімічно взаємодіють в одній молекулі і електронегативними атомами F, O, N, Cl, S, що належать іншій молекулі. **Б.** багатоцентровий зв'язок, який існує у металах та їх сплавах між позитивними йонами та валентними електронами, що є спільними для всіх йонів. **В.** зв'язок між атомами двох видів, одні з яких легко втрачають електрони, утворюючи позитивно заряджені йони — катіони, а інші — легко приєднують електрони. **Г.** зв'язок атомів за допомогою спільних електронних пар. **Д.** Серед відповідей А-Г немає правильної.

2. Структурними частинками металічного зв'язку є ...

А. позитивні йони та вільні електрони. **Б.** позитивні і негативні йони. **В.** атоми. **Г.** нейтральні полярні молекули. **Д.** Серед відповідей А-Г немає правильної.

3. Цей зв'язок відіграє важливу роль у природі, фізіологічних і біохімічних процесах живих організмів. Він зумовлює аномально високі температури кипіння та плавлення таких речовин, як вода, аміак, спирти, формування структур білків, полісахаридів, утворення подвійної спіралі ДНК.

А. Ковалентний. **Б.** Йонний. **В.** Металічний. **Г.** Водневий. **Д.** Серед відповідей А-Г немає правильної.

4. Хімічний зв'язок супроводжується...

А. суттєвою просторовою перебудовою валентних електронних оболонок атомів. **Б.** збереженням індивідуальної структури атомних угруповань. **В.** збереженням індивідуальних мікровластивостей атомних угруповань. правильними є обидві відповіді б) і в). **Д.** Серед відповідей А-Г немає правильної.

5. Такий зв'язок існує між атомами двох видів, одні з яких легко втрачають електрони, утворюючи позитивно заряджені йони — катіони, а інші — легко приєднують електрони, утворюючи відповідно негативно заряджені йони — аніони.

А. Ковалентний. **Б.** Йонний. **В.** Металічний. **Г.** Водневий. **Д.** Серед відповідей А-Г немає правильної.

Розділ 2. Елементи кристалохімії

2.1 Періодична ґратка. Близький і далекий порядок. Енергія ґратки. Атомний радіус, координаційне число. Упакування атомів

Атоми або йони, як структурні складові кристалів, характеризуються визначеними розмірами і формою. Для кристалічних структур координаційного типу, у яких не можна виділити в ґратках відособлені комплекси атомів, атоми (йони) розглядаються як кулясті утворення визначеного радіуса. До таких структур належать кристали йонного типу ($NaCl$ і інші), гомеополярні кристали (алмаз і інші) і метали. Радіус кулі, що характеризує атом або йон у координаційних кристалічних ґратках, називається атомним (або йонним) радіусом.

Система атомних радіусів, розроблена в кристалохімії, дозволяє зобразити всі існуючі кристалічні структури як упакування куль. Причому щільність упакування для різних структур максимально можлива. Це «принцип найщільнішого упакування куль», розроблений академіком Н. В. Чистовим і лежить в основі кристалохімії.

Таким чином, основна закономірність будівлі кристалічних ґраток полягає в тому, що атоми, які утворюють ґратки, якщо їх апроксимувати кулями визначеного радіуса, заповнюють простір кристала найбільш щільно, тобто стикаються один з одним у найбільш можливому числі точок.

Відзначимо, що в дійсності утворення атомами щільних високосиметричних упакувань є лиш результатом закономірного розподілу в просторі фізичних сил взаємодії між атомами в кристалічних ґратках. Ці сили описані у відповідних фізичних теоріях твердого тіла, результати яких не завжди свідчать про неминучість виникнення щільних упакувань. У зв'язку з цим закони утворення кристалічних ґраток не можна звести до чисто геометричних співвідношень. Таке зведення є лише першим грубим наближенням, про що говорять численні факти відхилень від принципу найщільнішого упакування куль, з яким ми трохи докладніше ознайомимося далі. Незважаючи на це, описати вивчені кристалічні структури, а в багатьох випадках і передбачити можливу структуру на підставі загальних кристалохімічних закономірностей можна успішно за допомогою принципу найщільнішого упакування куль.

Якщо зазначений принцип виправдується в межах $0,5\text{--}0,1\text{ \AA}$, то й у цьому випадку застосування результатів теорії щільного упакування атомів виявляється досить корисним у рентгенівському структурному аналізі для визначення будови елементарної комірки кристала.

Найважливішим поняттям теорії щільного упакування атомів є поняття **координаційного числа** – кількості часток (атомів або йонів), що безпосередньо знаходяться навколо даної частки. При цьому прямий дотик розглянутої частки з усіма навколишніми її сусідами не обов'язковий.

Легко зауважити, що для простих кубічних ґраток координаційне число дорівнює 6, для кубічної об'ємноцентрованої – 8, для кубічної ґранецентрованої – 12 (рис. 2.1). Природно, що більшому координаційному числу відповідає більша щільність упакування.

Переважає більшість металів має кристалічні ґратки з найбільш високими координаційними числами – 12 і 8.

Координаційному числу 12 поряд із ґранецентрованою кубічною ґраткою, що представляє собою чотири прості кубічні ґратки, вставлені одна в одну так, що кути кубів розташовані в центрах ґраней, відповідає також гексагональна щільно-упакована ґратка (рис. 2.1), що являє собою дві вставлені одна в одну прості гексагональні ґратки.

Відомо, що деякі метали характеризуються *алотропією*. Різним алотропічним формам відповідають кристалічні ґратки з різними координаційними числами. Для таких ґраток значення атомних радіусів виявляються неоднаковими, і такі радіуси не можна безпосередньо порівнювати один з одним. Зменшення координаційного числа, а разом з тим і симетрії ґраток, як правило, приводить до зменшення атомного радіуса. Це пояснюється тим, що при зростанні координаційного числа сила притягання атома розподіляється між великим числом сусідів, у результаті чого зв'язок кожної пари атомів одержує меншу частину цієї сили і розмір атома збільшується. Так, наприклад, при переході від ґранецентрованої ґратки з координаційним числом 12 до об'ємноцентрованої ґратки з координаційним числом 8 атомний діаметр зменшується в середньому на 3%. Зміна координаційного числа з 12 до 4 зменшує атомні діаметри на 12%. Незважаючи на це, знання атомних радіусів

(діаметрів) у багатьох випадках дозволяє зрозуміти, а іноді і передбачати численні явища в сплавах.

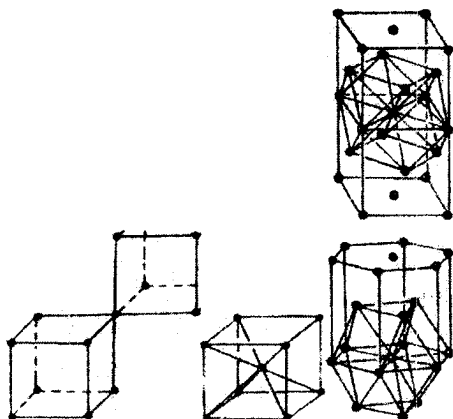


Рисунок 2.1 – Щільність упакування для різних видів ґраток

Одночасно зі збільшенням координаційного числа збільшується і міжатомна відстань у металах. Під час алотропічних перетворень зміна атомних діаметрів значною мірою компенсує ті об'ємні зміни, що виникають у зв'язку зі зміною щільності упакування. Наприклад, перетворення $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ за рахунок зміни щільності упакування повинне було б дати збільшення об'єму на 9%, а фактично об'єм збільшується тільки на 0,8%. Зменшення щільності упакування на 90% компенсується одночасним зменшенням міжатомних відстаней. Іноді об'ємні зміни досягають під час алотропічних перетворень 80% (наприклад, для Sn), однак тут це пояснюється тим, що одночасно з перетворенням міняється характер зв'язку між атомами.

У переважній більшості випадків зміна атомного діаметра визначається тільки зміною координаційного числа. Зазначене явище має закономірний характер і описується даними, приведеними нижче:

Координаційне число	12	8	6	4	3	1
Атомний діаметр	1,0	0,97	0,96	0,88	0,81	0,72

Отже, атомні радіуси різних елементів у кристалохімії можуть порівнюватися один з одним лише за однакових координаційних чисел. У випадку необхідності значення атомних радіусів можна перерахувати на однакове координаційне число. У довідниках

звичайно вказують атомні радіуси, віднесені до координаційного числа 12.

Значення атомних радіусів (діаметрів), отримані в результаті рентгенографічних досліджень, — це відстані між центрами сусідніх атомів у кристалах хімічних елементів. Зазначені поняття атомного діаметра не точно збігаються з дійсним фізичним поняттям атомного діаметра. Справжній фізичний зміст поняття „атомний діаметр” — це така відстань між центрами сусідніх атомів, що відповідає мінімумові енергії кристала. Остання є сумою потенціальної енергії взаємодії частинок, що утворюють кристали, і кінетичної енергії руху вільних (у змісті квантової механіки) електронів. Теоретичні розрахунки для Na дають значення періодів кристалічних ґраток 4,53 Å, а з рентгенографічних визначень ми одержуємо значення 4,24 Å, тобто на 7% менше. Така розбіжність вказує на недосконалість теорії, що користується для своїх розрахунків лише наближеними методами, але разом з тим розходження між теоретичним і експериментальним значеннями тільки на 7% свідчить про правильність основних положень сучасної квантової механіки.

2.2 Типи найщільнішого упакування куль

Кулі однакового діаметра можна розмістити в одній площині найщільнішим чином тільки одним способом: навколо центральної кулі треба розташувати шість куль у вершинах правильного шестикутника. Всякий інший варіант розміщення буде менш щільним.

Значно складніше питання про розміщення один на одному декількох шарів, кожний з яких найщільніше упакований. Якщо розмістити два шари так, щоб центри куль верхнього і нижнього шарів були на одній вертикалі, то зазначене розміщення не буде найщільніше. У двох шарах найщільніше упакування утвориться при розташуванні верхнього шару куль у ямках нижнього шару (рис. 2.2). Для трьох шарів найщільніше упакування досягається двома способами:

а) кулі третього шару розміщаються над кулями першого шару (рис. 2.3,а). Виходить найщільніше упакування за гексагональним законом, що характеризується наявністю нескінченних порожнеч (позначених білими кружками на рис. 2.2). Цей тип найщільнішого (гексагонального) упакування має постійне відношення осей

елементарного гексагонального осередку $c/a=1,633$ і умовно позначається рядом $ABAB\ldots$;

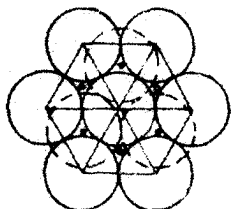


Рисунок 2.2

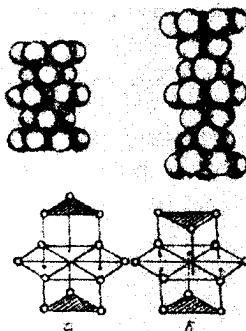


Рисунок 2.3

б) кулі верхнього, третього, шару розташовуються в тих трьох ямках другого шару, що знаходяться над трьома незайнятими ямками першого шару. У цьому випадку тільки кулі четвертого шару виявляються точно над кулями першого шару; упакування умовно позначається рядом $ABCBCA\ldots$. Гратку, що утворилась, можна уявити як ромбоедричну (рис.2.4, а), відношення осей у неї $c/a=2,45$ (або кут ромбоедра дорівнює 60° , вона відповідає кубічній гранецентрованій щільно-упакованій гратці, у якій вісь ромбоедра збігається з віссю третього порядку (рис. 2.4, б). Справді, якщо в гранецентрованій щільно-упакованій елементарній комірці зробити зріз у площині октаедра, то, як видно з рис. 2.4, в, розташування атомів у цій площині відповідає щільному упакуванню (центри атомів знаходяться у вершинах рівносторонніх трикутників).

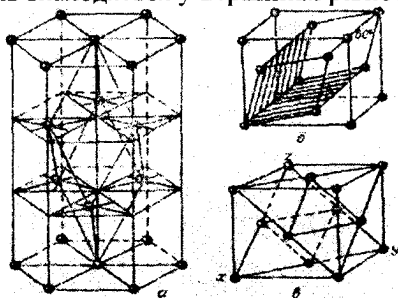


Рисунок 2.4

Існують кристалічні структури, у яких упакування шарів по гексагональному і кубічному законам чергуються, і в результаті

виникають гексагональні елементарні осередки з кількістю куль (атомів, йонів) до декількох десятків. Таку структуру мають карбіди кремнію.

Можливі типи щільних упакувань куль з числом шарів до 30 вивів академік Н. В. Белов.

Щільність упакування атомів в елементарному осередку характеризується відношенням об'єму часток, що приходяться на одну елементарну комірку, до об'єму всієї комірки. При цьому вважають, що форма часток (атомів, йонів) відповідає кулі. Щільність упакування визначають у відсотках.

Позначивши відстань між центрами двох однакових куль в елементарній комірці через d і радіус кулі через $r = d/2$, одержимо для об'єму V_o однієї кулі $V_o = \frac{4}{3}\pi r^3$, а для об'єму V_n всіх атомів одної елементарної комірки з n атомів:

$$V_n = \frac{\pi d^3 n}{6} a^3 \quad (2,1)$$

Якщо обсяг елементарної комірки $V = a^3$, де a — період ґратки, то щільність упакування

$$p = \frac{V_n}{V} \cdot 100\% \quad (2,2)$$

Обчислимо щільність упакування для кубічних кристалічних ґраток:

а) прості кубічні ґратки — $a = d$:

$$p = \frac{\pi d^3}{6 a^3} \cdot 100\% = \frac{\pi}{6} \cdot 100\% = 52\%$$

б) об'ємноцентровані ґратки — $a = \frac{2d}{\sqrt{3}}$

$$p = \frac{2\pi d^3 \sqrt{3} \cdot 3}{6 \cdot 8 d^3} = 68\%$$

в) гранецентровані ґратки — $a = d\sqrt{2}$

$$p = \frac{4\pi d^3}{6 d^3 (\sqrt{2})^3} \cdot 100 = 74\%$$

г) щільні гексагональні ґратки — $a = d$

$$p = V_n / V \cdot 100 = \frac{\pi d^3}{3 d^3 \sqrt{2}} \cdot 100 = 74\% \quad (2,3)$$

Таким чином, найщільніше упакування з атомів одного сорту має щільність лише 74%. Щільність упакування в йонних кристалах, що складаються з аніонів, порожнечі між якими заповнені катіонами, може зростати до 81,5%. Для валентних кристалів з гомеополарним зв'язком, наприклад для алмаза (координаційне число дорівнює 4), щільність упакування складає тільки 34—35%. В усіх випадках щільність упакування менше 70% є прямою вказівкою на гомеополарний зв'язок між атомами.

Кількість часток в елементарній комірці n знаходять за допомогою рентгенографічних даних про об'єм комірки, визначивши попередньо (в окремому експерименті) густину речовини:

$$\rho = \frac{nA}{N} \cdot \frac{1}{V} \quad (2.4)$$

де n — число часток в елементарній комірці, A/N — маса однієї частки (A — атомна маса, N — число Авогадро), V — об'єм елементарної комірки; якщо густина відома, то число часток n обчислюють за допомогою (2.4).

Щільне упакування (гексагональне і кубічне) характеризуються двома типами порожнечі:

а) тетраедричні порожнечі, що виходять у тому випадку, якщо трикутна ямка над трьома кулями одного шару прикривається кулею другого шару; такі порожнечі оточені чотирма кулями, розташованими у вершинах тетраедра (рис. 2.5, а);

б) октаедричні порожнечі, що виникають тоді, коли трикутна ямка прикривається не одною кулею, а трикутником з куль, поверненим на 60° ; у даному випадку порожнеча, що утвориться, оточена шістьма кулями (рис. 2.5, б).

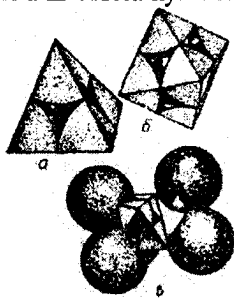


Рисунок 2.5

Кожна з куль у шарі оточена шістьма кулями. Якщо на перший шар накласти другий, верхній, то при цьому утворяться три

тетраедричні і три октаедричні порожнечі. Таку ж картину отримаємо, накладаючи третій, нижній, шар. Однак тут кожна куля закриває ще дві ямки і утворює ще дві додаткові тетраедричні порожнечі. В результаті кожна куля в щільному упакуванні виявляється оточеним шістьма октаедричними і вісьмома тетраедричними порожнечами. Оскільки кожна октаедрична порожнеча оточена шістьма кулями, то в нескінченній структурі на кожну кулю приходить одна октаедрична порожнеча. Тетраедричних порожнеч у нескінченній структурі виявляється в два рази більше, тому що кожна тетраедрична порожнеча оточена чотирма кулями, а кожна куля вісьмома тетраедричними порожнечами; таким чином, кожна порожнеча належить одній кулі на $1/4$, і тому на одну кулю приходить дві тетраедричні порожнечі.

ОЦК-гратка, хоча її координаційне число 8, менше, ніж у ГЦК-гратки, є близькою до щільно-упакованих ґраток; крім восьми сусідів, що розташовуються на відстані $0,866 R$, вона має ще шість сусідів на відстані a в другій близько розташованій координаційній сфері і приблизно може характеризуватися координаційним числом $(8+6)$.

Про близькість ОЦК- і ГЦК-ґраток свідчить також відносно мале розходження значень щільності заповнення простору (68 і 74% відповідно). Припустивши, що щільності зазначених двох модифікацій рівні, і, отже, $G_{\text{ГЦК}}/V_{\text{ГЦК}} = G_{\text{ОЦК}}/V_{\text{ОЦК}}$ (тут G і V — вага й обсяг елементарного осередку), легко показати, що в цьому випадку атомні радіуси (і, відповідно, міжатомні відстані) відрізняються один від одного менш ніж на 3% , а саме: $r_{\text{ГЦК}} = 1,029 r_{\text{ОЦК}}$.

Відзначене вище дозволяє віднести ОЦК-гратку до числа щільно-упакованих. Завдяки цьому під час звичайних алотропічних перетвореннях хімічних елементів атомний обсяг у переважній кількості випадків зазнає зміни лише в межах одного відсотка, наприклад для перетворення $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$.

Як і в щільно-упакованих ґратках, в ОЦК-ґратці можна виділити два типи порожнеч. На рис. 2.6 видно, що порожнечі з октаедричними оточеннями, що займають місця у вершинах неправильного октаедра зі сторонами a й $a\sqrt{3}/2$ і висотами a і $\frac{a}{\sqrt{2}}$, розташовуються по

середині ребер і в центрах граней куба елементарного осередку. У таку октаедричну порожнечу міститься сфера радіуса $0,154 R$. Більш дрібні порожнечі з тетраедричним оточенням (атоми займають місця у вершинах перекрученого, але правильного тетраедра, у якого усі

відстані від центра до вершин рівні $a\sqrt{3}/4$, а ребра попарно рівні a і $a\sqrt{3}/2$ розташовуються в точках з координатами $\{1/4; 1/2; 0\}$ — рис. 2,6, в. У цю порожнечу можна помістити сферу радіусом $0,291 R$.

Таким чином, відносні розміри двох типів порожнеч в ОЦК-гратці зворотні таким же у ГЦК-гратці. Однак впровадження атома з радіусом більше $0,291 R$ у тетраедричну порожнину зміщує всі чотири навколишні атоми, у той час як впровадження атома відповідно великих розмірів в октаедричну порожнечу приводить до зрушення лише двох атомів в напрямі, паралельному ребру куба.

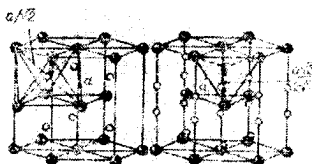


Рисунок 2,6, а

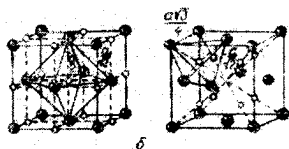


Рисунок 2,6,б

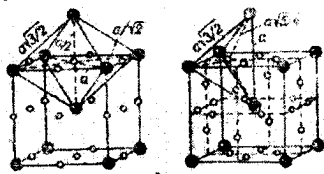


Рис. 85.

Рисунок 2,6,в

У результаті відбувається однобічне розширення ґратки у тетрагональну, наприклад, для утворення мартенситу в сталі. Очевидно, така деформація вимагає менших витрат енергії, і тому атоми вуглецю в ґратах заліза займають менші за обсягом октаедричні міжвузля. Найбільше щільно-упакованими площинами в ОЦК-ґратці є 12 площин, у кожній з яких мається два напрямки безпосереднього зіткнення куль (атомів).

2.3 Поліморфізм, ізоморфізм. Тверді розчини

2.3.1 Політипізм

Політипами називають структури, побудовані з тих самих шарів, але з різною послідовністю їхнього розташування. Явище політипізму характерне для деяких щільно упакованих і шаруватих структур. Воно пов'язане із зміною взаємної орієнтації шарів, що приводить до зміни періоду ідентичності на c . При цьому параметри a та b решітки не змінюються, а період міжшарової трансляції набуває значення nc , де c – період ідентичності чергування шарів у структурі.

Прикладом сполуки, для якої знайдено найбільше політипів, є напівпровідниковий кристал карбіду кремнію (SiC). Цей кристал існує в кубічній модифікації типу сфалериту (β -SiC) і гексагональній (α -SiC). Найпоширенішою для карбіду кремнію є шестишарова упаковка. Проте відомі політипи SiC, для яких $n = 4; 6; 15; 21; 33; 55; 192; 270; 400; 594; 1200$.

Політипи позначають цифрами, яка вказує число шарів в елементарній комірці, і буквою, що означає тип решітки. Наприклад: nH – структура з n -шаровим періодом повторюваності вздовж осі c і примітивною гексагональною коміркою.

Сульфід цинку має близько 10 модифікацій. Політипи спостерігаються і графіті, молібденіті, кристалах CdJ_2 , PbJ_2 та інших.

Політипізм істотно впливає на фізичні властивості кристалів.

2.3.2 Ізоморфізм

Властивість хімічно близьких атомів, йонів чи їхніх компонентів заміщати один одного в кристалічній решітці і утворювати кристали неперервного складу називається **ізоморфізмом**. До хімічно близьких атомів належать атоми з однаковими валентностями, типом зв'язку...

Прикладом ізоморфних кристалів є германій і кремній, які утворюють неперервний ряд твердих розчинів заміщення. Ці два кристали мають близькі кристалічні структури (різниця в параметрах решітки менша за 4%). Тому легко утворюються тверді розчини, причому властивості таких кристалів змінюються пропорційно із складом. Через те підбором різного ізоморфного складу можна змінювати фізичні властивості сполук. Особливо це ефективно в чотирьохкомпонентних твердих розчинах, наприклад, в халькогенідах свинцю і олова – $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$. Проводячи одночасне заміщення в підгратках металу і халькогенів, можна

отримати кристали з одаковою постійною ґратки, але з різною шириною забороненої зони, чи навпаки.

2.3.3 Поліморфізм

Модель утворення кристалу з молекул-кульок дуже приблизна. Нею можна змодельювати утворення деякого кристалу за певної температури. Зростання температури збільшує «ефективний» діаметр молекули у вузлах кристалічної ґратки і може впливати на направленість хімічного зв'язку. Тому різним умовам в кристалі може відповідати різна кристалічна структура.

Поліморфізмом називається здатність елемента чи хімічної сполуки існувати в різних кристалічних формах. Поліморфні модифікації мають різні фізичні властивості (твердість, густину тощо) і внутрішню структуру. Речовини, що мають дві або три поліморфні модифікації, називаються диморфними або триморфними. Поліморфні модифікації елементів називаються *алотропними*. За відповідних фізико-технічних умов поліморфні модифікації утворюють стійку фазу.

Перехід від однієї модифікації до іншої відбувається за певної температури і тиску і супроводжується поглинанням або виділенням тепла. Прикладом може бути поліморфне перетворення сірки. Ромбічна сірка стійка до 95,3°C, а за вищих температур існує моноклінна модифікація сірки.

В основному поліморфні модифікації відрізняються між собою за структурою, іноді – за типом хімічного зв'язку. Існують поліморфні модифікації, які досить мало відрізняються за зовнішнім виглядом і за хімічними властивості мую Це поліморфні переходи типу «порядок-безпорядок».

Контрольні запитання:

1. Що називають атомним (або йонним) радіусом?
2. Що означає координаційне число?
3. Який базовий принцип кристалохімії?
4. Як пов'язане збільшення координаційного числа із міжатомною відстанню у металах?
5. Як визначається щільність упакування атомів в елементарному осередку?
6. Що називається ізоморфізмом?
7. Наведіть приклади поліморфних перетворень.

Тести для контролю засвоєння матеріалу

1. Характеристикою кристалічної ґратки є координаційне число – :

А. число атомів, що знаходяться на різній, найдальшій відстані від даного атома; Б. число атомів, що знаходяться на різній, найближчій відстані від даного атома; В. число атомів, що знаходяться на однаковій, найближчій відстані від даного атома; Г. число атомів, що знаходяться на однаковій, найдальшій відстані від даного атома; Д. Серед відповідей А-Г немає правильної.

2. Залежність фізичних властивостей твердого тіла від напрямку називається...

А. п'єзоефектом; Б. анізотропією; В. ізоморфізмом; Г. поляризацією; Д. Серед відповідей А-Г немає правильної.

3. Кристали — це:

А. тверді тіла, в будові яких локально спостерігається певна послідовність розташування атомів, тобто наявний ближній порядок; Б. тверді тіла, в яких атоми або молекули мають чітку тривимірну періодичність; В. тверді тіла, в яких температура плавлення лежить вище 100 °С; Г. тверді тіла, яким надали форми правильних багатокутників; Д. Серед відповідей А-Г немає правильної.

4. Що таке кристалічна ґратка?

А. Просторова сітка, в вузлах якої розміщені елементарні комірки; Б. Просторова сітка, у вузлах якої розміщені частинки, що утворюють кристал; В. Це паралелепіпед з характерним розташуванням частинок; Г. Серед відповідей А-В немає правильної.

5. Ґратка що зображена на малюнку є



А. проста кубічна; Б. тетраедрична; В. кубічна об'ємноцентрована; Г. кубічна гранецентрована; Д. Серед відповідей А-Г немає правильної.

6. Радіус кулі, що характеризує атом або іон у координаційних кристалічних ґратках, називається ...

А. атомним радіусом; Б. молекулярним радіусом; В. координаційним радіусом; Г. сферичним радіусом; Д. Серед відповідей А-Г немає правильної.

7. Вкажіть, який принцип лежить в основі кристалохімії:

А. принцип Даламбера; Б. принцип додавання координаційних чисел; В. принцип найщільнішого упакування куль; Г. принцип високо-

симетричного упакування куль; Д. Серед відповідей А-Г немає правильної.

8. Координаційне число простої кубічної решітки дорівнює:
А. 8; Б. 6; В. 12; Г. 15; Д. Серед відповідей А-Г немає правильної.

9. Якими типами пустот характеризуються щільне упакування (гексагональне і кубічне)...

А. гранецентровані і октаедричні; Б. гранецентровані і об'ємно-центровані; В. тетраедричні об'ємноцентровані; Г. тетраедричні і октаедричні; Д. Серед відповідей А-Г немає правильної.

10. Вузли решітки - це

А. точки в кристалічній решітці, які перпендикулярно з'єднуються одна з одною; Б. точки в кристалічній решітці, які паралельно розміщені одна з одною; В. точки в кристалічній решітці, які відповідають найстійкішому положенню рівноваги частинок твердого тіла, Г. Д. Серед відповідей А-Г немає правильної.

11. Далекий порядок у розміщенні частинок—це...

А. коли частинки кристалів розміщенні далеко одна від одної; Б. правильне періодичне розміщення частинок у вузлах решітки кристала; В. коли частинки розташовуються на однакових відстанях по всіх трьох взаємно перпендикулярних осях; Г. вірна відповідь відсутня.

12. Що означає твердження: вузли решітки мають правильне розміщення, яке періодично повторюється всередині кристалу?

А. це означає, що коли на якій-небудь прямій відстань між найближчими вузлами дорівнює a , то на відстані na від першого вузла на цій прямій у кристалічній решітці буде такий самий n -ий вузол; Б. це означає, що коли на якій-небудь прямій відстань між найближчими вузлами дорівнює a , то на відстані $2na$ від першого вузла на цій прямій у кристалічній решітці буде такий самий n -ий вузол; В. це означає, що коли на якій-небудь прямій відстань між найближчими вузлами дорівнює a , то на відстані $n(a/2)$ від першого вузла на цій прямій у кристалічній решітці буде такий самий n -ий вузол; Г. це означає, що коли на якій-небудь прямій відстань між найближчими вузлами дорівнює a , то на відстані a/n від першого вузла на цій прямій у кристалічній решітці буде такий самий n -ий вузол; Д. Серед відповідей А-Г немає правильної.

Розділ 3. Різні види твердих тіл

Характерною особливістю будь-якого твердого тіла є здатність зберігати не тільки свій об'єм, як рідини, а й форму. Найчастіше тверді тіла перебувають у кристалічному стані.

3.1 Скрытокристалічні і кристалічні тверді тіла

У кристалі атоми або молекули займають певні впорядковані положення. Наслідок цього – правильна форма кристала. Наприклад, кристалик звичайної кухонної солі має плоскі грані, які утворюють одна з одною прямі кути. Це можна помітити, розглядаючи сіль за допомогою лупи.

Проте правильна зовнішня форма – не єдиний і навіть не найголовніший наслідок упорядкованої будови кристала. Головне – це залежність фізичних властивостей від вибраного в кристалі напрямку. Насамперед впадає в око різна механічна міцність кристала в різних напрямках. Шматок слюди легко розколоти в одному напрямку на тонкі пластинки. Розколоти його в напрямі, перпендикулярному до пластинок, значно важче. Так само кристал графіту легко розшаровується в одному напрямі. Коли ми пишемо олівцем, таке розшарування відбувається безперервно, і тонкі шари графіту залишаються на папері. Це відбувається тому, що кристалічна решітка графіту має шарувату структуру. Шари утворюються рядом паралельних плоских стінок, що складаються з атомів вуглецю. Атоми розміщуються у вершинах правильних шестикутників. Відстань між шарами порівняно велика: приблизно в два рази більша за довжину сторони шестикутника. Тому зв'язки між парами менш міцні, ніж зв'язки всередині них.

Багато кристалів по-різному проводять тепло і електричний струм у різних напрямках. Від напрямку залежать оптичні властивості кристалів. Так кристал кварцу по-різному заломлює світло залежно від напрямків, що падають на нього.

Залежність фізичних властивостей від напрямку всередині кристала називають **анізотропією**. Всі кристалічні тіла анізотропні. Більшість твердих тіл – кристали. Зокрема, кристалічну структуру мають метали. Саме метали переважно використовують тепер для виготовлення знарядь, різних машин та механізмів.

Якщо взяти порівняно великий кусок металу, то, на перший погляд, його кристалічна будова ніяк не виявляється ні в зовнішньому

вигляді куска, ні в його фізичних властивостях. Метали у звичайному стані не анізотропні.

Справа тут у тому, що звичайно метал складається з великої кількості маленьких кристалів, які зрослися один з одним. Під мікроскопом або навіть за допомогою лупи їх можна побачити, особливо на свіжому зламі металу. Властивості кожного кристала різні в різних напрямках, але кристали орієнтовані хаотично один відносно одного. В результаті жоден з напрямів не виділяється і властивості металів однакові в усіх напрямках, тобто метали ізотропні.

Тверде тіло, яке складається з великої кількості маленьких кристаликів, називається полікристалічним. Кусок речовини, що являє собою один кристал, називають монокристалічним.

Додержуючись великої обережності, можна виростити металічний кристал великих розмірів – монокристал. У звичайних умовах утворюється полікристалічне тіло, бо одночасно росте багато кристалів доти, поки вони не доторкнуться один до одного, утворивши єдине тіло.

До полікристалів належать не тільки метали. Кусок цукру також має полікристалічну структуру.

Дослідження кристалів за допомогою рентгенівських променів, розпочаті ще в 1912 році, довели, що правильність форм кристалів пояснюється упорядкованим розміщенням атомів всередині кристала.

Якщо сполучити атоми кристала прямими лініями, то вийде так звана просторова решітка. Окремі атоми, з яких складаються кристали, розміщені у вузлах – точках перетину ліній, що утворюють решітку. Часто у вузлах просторової решітки розміщені позитивно або негативно заряджені атоми – іони. Розглянемо, наприклад, просторову решітку кухонної солі. Так кожний позитивний іон Na знаходиться між негативними зарядами Cl, і кожний негативний іон Cl знаходиться між позитивними іонами Na. Внутрішні сили, які змушують іони Na і Cl триматись один біля одного, – це сили електричного притягання.

З перебудовою кристалічної решітки змінюються і фізичні властивості речовин. Властивість речовин мати кілька кристалічних станів називається поліморфізмом.

Прикладом речовини, яка може бути в кількох кристалічних станах, є вуглець. В залежності від розміщення атомів ми маємо алмаз чи графіт. Міцність графіту значно менша, ніж міцність алмазу.

У графіту один шар ланцюжків легко зміщується відносно другого, чим і пояснюється застосування графіту як мастильного матеріалу.

Під впливом зовнішніх дій (тиску, температури) кристалічна структура речовини може перебудовуватись. Наприклад, дрібні кристали заліза і сталі можуть перетворюватись у крупні. Особливо швидко відбувається цей процес при струсах, яких зазнають залізничні рейки, мости і вагонні осі.

Розміри ж кристалів істотно впливають на міцність речовини. Сталь, наприклад, яка складається з дрібних кристалів, має більшу міцність, ніж сталь, яка складається з крупних кристалів.

3.2 Аморфні тіла

Від грецького *morphe* – форма і «а» - частинка, що означає заперечення, тобто такий, що не має форми. Отже, аморфними називаються тіла, фізичні властивості яких однакові у всіх напрямках. Аморфні тіла є ізотропними – у них немає строгого порядку в розміщенні атомів. Тільки найближчі атоми – сусіди розташовуються у деякому порядку. Проте точного повторення в усіх напрямках того самого елемента структури, характерною для кристалів, в аморфних тілах немає.

Часто те саме тіло може бути в кристалічному і аморфному стані. Наприклад кварц (SiO_2) може бути в кристалічній і аморфній формі (кремнезем). Кристалічну форму кварцу схематично можна подати у вигляді решітки з правильних шестикутників. Його аморфна структура також має вигляд решітки, але неправильної. Крім шестикутників, у ній бувають п'яти й семикутники.

Усі аморфні тіла ізотропні: їхні фізичні властивості однакові в усіх напрямках. До аморфних тіл належать скло, багато пластмас, смола, каніфоль, цукровий льодяник.

Під зовнішнім впливом аморфні тіла виявляють одночасно пружні властивості, подібно до твердих тіл, і текучість, подібно до рідин. В разі короточасної дії вони поведуться як тверде тіло, а від сильного удару розколюються на куски. Але в процесі тривалої дії аморфні тіла течуть. Так, наприклад, кусок смоли поступово розтікається по твердій поверхні. Це пов'язано з тим, що атоми або молекули аморфних тіл, подібно до молекул рідини, мають певний час «осілого життя» - час коливань біля положення рівноваги. Проте на відміну від рідин цей час у них досить великий. У цьому

відношенні аморфні тіла наближаються до кристалічних, оскільки атоми з одного положення рівноваги в інше перескакують рідко.

За низьких температур аморфні тіла за своїми властивостями більше схожі на тверді тіла. Текучості в них немає. Але з підвищенням температури аморфні тіла поступово розм'якшуються і їхні властивості дедалі більше наближаються до властивостей рідин. Це пояснюється тим, що з підвищенням температури поступово атоми частіше перескакують з одного положення рівноваги в інше. Ніякої нової температури плавлення аморфні тіла не мають.

3.3 Стекла

Скло – це твердий аморфний матеріал, одержаний в процесі переохолодження розплаву. Для скла характерним є оборотність переходу з рідкого стану в метастабільний, нестійкий склоподібний стан. За певних температурних умов воно кристалізується. Скло не плавиться під час нагрівання, подібно як кристалічні тіла, а розм'якшується, з наступним переходом з твердого стану в пластичний, а потім в рідкий. За агрегатним станом скло займає проміжне положення між рідкими і кристалічними речовинами. Пружні властивості роблять скло схожим на тверді кристалічні тіла, а відсутність кристалографічної симетрії наближає до рідких речовин. Схильність до створення скла характерна для багатьох речовин (селен, сірка, силікати, борати та інші).

Склом називають також окремі групи виробів із скла, наприклад будівельне скло, хіміко-лабораторне скло та ін. Вироби із скла можуть бути прозорими чи непрозорими, безколірними чи із забарвленням. Найбільше розповсюдження отримало неорганічне скло, для якого характерні високі механічні, теплові та хімічні властивості. Основна кількість неорганічних стекол випускається для будівництва і для виготовлення тари. Ці види продукції отримали перевагу із скла на основі двоокису кремнію (силікатне скло); застосування отримують також і інші види стекол. Наприклад, кисневе скло, в склад якого входить окиси фосфору, алюмінію, бора та ін. До безкисневих стекол відносяться стекла на основі халькогенів миш'яку (As_2S_3), сурми (Sb_2Se_3) та ін., галогенів берилію (BeF_2) та інші. За призначенням розрізняють: будівельне скло (віконне, візерункове, скляні блоки), тарне скло, скло технічне (кварцове, світлотехнічне скло, скло волокно та ін.), сортове скло і т.д. Виробляється скло, яке захищає від йонізуючого випромінювання,

скла індикаторів проникаючої радіації, фотохромні стекла із змінним світлопроникненням, скло, що використовується в лазерних матеріалах. Скло, яке розчиняється, утворюючи з водою клейку речовину (рідке скло), використовується як ущільнюючий засіб, наприклад, для виготовлення силікатних фарб, канцелярського клею, для прописування тканини, паперу та інших речовин.

Фізико-хімічні властивості скла.

Властивості скла залежать від поєднання компонентів, що входять в його склад. Найбільш характерна властивість скла – прозорість (світлопрозорість віконного скла 83-90%, а оптичного скла – до 99,95%). Скло типово крихке тіло, досить чутливе до механічного впливу, особливо ударів, проте опір стисненню у скла такий як в чавуна. Для підвищення міцності скло піддають підсиленню, що послаблює вплив поверхневих мікротріщин, що виникають на поверхні скла в результаті дії навколишнього середовища. Зазвичай для усунення впливу мікротріщин застосовують стравлювання або стиснення поверхневого шару. При стравлюванні дефектний шар розчиняється плавиковою кислотою, а на оголену бездефектну поверхню наносять захисну плівку, наприклад з полімерів. Під час загартування поверхневий шар стискається, що перешкоджає розкриттю тріщин. Густина скла 2200 – 8000 кг/м³, твердість за мінералогічною шкалою 4.5 – 7.5, мікротвердість 4 – 10 Гн/м², модуль пружності 50 – 85 Гн/м². Границя міцності скла під час стиснення дорівнює 0.5 – 2 Гн/м², для згину 30 – 90 Гн/м², для ударного згину 1.5 – 2 Гн/м². Теплоємність скла 0.3 – 1 кДж/(кг·К), термостійкість 80⁰С – 1000⁰С, температурний коефіцієнт розширення (0.56 – 12)·10⁹ 1/К. Коефіцієнт теплопровідності скла мало залежить від його хімічного складу і дорівнює 0.7 – 1.3 Вт/(м·К). Коефіцієнт заломлення скла 1.4 – 2.2, електропровідність 10⁻⁸ – 10⁻¹⁸ Ом⁻¹·см⁻¹, діелектрична проникність – 3.8 – 16.

Технологія скла.

Виробництво скла складається з наступних процесів: підготування сировинних компонентів, отримання шихти, варіння скла, охолодження скломаси, формування виробів, їхнього відпалу та обробки (термічної, хімічної, механічної). До головних компонентів відносять склоутворюючі речовини (природні, наприклад SiO₂, та штучні, наприклад Na₂CO₃), які містять основні (лужні і лужноземельні) та кислотні окисли. Головний компонент більшості промислових стекол – кремнезем, вміст якого в склі складає від 40 –

80% (по масі), а в кварцових і в кварцїдних від 96 до 100%. В скловарінні, як правило, в якості джерела кремнезему використовують кварцові піски. Глинозем вводиться з польовими шпатами, нефелїном і т.д.; лужні окисли – з кальцинованою содою і поташем; лужноземельні окисли – з крейдою, доломїтом. Допоміжні компоненти – сполуки, які надають ту чи іншу властивість, наприклад колір, прискорюють процес варіння і т.д. Наприклад, сполуки марганцю, кобальту, хрому, нікелю використовуються як барвники, церїю, миш'яку, сурми – як знебарвлювачі і окислювачі, фтору, фосфору, олова, цирконію – як глушники (речовини які викликають інтенсивне світлорозсіювання); в якості освітлювачів застосовують хлорид натрію, сульфат і нітрат амонію та ін. Всі компоненти перед варінням просїюються, сушаться, за необхідності подрібнюються, змішуються до повністю однорідної порошкоподібної шихти, яка подається в скловарну піч. Процес скловаріння умовно розподіляють на декілька стадій: силікатуутворення, склоутворення, знебарвлення, гомогенізації і охолодження.

Виробництво кожного типу скла визначається технологічними нормами. Формування виробів із скломаси здійснюється механічним способом (прокаткою, пресуванням, пресовидуванням, видуванням і т.д.) на склоформуючих машинах. Після формування вироби піддають термічній обробці (відпалу). В результаті відпалу (витримці виробів за температури, близької до температури розм'якшування скла) і наступного повільного охолодження відбувається релаксація напруг, які з'являються в склі при швидкому охолодженні. В результаті так званого гартування в склі виникають залишкові напруження, які забезпечують його підвищену механічну міцність, термостійкість і специфічний (безпечний) характер руйнування в порівнянні із звичайним склом (загартоване скло застосовують для скління автомобілів, вагонів і т.ін.).

Види скла.

Будівельне скло – вироби із скла, які застосовуються в будівництві для скління світлових проїм, улаштування прозорих і напівпрозорих перегородок, облицювання стін, сходів та інших частин будівель. До будівельного скла відносять також тепло- і звукоізоляційні матеріали (ніноскло і скловата) і скляні труби. Будівельне скло поділяють на листове віконне скло, поліроване,

вітринне, армоване, візерункове, кольорове, профільоване, склоблоки, склопакети, килимово-мозаїчне та деякі інші види.

Скло *оптичне* – прозоре скло любого хімічного складу, що має високу ступінь однорідності. Містить 46.4% PbO, 47.0% SiO та інші оксиди.

Скло *кварцове* – містить не менше 99% SiO (кварцу). Кварцове скло виплавляють за температури понад 1700°C із найбільш чистих різновидностей кристалічного кварцу, гірського кришталю, жильного кварцу або чистих кварцових пісків. Кварцове скло пропускає ультрафіолетові промені, має дуже високу температуру плавлення, завдяки невеликому коефіцієнту розширення витримує різкі зміни температур, стійке по відношенню до води та кислот. Кварцове скло застосовують для виготовлення лабораторного посуду, тиглів, оптичних приладів, ізоляційних матеріалів, ртутних ламп, які застосовуються в медицині.

Скло *органічне* – прозора безколірна пластична маса, яка утворюється при полімеризації метилового ефіру метакрилової кислоти. Легко піддається механічній обробці. Застосовується як листове скло в авіа- та машинобудуванні, для виготовлення побутових виробів, засобів захисту в лабораторіях.

Скловолокло – штучне волокно строго циліндричної форми з гладкою поверхнею, яке отримують шляхом витягування розплавленого скла. Широко застосовується в хімічній промисловості для фільтрації гарячих, кислих і лужних розчинів, очистки гарячого повітря і газів, виготовлення сальникових набивок в кислотних насосах.

3.4 Полімери

Полімеризація – це послідовне сполучення однакових молекул у більші. Реакції полімеризації особливо характерні для ненасичених сполук. Так, наприклад, з етилену утворюється високомолекулярна сполука – поліетилен. Молекули етилену сполучаються між собою за місцем розриву подвійного зв'язку.

До кінців таких великих молекул (макромолекул) приєднуються які-небудь вільні атоми або радикали. Продукт реакції полімеризації називається полімером.

Полімер – речовина з дуже високою молекулярною масою, молекула якого складається з великої кількості повторюваних

угруповань, що мають однакову будову. Ці угруповання називаються елементарними ланками, або структурними одиницями.

Число елементарних ланок, повторюваних у макромолекулі, називається ступенем полімеризації. Залежно від ступеня полімеризації з одних і тих самих мономерів можна добувати речовини з різними властивостями. Так, *поліетилен* з короткими ланцюгами ($n=20$) є рідиною, що має мастильні властивості. Поліетилен з довжиною ланцюга 1500-2000 ланок являє собою твердий, але гнучкий пластичний матеріал, з якого можна виготовляти плівки, пляшки, еластичні труби. Нарешті, поліетилен з довжиною ланцюга 5-6 тис. ланок є твердою речовиною, з якої можна виробляти литі вироби, тверді труби, міцні нитки.

Полівінілхлорид – має цінні властивості. Він негорючий, стійкий проти дії хімічних реагентів, легко фарбується. З пластмас на його основі виготовляють клейонку, штучну шкіру, взуття. Широко застосовується для ізоляції проводів та кабелів.

Тефлон – найінертніша органічна речовина (на неї впливають лише розплавлений калій і натрій). Має високу морозо- і теплостійкість.

Полістирол – тверда прозора пружна речовина. Полістирол широко використовують як діелектрик в електро- і радіотехніці. Йде на виготовлення кислототривких труб, тари, а також побутових виробів – гребінців, іграшок та ін. З нього виготовляють легкі пористі матеріали – пінопласти.

3.5 Композиційні матеріали

Композиційні матеріали – це матеріали, що складаються з двох або більше компонентів (роздільних волокон чи інших армуючи складників і зв'язуючої їх матриці) і характерними специфічними властивостями, відмінних від сумарних властивостей їх компонентів. Компоненти композитів не повинні розчинятися чи іншим способом поглинати один одного. Вони повинні бути добре сумісними. Властивості композиційних матеріалів неможливо визначити тільки за властивостями компонентів, без врахування їх взаємодії.

Композиційні матеріали класифікуються звичайно за видами армуючого наповнювача: волокнисті (армуючим компонентом слугує волокниста структура); шаруваті; наповнені пластики (армуючим компонентом являються різноманітні частинки). В свою чергу наповнені пластики можуть бути розділені на насипні і скелетні.

Армуючи компоненти можуть являти собою різноманітні волокна, порошки, мікро сфери, кристали і «вуса» із органічних, неорганічних, металічних матеріалів і кераміки. Найбільш розповсюджені наступні зв'язуючі, що використовуються в армованих пластиках: поліефіри, феноли, епоксидні компаунди, силікони, алкіди, меламіни, поліаміди, фторкисневі сполуки, ацетати, поліпропілен, поліетилен і полістирол. Зв'язуючі можуть бути розділені на термопласти і реактопласти, або термореактивні смоли. На сьогоднішній день найбільше розповсюдження одержали термореактивні зв'язуючі.

В процесі розробки і виготовлення нових композиційних матеріалів, а також для створення конструкцій із них проводиться облік впливу зовнішніх факторів (температура, висока вологість) на ці матеріали. Необхідно враховувати і ряд специфічних властивостей композиційних матеріалів.

Ціллю створення композиційного матеріалу являється групування схожих чи відмінних компонентів для одержання матеріалу з новими заданими властивостями і характеристиками, відмінними від властивостей і характеристик вихідних компонентів. З появою такого роду матеріалів виникла можливість селекційного вибору властивостей композитів, необхідних для потреб конкретної області застосування. Композиційні матеріали, виявившись і економічними, і зручними в проектуванні, сьогодні використовуються всюди — від виготовлення іграшок і тенісних ракеток до використання в космічних апаратах (теплоізоляція, мікросхеми та ін.).

Армуючі компоненти можуть бути включені в склад армуючих пластиків для зміни властивостей термо- чи реактопластів. Сучасна промисловість композиційних матеріалів широко розробляє різноманітні поєднання армуючих компонентів і зв'язуючих, вибір яких виясняється як технічними параметрами, так і ціною. Армуючі пластики найбільш часто використовуються в двох видах: листовий матеріал і пресовані пластики. Більшість властивостей одержаних композиційних матеріалів є більш високими чим властивості вихідних компонентів. До композитів також слід включити і різноманітні матеріали, конструкційне призначення яких теж саме, що й в одного з компонентів

В наш час найбільш розповсюдженими компонентами для створення матеріалів являються скляні, поліамідні, азбестові волокна, папір, хлопок та інші натуральні волокна. Все більше місце в

технології виготовлення композитів займають такі матеріали, як вуглекислий газ, графітові, борові та сталіні волокна. Вибір того чи іншого наповнювача визначається ціною, складом і технологічними потребами.

3.6 Поверхня твердого тіла. Уявлення про адсорбцію та поверхнево-активні речовини

Більшість властивостей твердого тіла є властивостями масивної речовини. Однак деякі із них визначаються поверхнею твердого тіла, тобто його межею з рідиною або газом.

У фізиці кристалів поверхні розглядаються як двомірні дефекти, причому сам факт їхньої наявності робить ідеальний кристал реальним. Тобто у сучасній фізиці поверхню кристала розглядають як особливий стан кристала, кристалографічна та енергетична структура якого відрізняється від об'ємного.

Головною особливістю геометричної будови поверхневого шару кристала стосовно об'єму є наявність у атомів приповерхневого шару розірваних, а отже, і ненасичених зв'язків. Тому електрони приповерхневих атомів мають тенденцію утворювати нові зв'язки. Поверхневі стани, які виникають внаслідок наявності на поверхні неспарених електронів, називаються *блукаючими зв'язками*. Це підкреслює здатність неспарених електронів утворити зв'язок з яким-небудь атомом іншої природи, що адсорбується на поверхні, або з іншим атомом цього ж елемента, якщо відсутні адсорбовані атоми.

Електронна будова поверхні кристала також суттєво відрізняється від об'ємної. Тому поверхня кристала розглядається як активна зона, атоми якої володіють більшою, ніж в об'ємі, енергією. І справді, на поверхні кристала відбувається ріст і плавлення кристала, конденсація пари та випаровування кристала, абсорбція атомів з оточуючого середовища, їхня дифузія вглиб кристала. На поверхні відбувається також хімічна взаємодія кристала з оточуючим середовищем (корозія, травлення, окислення).

Для опису багатьох поверхневих явищ велике значення має *вільна поверхнева енергія* F – енергія, необхідна для утворення одиниці площі нової поверхні. Ця важлива термодинамічна характеристика, величина якої визначає протікання багатьох процесів: утворення зародків нової фази під час фазових переходів в хімічних реакціях і рості кристалів; в явищах змочування – адгезія, флоатація, дія миючих засобів і поверхнево-активних речовин.

Краєвий кут змочування і змочуваність твердого тіла характеризуються термодинамічними рівняннями, які включають поверхневі енергії і енергію поверхні розділу твердої і рідкої фази. Так розтікання рідини на поверхні твердого тіла зумовлене зменшенням вільної енергії; воно відбувається тоді, коли величина поверхневої енергії твердого тіла перевищує суму поверхневої енергії рідини і енергії поверхні розділу між твердим тілом і рідиною.

Отже особливий стан поверхні кристала макроскопічно описують поверхневою енергією σ_y , де індекси i, j означають фази, які контактують між собою. Причому одна з фаз є кристалічна, а інша – оточуючого середовища (вакуум, рідина, газ, інша тверда фаза). Величина поверхневої енергії визначає рівноважну форму кристала.

Рівноважна форма кристала визначається мінімумом його вільної енергії F . Вільна енергія кристала складається з об'ємної та поверхневої складових:

$$F = F_v + F_s. \quad (3.1)$$

Для фіксованого об'єму кристала F_v є сталою, отже, $\min(F)$ досягається в разі мінімального значення F_s . Оскільки кристал обмежений різними гранями, то

$$F = \sum \sigma_i S_i, \quad (3.2)$$

де S_i – площа поверхні i -ої грані; σ_i – її поверхнева енергія.

На відміну від ізотропного середовища, для якого рівноважною формою є сфера, зовнішня форма кристалів – *габітус* – являє собою багатогранник. З великої кількості площин граням, які формують зовнішню форму кристалів, переважаючими є ті, які мають найменшу поверхневу енергію.

Значення поверхневої енергії можна регулювати за допомогою *поверхнево-активних речовин (ПАР)*. Такі домішки селективно адсорбуються тільки на певних гранях і тому змінюють співвідношення поверхневих енергій граней. Так, наприклад, можна керувати габітусом кристалів, які утворюються з водного розчину. Розрізняють йоногенні (що дисоціюють на йони), наприклад, мило, і нейоногенні (що не дисоціюють на йони), наприклад, спирти. Висока поверхнева активність ПАР визначається структурою полярної частини їх молекул і органічного вуглеводневого радикала. ПАР характеризуються миючими, змочувальними, емульгуючими та іншими цінними властивостями. Вони широко використовуються в гранулометрії, для подрібнення, роздрібнення та збагачення руд і

матеріалів, а також як домішки до мастил в триботехніці. Їх дія ґрунтується на адсорбції ПАР – так зване *адсорбційне зниження міцності – ефект Ребіндера*.

Молекули ПАР – це видовжений ланцюжок, що складається із багатьох атомів водню(гідрогену) та кисню (оксигену) і володіє однією дуже важливою ознакою – його кінці мають різну структуру і по-різному відносяться до "сусідства" із молекулами розчинника, наприклад, води: один кінець добре взаємодіє, з'єднуючись із молекулами води, а протилежний – інертний по відношенню до них.

Саме тому, наприклад, молекули мила, яке багате на ПАР, на поверхні води повинні розміститися так, щоб з водою дотикалися ті кінці, які добре з нею з'єднуються (рис. 3.1). Для уяви цього процесу кращим буде образ не ланцюжка, а сірника. Одним кінцем, головкою, молекули добре присднуються до води, утворюючи на її поверхні подвійний "частокіл" – плівку.

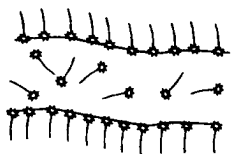


Рисунок 3.1 – Схема тришарової мильної плівки із молекулами ПАР в об'ємі і біля її поверхні

Вимірювання встановили, що адсорбція мила на поверхні води зменшує її поверхневий натяг більше, ніж удвоє: від $7,3 \cdot 10^{-2}$ – до $3,2 \cdot 10^{-2}$ Н/м. Різниця цих двох значень є мірою того, наскільки охоче формується "частокіл" із молекул мила на поверхні води, наскільки є енергетично доцільною адсорбція.

Але чому водяна плівка, поверхнева енергія якої зменшилась внаслідок адсорбування молекул мила, виявляється більш пружною і стійкою?

Тут домінуючим є формування еластичного "частоколу" впорядковано розташованих молекул, які тримають у формі плівку.

Виявляється що поверхня роздутої бульбашки не є однорідна суміш, а впорядкована тришарова структура із води і молекул ПАР (рис. 3.1). В двох зовнішніх шарах вода, насичена молекулами ПАР, а в середньому шарі – майже чиста вода з незначною кількістю розорієнтованих молекул ПАР.

В природі, побути і техніці зазвичай зустрічаються не окремі плівки, а "поліплівки" – піна, яка складається із величезної кількості плівок-бульбашок, заповнених всередині повітрям.

Адсорбція (від лат. ad – на, біля і sorbeo – поглинаю), поглинання будь-якої речовини із газоподібного середовища або

розчину поверхневим шаром рідини або твердого тіла. Адсорбція і **абсорбція** – поглинання в об'ємі тіла, об'єднуються загальним терміном **сорбція**. Явище адсорбції тісно пов'язане із особливими властивостями речовини в поверхневому шарі. Наприклад, молекули, що лежать на поверхні розділу фаз рідина - пара, втягуються усередину рідини, тому що зазнають більшого притягання з боку молекул, що знаходяться в об'ємі рідини, ніж з боку молекул пари, концентрація яких у багато разів менша від концентрації молекул рідини. Це внутрішнє притягання змушує поверхню скорочуватися і кількісно характеризується **поверхневим натягом**. З тієї ж причини молекули якої-небудь іншої речовини, які опинились поблизу поверхні, притягнуться до неї і відбудеться адсорбція. Після адсорбції внутрішнє притягання частково компенсується притяганням з боку адсорбційного шару і поверхневий натяг зменшується. Гіббс вивів формулу, що зв'язує значення адсорбції зі зміною поверхневого натягу. Ті речовини, адсорбція яких сильно зменшує поверхневий натяг, прийнято називати **поверхнево-активними**.

Речовина, на поверхні якого відбувається адсорбція, називається адсорбентом, а речовина, що поглинається з об'ємної фази - адсорбатом. У залежності від характеру взаємодії між молекулою адсорбата й адсорбентом адсорбцію прийнято розділяти на фізичну адсорбцію і хемосорбцію. Менш міцна фізична адсорбція не супроводжується істотними змінами молекул адсорбата. Вона зумовлена силами міжмолекулярної взаємодії, що зв'язують молекули в рідинах і деяких кристалах і проявляються в поведінці сильно стиснутих газів. Під час хемосорбції молекули адсорбата й адсорбенту утворюють хімічні сполуки. Часто адсорбція зумовлена і фізичними і хімічними силами, тому не існує чіткої границі між фізичною адсорбцією і хемосорбцією.

Адсорбовані молекули не тільки здійснюють рух уздовж поверхні адсорбенту, але і коливаються, то наближаючись до поверхні, то віддаляючись від неї. Чим вища температура, тим інтенсивніший коливальний рух, а отже і більша ймовірність того, що в процесі таких коливань зв'язок молекули з поверхнею буде розірваний і молекула десорбується. Завдяки цьому з ростом температури зменшується час адсорбції і рівноважна кількість адсорбованих молекул.

З ростом концентрації чи тиску адсорбата в об'ємі збільшується частота влучень молекул адсорбата на поверхню

адсорбенту; пропорційно їй зростає швидкість адсорбції і збільшується рівноважна кількість адсорбованих молекул.

Майже завжди процес адсорбції супроводжується виділенням тепла, яка називається теплотою адсорбції. Хоча теплота адсорбції не є єдиним чинником, що характеризує міцність адсорбції, однак найчастіше чим міцніша адсорбція, тим більша її теплота. Теплота хемосорбції звичайно складає кілька десятків ккал/моль, теплота фізичної адсорбції рідко перевершує 10 ккал/моль (40 кДж/моль). В міру заповнення неоднорідної поверхні теплота адсорбції звичайно зменшується. При переході в область полімолекулярної адсорбції теплота адсорбції знижується до величини, близької до теплоти конденсації адсорбата.

Адсорбція відіграє важливу роль під час теплообміну між газоподібними, рідкими і твердими тілами. Наприклад, молекули газу, адсорбуючись на гарячій поверхні, здобувають енергію, що відповідає температурі поверхні, і після десорбції віддають цю енергію іншим молекулам газу, нагріваючи його. Це не єдиний, але важливий механізм теплообміну.

Багато адсорбентів (активоване вугілля, каолін, іоніти й ін.) служать протиотрутами, поглинаючи і видаляючи з організму шкідливі речовини, що потрапили в шлунково-кишковий тракт. Адсорбція застосовується для поділу газових і рідких сумішей, для осушування й очищення газів і рідин (наприклад, очищення повітря в протигазах). Одним з найдавніших застосувань адсорбції є очищення вина. У науці і техніці має велике значення хроматографічний метод аналізу, заснований на різній здатності компонентів аналізованої суміші до адсорбції. Адсорбцію використовують також для одержання й очищення біологічно активних речовин - вітамінів, ферментів, гормонів, антибіотиків і ін.

Під час фарбування тканин, у поліграфічній промисловості мають справу з адсорбцією молекул барвників. У виробництві полімерів наповнювачами служать адсорбенти. У вакуумній техніці адсорбція на стінках апаратури сповільнює швидкість відпомповування і погіршує вакуум, однак, з іншого боку, дія різних сорбційних насосів основана на явищі адсорбції. У радіоелектронній промисловості адсорбція використовується для стабілізації електричних властивостей напівпровідникових приладів. Взагалі у всіх явищах і процесах, де істотні поверхневі властивості, адсорбція відіграє важливу роль.

3.7 Нові матеріали та їх властивості

3.7.1 Рідкі кристали

Рідкий кристал — це специфічний агрегатний стан речовини, у якому вона виявляє одночасно властивості кристала і рідини. Відразу треба обмовитися, що далеко не всі речовини можуть знаходитися в рідкокристалічному стані. Більшість речовин може знаходитися тільки в трьох, усім добре відомих агрегатних станах: твердому чи кристалічному, рідкому і газоподібному. Виявляється, деякі органічні речовини, що мають складні молекули, крім трьох названих станів, можуть утворювати ще й, так званий, *четвертий агрегатний стан — рідкокристалічний*. Цей стан утворюється після плавлення кристалів деяких речовин. Новоутворена рідкокристалічна фаза відрізняється від звичайних рідин. Ця фаза існує в певному температурному інтервалі — від температури плавлення кристала до деякої більш високої температури, за якої рідкий кристал переходить у звичайну рідину.

Чим же рідкий кристал відрізняється від рідини і звичайного кристала і чим схожий на них? Подібно звичайній рідині, рідкий кристал має плинність і приймає форму посудини, в яку він поміщений. Цим він відрізняється від відомих усім кристалів. Однак, незважаючи на цю властивість, що поєднує його з рідиною, він має властивість, характерну для кристалів. Це — упорядкування в просторі молекул, що утворюють кристал. Правда, це упорядкування не таке повне, як у звичайних кристалах, але воно істотно впливає на властивості рідких кристалів, чим і відрізняє їх від звичайних рідин. Неповне просторове упорядкування молекул, що утворюють рідкий кристал, виявляється в тім, що в рідких кристалах немає повного порядку в просторовому розташуванні центрів ваги молекул, хоча частковий порядок може бути. Це означає, що в них немає твердої кристалічної ґратки. Тому рідкі кристали, подібно до звичайних рідин, мають властивість плинності.

Обов'язковою властивістю рідких кристалів, що зближають їх зі звичайними кристалами, є наявність порядку в просторовій орієнтації молекул. Такий порядок в орієнтації може виявлятися, наприклад, у тім, що всі довгі осі молекул у рідкокристалічному зразку орієнтовані однаково. Ці молекули повинні мати витягнуту форму. Крім найпростішого названого упорядкування осей молекул, у рідкому кристалі може здійснюватися більш складний орієнтаційний порядок молекул.

У залежності від виду упорядкування осей молекул рідкі кристали розділяються на *три різновиди: нематичні* (молекули у вигляді ниток, від грецького “немо” – нитка), *сметичні* (структура – як стопка моношарів, від грецького “смеґма” – мило) і *холестеричні* (молекули у вигляді коротких спіральних ланцюжків, як у холестерину).

Існування рідких кристалів було встановлено дуже давно, більше сторіччя тому назад, а саме в 1888 році.

Першим, хто знайшов рідкі кристали, був австрійський учений-ботанік Рейнітцер. Досліджуючи нову синтезовану ним речовину холестерилбензоат, він знайшов, що за температури 145° С кристали цієї речовини плавляться, утворюючи мутну рідину, яка сильно розсіює світло. Продовжуючи нагрівання, він побачив, що по досягненні температури 179°С рідина просвітлюється, тобто починає поводитися в оптичному відношенні, як звичайна рідина, наприклад вода.

Однак більш детальні дослідження, до яких Рейнітцер залучив відомого німецького фізика Лемана, показали, що мутна фаза не є двофазною системою, тобто не містить у звичайній рідині кристалічних включень, а є новим фазовим станом речовини. Цьому фазовому стану Леман дав назву «рідкий кристал».

Уже в перші роки були з'ясовані багато інших дивних властивостей рідких кристалів. Так, деякі види рідких кристалів мали незвичайно високу оптичну активність, – тобто здатність деяких речовин обертати площину поляризації світла, що проходить через них. Це означає, що лінійно поляризоване світло, поширюючись в таких середовищах, змінює орієнтацію площини поляризації. Причому кут повороту площини поляризації прямо пропорційний шляху, пройденому світлом.

Було дивним не тільки те, що величина обертальної здатності q для рідких кристалів могла в сотні і тисячі разів перевершувати цю величину для найбільше оптично активних кристалів, таких, як, наприклад, кварц, але і те, що залежність обертання площини поляризації від довжини хвилі світла в рідких кристалах була зовсім незвичайною.

У випадку оптично активних рідких кристалів така класифікація стикалася з труднощами. Справа в тім, що напрямок (знак) обертання в рідких кристалах залежав від довжини світлової хвилі. Для коротких довжин хвиль напрямок обертання, наприклад, міг бути

позитивний, а для більш довгохвильового світла - негативний. А могло бути і навпаки. Однак характерним для усіх випадків була зміна знака обертання площини поляризації в залежності від довжини хвилі світла, чи, як говорять, інверсія знака оптичної активності. Таке поведіння обертання площини поляризації зовсім не укладалося в рамки уявлень, що існували, про оптичну активність.

Дивними були також і інші властивості, такі, як сильна температурна залежність названих характеристик, їхня дуже висока чутливість до зовнішніх магнітних і електричних полів і т.д. Так, одні рідкі кристали мали дуже велику в'язкість, в інших в'язкість була невелика. Одні рідкі кристали виявляли зі зміною температури різку зміну забарвлення, так що їхній колір пробігав всі тони веселки, інші рідкі кристали такої різкої зміни забарвлення не виявляли.

Німецький хімік Д. Форлендер, що на початку двадцятого століття в університетському місті Галлі спільно зі своїми учнями, вивчаючи хімію рідких кристалів, намагався відповісти на запитання, якими властивостями повинні володіти молекули речовини, щоб вони утворили рідкокристалічну фазу. Форлендер знайшов велику кількість нових сполук, що володіли рідкокристалічною фазою, і уважно досліджував властивості молекул відповідних сполук, зокрема структурні. У результаті його робіт стало ясно, що рідкі кристали утворюють речовини, молекули яких мають подовжену форму.

Тобто *рідкими кристалами* називаються рідини, що складаються

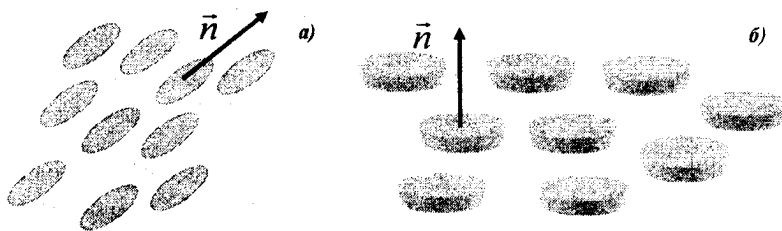


Рисунок 3.2 – Просторова орієнтація молекул-стержнів
а) та молекул-дисків б) в рідких кристалах

із молекул видовженої анізотропної форми, які зберігають певний порядок в своєму розташуванні одна з одною. Тому вони мають текучість, як звичайні рідини, і в той же час їх оптичні та деякі інші властивості подібні до властивостей твердих кристалів.

У молекул рідких кристалів можна чітко виділити характерні осі: атоми в таких молекулах розташовуються довкола певної лінії (молекули-стержні) або лежать у певній площині (молекули-диски) (рис. 3.2). В рідкому кристалі є особливий напрямок $\vec{n}$, як і в твердому кристалі, вздовж якого орієнтовані осі молекул. При цьому рідкий кристал може бути дійсно рідким, як вода, тобто центри мас молекул не утворюють правильну (кристалічну) ґратку, а розташовуються хаотично в просторі і можуть в ньому вільно переміщуватись.

В двадцяті роки минулого століття французький вчений Ж.Фрідель запропонував розділити всі рідкі кристали на дві великі групи. Одну групу рідких кристалів Фрідель назвав *нематичними*, іншу *сметичними*. Він же запропонував загальний термін для рідких кристалів — «мезоморфна фаза». Цей термін походить від грецького слова «мезос» (проміжний), а вводячи його, Фрідель хотів підкреслити, що рідкі кристали займають проміжне положення між справжніми кристалами і рідинами як за температурою існування, так і за своїми фізичними властивостями. Нематичні рідкі кристали в класифікації Фріделя включали вже згадані вище холестеричні рідкі кристали як підклас.

Нематики. Почнемо опис структури рідких кристалів на прикладі найбільш простого і добре вивченого їхнього різновиду — нематичних рідких кристалів, чи, як ще прийнято говорити, нематиків. Коли сполука володіє однією рідкокристалічною фазою, то процес плавлення кристала йде в дві стадії. Якщо підвищувати температуру, то кристал спочатку зазнає «першого плавлення», переходячи в мутний розплав. Потім відбувається «просвітління» розплаву за цілком визначеної температури. «Прояснений розплав» має усі властивості рідин. Мутний розплав якраз і є рідкокристалічною фазою, що за своїми властивостями істотно відрізняється від рідин, хоча має найбільш характерну властивість рідини — плинність. Найбільш різка відмінність рідкокристалічної фази від рідини виявляється в оптичних властивостях. Рідкий кристал, володіючи плинністю рідини, виявляє оптичні властивості усім нам знайомих звичайних кристалів.

Щоб схематично уявити собі структуру нематика, зручно його молекули представити у виді паличок, адже в молекул багатьох органічних речовин з порівняно великою молекулярною вагою довжини в 2—3 рази більші за поперечник. Тобто моделлю структур

є «рідина однаково орієнтованих паличок». Це означає, що центри ваги паличок розташовані і рухаються хаотично, як у рідині, а їх орієнтація при цьому залишається у всіх паличок однаковою і незмінною (див. мал. 25).

Для характеристики орієнтаційного порядку вводиться вектор одичної довжини, названий *директором*, напрямком якого збігається з напрямком молекул-паличок. Таким чином, директор задає виділений, переважаючий напрямок орієнтації молекул у холестерині. Крім того, вводиться ще одна величина, *параметр порядку*, що характеризує, наскільки великий ступінь орієнтаційного упорядкування молекул, чи, що те ж саме, наскільки мала розвпорядкованість орієнтацій молекул.

Властивості рідких кристалів

Гідродинаміка рідких кристалів виявилась значно складнішою і цікавішою, ніж звичайних рідин.

Справа в тім, що плин рідини викликає переорієнтацію довгих осей молекул, тобто переорієнтацію його директора, а з іншого боку, до того, що характеристики плину виявляються різними для різної орієнтації директора стосовно напрямку швидкості плину рідини. Так якщо за допомогою магнітного поля здійснювалася орієнтація директора поперек осі капіляра, то в'язкість виявилась майже в два рази більшою, ніж за відсутності магнітного поля. Досліди показали, що рідкий кристал описується вісьмома коефіцієнтами в'язкості, що пов'язане з виникненням дефектів в орієнтації директора.

Дефектами називають точки чи лінії в нематичі, на яких орієнтація директора не визначена. Поводження плинів за наявності таких дефектів особливо складне, і, зокрема, явище залежності в'язкості нематика від швидкості плину зв'язують саме з виникненням під час зростання швидкості саме таких дефектів.

Електричні властивості. Забігаючи вперед, скажемо, що більшість застосувань рідких кристалів пов'язано з керуванням їхніми властивостями за допомогою різних електричних впливів. Піддатливість і «м'якість» рідких кристалів стосовно зовнішніх впливів роблять їх винятково перспективними матеріалами для застосування в пристроях мікроелектроніки, для яких характерні невеликі електричні напруга, малі споживані потужності і малі габарити.

Тут винятково важливим є не абсолютне значення провідності, а те, що провідність у напрямку вздовж директора значно відрізняється від провідності впоперек директора.

Іншою важливою обставиною є те, що провідність у рідких кристалах носить іонний характер. Це означає, що носіями електричного струму в рідких кристалах є не електрони, як у металах, а набагато більш масивні частки. Це позитивно і негативно заряджені фрагменти молекул (чи самі молекули), що віддали чи захопили надлишковий електрон. З цієї причини електропровідність рідких кристалів сильно залежить від кількості і хімічної природи домішок, що містяться в них. Зокрема, електропровідність нематика можна цілеспрямовано змінювати, додаючи в нього контрольовану кількість іонних добавок, у якості яких можуть виступати деякі солі.

Флексоелектричний ефект.

Передбачений теоретично Р.Мейером і пізніше виявлений експериментально флексоелектричний ефект можна вважати рідкокристалічним аналогом п'єзоефекту. Його суть полягає в тому, що шляхом деформації рідкого кристалу в ньому можна індукувати електричне поле і макроскопічний дипольний момент (прямий ефект) і, навпаки, прикладаючи до зразка зовнішнє електричне поле, можна викликати деформацію орієнтації директора в рідкому кристалі (обернений ефект).

Р.Мейер припустив, що молекули рідкого кристалу мають грушоподібну чи банановидну форму. Далі він припустив, що відхилення форми молекули від найпростішої, що розглядалася раніше, супроводжується виникненням у неї електричного дипольного моменту.

Виникнення дипольного моменту в молекули несиметричної форми — типове явище і зв'язане воно з тим, що розташування «центра ваги» негативного електричного заряду електронів у молекулі може бути трохи зміщене відносно «центра ваги» позитивних зарядів атомних ядер молекули. Це відносний зсув негативних і позитивних зарядів відносно один одного і приводить до виникнення електричного дипольного моменту молекули. При цьому в цілому молекула залишається нейтральною, тому що величина негативного заряду електронів у точності дорівнює позитивному заряду ядер. Величина дипольного моменту дорівнює добутку заряду одного зі знаків на величину їхнього відносного зсуву. Спрямовано дипольний момент уздовж напрямку зсуву від негативного заряду до

позитивного. Для грушоподібної молекули напрямок дипольного моменту згідно понять симетрії повинен збігатися з віссю обертання, для банановидної молекули — спрямований поперек довгої осі.

В неспотвореному зразку дипольний момент будь-якого макроскопічного обсягу рідкого кристала дорівнює нулю, тому що він дорівнює сумі дипольних моментів окремих молекул. Але варто шляхом зовнішнього впливу, наприклад механічного, спотворити, скажемо, зігнути його, як молекули почнуть вибудовуватися, і розподіл напрямків дипольних моментів окремих молекул уздовж директора для грушоподібних молекул і поперек директора для банановидних буде нерівномірним. Це означає, що виникає переважний напрямок орієнтації дипольних моментів окремих молекул і, як наслідок, з'являється макроскопічний дипольний момент в обсязі рідкого кристалу. Причиною такого вибудовування є фактори, що забезпечують щільніше упакування молекул, якому саме і відповідає таке вибудовування молекул, для якого їхні дипольні моменти «дивляться» переважно в одну сторону.

Таким чином, наявність чи відсутність флексоелектричного ефекту несе інформацію про форму молекул і їх дипольний момент.

Зверніть увагу, що для грушоподібних і банановидних молекул для спостереження виникнення електричного поля в шарі треба викликати в ньому різні деформації. Грушоподібні молекули дають ефект при поперечному вигині, а банановидні — при поздовжньому вигині рідкого кристала.

Застосування рідких кристалів.

Союз мікроелектроніки і рідких кристалів виявився надзвичайно ефективним не тільки в готовому виробі, але і на стадії виготовлення інтегральних схем. Як відомо, одним з етапів виробництва мікросхем є фотолітографія — нанесення на поверхню напівпровідникового матеріалу спеціальних масок, а потім втручання за допомогою фотографічної техніки так званих літографічних вікон. Ці вікна в результаті подальшого процесу виробництва перетворюються в елементи мікроелектронної схеми. Від того, наскільки малі розміри відповідних вікон, залежить число елементів схеми, що можуть бути розміщені на одиниці площі напівпровідника, а від точності і якості втручання вікон залежить якість мікросхеми. Контроль якості готових мікросхем можна здійснювати за допомогою холестеричних рідких кристалів, що візуалізують поле температур на працюючій схемі і дозволяють виділити ділянки схеми з аномальним

тепловиділенням. Не менш корисним виявилось застосування рідких кристалів (тепер вже нематичних) на стадії контролю якості літографічних робіт. Для цього на напівпровідникову пластину з протравленими літографічними вікнами наноситься орієнтований шар нематика, а потім до неї прикладається електрична напруга. У результаті в поляризованому світлі картина витравлених вікон чітко візуалізується. Більш того, цей метод дозволяє виявити дуже малі за розмірами неточності і дефекти літографічних робіт, довжина яких всього 0,01 мкм.

Рідкі кристали сьогодні і завтра. Багато оптичних ефектів у рідких кристалах вже освоєні технікою і використовуються у виробках масового виробництва. Наприклад, усім відомі годинники з індикатором на рідких кристалах, але не усе ще знають, що ті ж рідкі кристали використовуються для виробництва наручних годинників, у які вбудований калькулятор. Отут уже навіть трудно сказати, як назвати такий пристрій, чи то годинник, чи то комп'ютер. Перспективи ж майбутніх масових і ефективних застосувань рідких кристалів ще більш дивні.

Керовані оптичні транспаранти. Для створення рідкокристалічних екранів, відображення інформації, зокрема рідкокристалічних екранів телевізорів використовують сендвічеві структури, у які поруч із шаром рідкого кристалу входить шар фотонапівпровідника. Причому запис зображення в рідкому кристалі, що здійснюється за допомогою фотонапівпровідника, виробляється променем світла.

Суть фізичних явищ, принцип запису зображення дуже простий. Під час підсвічування фотонапівпровідника його провідність різко зростає, відбувається перерозподіл електричних напруг — тепер практично вся напруга падає на рідкокристалічному шарі, і його оптичні характеристики змінюються відповідно до величини поданої напруги. У такий спосіб змінюються оптичні характеристики рідкокристалічного шару в результаті дії світла. Ясно, що при цьому в принципі може бути використаний будь-який електрооптичний ефект з описаних вище. Практично вибір електрооптичного ефекту в такому сендвічевому пристрої, названому *електрооптичним транспарантом*, визначається поряд із необхідними оптичними характеристиками ще і чисто технологічними причинами.

Важливо, що в такому транспаранті зміна оптичних характеристик рідкокристалічного шару відбувається локально — у

точці засвічування фотонапівпровідника. Тому такі транспаранти мають дуже високу роздільну здатність.

Керовані оптичні транспаранти можуть бути використані не тільки як елементи проєкційного пристрою, але і виконувати значне число функцій, зв'язаних з перетворенням, збереженням і обробкою оптичних сигналів. У зв'язку з тенденціями розвитку методів передачі й обробки інформації з використанням оптичних каналів зв'язку, що дозволяють збільшити швидкодію пристроїв і обсяг переданої інформації, керовані оптичні транспаранти на рідких кристалах становлять значний інтерес. У цьому випадку їх ще прийнято називати *просторово-часовими модуляторами світла* (ПЧМС), чи *світловими клапанами*.

Насамперед відзначимо високу чутливість модуляторів світла до керуючого світловому потоку і досягнуту високу просторову роздільну здатність сигналу — близько 300 ліній на 1 мм. Спектральний діапазон роботи модуляторів, виконаних на різних напівпровідникових матеріалах, перекриває довжини хвиль від ультрафіолетового до ближнього інфрачервоного випромінювання. Функціональні можливості оптичних модуляторів дають підставу використовувати їх в численних задачах обробки оптичної інформації, таких як розпізнавання образів, придушення перешкод, спектральний і кореляційний аналіз, інтерферометрія, у тому числі запис голограм у реальному масштабі часу, і т.д.

Оптичний мікрофон. У системах оптичної обробки інформації і зв'язку виникає необхідність перетворювати не тільки світлові сигнали у світлові, але й інші найрізноманітніші впливи у світлові сигнали. Такими впливами можуть бути: тиск, звук, температура, деформація і т.д. І от для перетворення цих впливів в оптичний сигнал рідкокристалічні пристрої виявляються знов-таки дуже зручними і перспективними елементами оптичних систем. Інше достоїнство рідкокристалічних елементів у тім, що вони легко сумісні з вузлами волоконно-оптичних пристроїв.

Принципова схема пристрою для безпосереднього перетворення акустичного сигналу в оптичний (оптичного мікрофона) дуже проста. Його активний елемент являє собою орієнтований шар нематика. Звукові коливання створюють періодичні в часі деформації шару, що викликають також переорієнтації молекул і модуляцію поляризації (а, значить і інтенсивності) минаючого поляризованого світлового потоку.

Ще одна перспективна сучасна галузь застосування рідких кристалів – це створення системи стереотелебачення; керовані рідкокристалічні фільтри, насамперед діафрагми, фільтри – ослаблювачі світлового потоку, нарешті, переривачі світлового потоку в кінознімальній камері, синхронізовані з переміщенням фотоплівки, що забезпечить покадрове її експонування.

3.7.2 Композиційні та армовані матеріали

Композиційні матеріали (від лат. compositio – поєднання) – матеріали, утворені об'ємним поєднанням хімічно різнорідних компонентів з чіткою межею розділу між ними. Для них характерним є те, що вони можуть мати такі властивості, якими не володіють їх компоненти. В композиційних матеріалах поєднуються кращі властивості різних складових фаз – міцність, пластичність, зносостійкість, мала густина і т.п. Зазвичай ці матеріали складаються із пластичної основи (матриці), яка служить зв'язуючим матеріалом, і включень різних спеціальних компонентів у вигляді порошоків, волокон, тонкої стружки і частинок іншої форми, доступних для змішування і наступного формування. Включення забезпечують міцність і жорсткість композицій, а зв'язуючий матеріал – адгезійний зв'язок між складовими матеріала, передачу навантаження на частинки наповнювача, а також міцність і пластичність матеріалу як як єдиного цілого під час дії механічних та інших навантажень.

Основні види неорганічних композиційних матеріалів: *метали, зміцнені волокнами; дисперснозміцнені матеріали; спечені антифрикційні, фрикційні і електроконтактні матеріали; кераміко-металічні матеріали.* До композиційних матеріалів відносяться також *склометалічні і фрикційні матеріали; ущільнені матеріали; конструкційні матеріали, виготовлені методами порошкової металургії.*

Армовані матеріали – матеріали, підсилені (армовані) іншими, зазвичай більш міцними матеріалами або виробами із них. Одним із перших армованих матеріалів був залізобетон. Армування матеріалів застосовують для збільшення їх *міцності, жаростійкості, ударної в'язкості, циклічної міцності, жорсткості, довговічності.* Армування дозволяє цілеспрямовано змінювати властивості матеріалів, пов'язані із міцністю, але і *коефіцієнт термічного розширення, теплопровідність, теплоємність, зносостійкість.*

Найбільш широко застосовують армовані матеріали на основі керамічних матеріалів, металів і скла.

Із металічних армованих матеріалів виготовляють різні посудини, компресійні і вентиляційні лопатки, панелі, кільця, труби, силові оболонки, протипожежні і непробивні перегородки і т.п. В процесі виготовлення скляних армованих матеріалів листове скло армують металевою сіткою.

Для виготовлення нових матеріалів велику роль відіграє явище *адгезії* – щеплення і зв'язок між поверхнями двох різнорідних по складу (твердих або рідких) тіл (або фаз), які контактують між собою. Адгезія зумовлена міжатомними силами притягання і проявляється в опорі розділенню або відривання контактуючих тіл. Якщо тіла за хімічним складом однорідні, то явище називається *когезією*.

Явище адгезії має велике значення в багатьох галузях техніки і технології, перш за все для *пайки* матеріалів, їх *зварювання*, *лудіння*, *склеювання*, *нанесення покриття (емалювання)*. З іншого боку, в машинах і механізмах адгезія може привести до підвищеного зношення деталей, що труться. Це усувають змащуванням.

3.7.3 Уявлення про старіння та довговічність матеріалів

Старіння матеріалів – зміна фізико-хімічних і механічних властивостей і структури матеріалів в результаті експлуатації або довготривалого зберігання. Відбувається в матеріалах з підвищеним рівнем внутрішньої енергії. Такі матеріали перебувають в нестійкому (метастабільному) стані і прагнуть (намагаються) самодовільно перейти в більш стійкий (стабільний) стан. В металічних і багатьох неметалічних матеріалах старіння пов'язане з розпадом пересиченого твердого розчину, що зумовлено обмеженою розчинністю компонентів в основному елементі твердого розчину, яка зменшується з пониженням температури.

Основними видами розпаду пересичених твердих розчинів є: загальний (гомогенний), локалізований (гетерогенний), неперервний і переривистий. Загальний і локалізований розпади характеризують стан мікроструктури, а неперервний і переривистий – вид залежності періоду кристалічної ґратки від тривалості протікання процесу. Загальний розпад розвивається одночасно в усьому об'ємі матеріалу внаслідок міжатомної взаємодії; при цьому період ґратки висхідного твердого розчину або залишається практично незмінним, або ж змінюється плавно на протязі всього часу старіння. Локалізований

розпад розвивається на недосконалостях кристалічної будови: на границях зерен, виділення на площинах ковзання, на дислокаціях...

Основними параметрами, що визначають механізм і швидкість старіння є температура і концентрація твердого розчину. Однак напівпровідникові матеріали старіють і за досить низької концентрації домішкових атомів. Старіння таких матеріалів часто служить причиною деградації, дрейфа основних параметрів напівпровідникових приладів. Так старінням, зокрема, зумовлені: зростання зворотного струму діодів, некерованих зворотних струмів колекторного і емітерного переходів транзисторів, погіршення характеристик переключення...

В багатьох матеріалах старіння протікає одночасно по кількох механізмах, один з яких може домінувати над іншими. Додаткове легування, попередня деформація, тиск, різні види опромінювання (нуклонне, акустичне, електромагнітне і ін.) певним чином впливають на швидкість і механізми старіння, підвищують *довговічність* приладів та матеріалів. Таке *попереднє зістарення* матеріалів застосовують, наприклад, для забезпечення стабільності властивостей і розмірів виробів в процесі експлуатації. Такій обробці часто піддають вимірювальні інструменти і деталі для прецизійних станків.

Контрольні запитання:

1. Що таке анізотропія?
2. Що таке близький і далекий порядок?
3. Що є причиною розширення тіл і рідин з підвищенням температури?
4. Чому властивості поверхні кристалу відрізняються від властивостей його об'єму?
5. Що таке поверхнево-активні речовини?
6. Чим відрізняється адсорбція від абсорбції?
7. Які є види рідких кристалів?
8. Чим вигідні композиційні матеріали?

Тест для контролю засвоєння теоретичного матеріалу:

1. Перехід речовини в агрегатний стан з більш високою температурою супроводжується...

Варіанти відповіді: А – відведенням певної кількості теплоти; В – зменшенням її внутрішньої енергії; С – збільшенням її маси; D – підведенням певної кількості теплоти (енергії).

2. Переохолоджена рідина – це рідина...

Варіанти відповіді: **A** – з температурою нижчою, ніж температура оточуючого середовища; **B** – охолоджена до температури нижчої, ніж температура кристалізації даної речовини; **C** – з температурою нижче $0\text{ }^{\circ}\text{C}$; **D** – з температурою нижче температури рідкого азоту – 77 K .

3. Під час зниження температури повітря і за сталого вмісту водяної пари відносна вологість

Варіанти відповіді: **A** – залишається незмінною; **B** – зменшується; **C** – зростає; **D** – серед вищенаведених відповідей немає правильної.

4. Висота h підняття чи опускання рідини в капілярних трубках залежить від...

Варіанти відповіді: **A** – тільки від радіуса каналу в трубці R ; **B** – радіуса каналу в трубці R , поверхневого натягу σ і густини рідини ρ ; **C** – тільки від поверхневого натягу σ рідини; **D** – густини рідини ρ і її поверхневого натягу σ .

5. Наявність близького порядку як у рідин, так і в твердих тілах визначається...

Варіанти відповіді: **A** – структурою молекул та направленістю хімічного зв'язку; **B** – радіусом молекулярної дії; **C** – в кристалах – постійною ґратки, а в рідинах – мінімальною відстанню між молекулами; **D** – наявністю далекого порядку в розташуванні молекул.

6. З ростом температури твердого тіла його лінійні розміри, площа та об'єм будуть...

Варіанти відповіді: **A** – зростати лінійно; **B** – зростати: лінійні розміри – лінійно, площа – квадратично, а об'єм – в кубі; **C** – залишатись незмінними, оскільки кількість молекул не змінюється; **D** – серед вищенаведених відповідей немає правильної.

7. Полімери – це сполуки ...

Варіанти відповіді: **A** – основу структури яких складає трьохвірна сітка, побудована із тетраедрів SiO_2 ; **B** – із молекул строго сферичної конфігурації; **C** – які складаються з полікристалів, тобто великої кількості кристаликів; **D** – з високою молекулярною масою, молекули яких складаються з великої кількості ланок одного або декількох типів, що повторюються.

8. Блукаючими зв'язками називаються...

Варіанти відповіді: **A** – поверхневі стани, які виникають внаслідок наявності на поверхні неспарених електронів; **B** – незаповнений стан домішки в кристалі з більшою валентністю; **C** – незаповнений стан домішки в кристалі з меншою валентністю; **D** – електрони, які відірвались від атома у вузлі кристалічної ґратки і мігрують по кристалу.

9. Явище адгезії – ...

Варіанти відповіді: **A** – незмочування поверхні тіла іншою речовиною; **B** – щеплення і зв'язок між поверхнями двох різнорідних за складом (твердих або рідких) тіл (або фаз), які контактують між собою; **C** – заліковування дефектів за допомогою механічних та температурних впливів; **D** – незмішування двох різних речовин.

Розділ 4. Електронна будова твердих тіл. Зонна теорія

4.1 Квантово-механічний опис твердих тіл

Основні успіхи квантової механіки пов'язані з вивченням систем взаємодіючих мікрочасток (електронів, ядер, атомів, молекул), з яких складається речовина. Застосуємо квантову механіку для опису поведінки електронів в твердих кристалічних тілах, розглядаючи кристал як систему мікрочасток.

У загальному випадку це завдання вимагає розв'язання рівняння Шредингера для системи частинок (електронів і ядер), що утворюють кристал. У цьому рівнянні необхідно врахувати кінетичну енергію всіх електронів і ядер, потенційну енергію взаємодії електронів між собою, ядер між собою, електронів з ядрами. Зрозуміло, що в загальному вигляді розв'язання такого рівняння неможливе, оскільки воно містить близько 10^{22} змінних. Тому завдання, пов'язані з поведінкою електронів в кристалі, розв'язуються за умови деяких допущень (наближень), справедливості яких визначається конкретними властивостями кристала. Розглянемо основні з цих допущень.

Зонна теорія базується на таких основних припущеннях, які складають в своїй сукупності так зване „зонне наближення”:

- ♦ під час руху електронів *атомні ядра* розглядаються як *нерухомі джерела поля*, що діє на електрони;

- ♦ *розташування ядер* в просторі вважається *точно періодичним*: вони знаходяться у вузлах кристалічної ґратки;

- ♦ *взаємодія електронів* один з одним замінюється деяким *ефективним зовнішнім полем*. Тобто система незалежних електронів, які рухаються в деякому заданому полі – полі атомних ядер і ефективному полі взаємодіючих між собою електронів.

Адіабатичне наближення. У цьому наближенні передбачається, що електрони рухаються в полі **нерухомих** ядер. Під ядрами тут мають на увазі власне ядра атомів зі всіма електронам, виключаючи валентні. Правомірність цього допущення визначається тим, що швидкості електронів приблизно на два порядки вищі, ніж швидкості ядер, тому для будь-якої, навіть нерівноважної конфігурації ядер завжди встигатиме встановлюватися відповідна їй електронна рівновага. У цьому уявленні виключається обмін енергією між електронною і ядерною системами, тому це наближення називається *адіабатичним*. Природно, що в адіабатичному наближенні не можна

розглядати такі явища, як дифузія, іонна провідність і ін., пов'язані з рухом атомів або іонів.

Наближення слабого зв'язку. У цьому наближенні електрони в кристалі розглядають як майже вільні частинки, на рух яких надає слабе обурення поле кристалічної решітки. Дане допущення застосовують, коли потенційна енергія взаємодії електрона з ґратками багато менша за його кінетичну енергію. Такий підхід, який іноді називають "*наближенням майже вільних електронів*", дозволяє одержати рішення деяких задач, пов'язаних з поведінкою валентних електронів в металах.

У напівпровідниках більш прийнятним для аналізу їх фізичних властивостей є *наближення сильного зв'язку*. У цьому наближенні стан електрона в кристалі мало відрізняється від його стану в ізольованому атомі. Наближення сильного зв'язку застосовують, коли потенційна енергія електрона значно більша його кінетичної енергії.

Характерним для обох наближень слабого і сильного зв'язку є те, що обидва вони приводять до фундаментальної властивості енергетичного розподілу електронів в кристалі - виникненню дозволених і заборонених енергетичних зон.

Одноелектронне наближення. У цьому наближенні замість взаємодії даного електрона з рештою електронів і ядер окремо розглядають його рух в деякому результуючому усередненому полі решітки електронів і ядер. Таке поле називають *самоузгодженням*. У одноелектронному наближенні, таким чином, завдання зводиться до незалежного опису кожного електрона в середньому зовнішньому полі з потенційною енергією $U(r)$. Вид функції $U(r)$ визначається властивостями симетрії кристала. Основна властивість самоузгодженого поля полягає в тому, що воно має той же період, що і поле ядер.

Таким чином, адіабатичне і одноелектронне наближення приводить до завдання руху електрона в деякому періодичному потенціальному полі, що має період, рівний постійній ґратці кристала. Рівняння Шредінґера в цьому випадку матиме вигляд

$$\Delta\psi(\mathbf{r}) + \frac{2m_e}{\hbar^2} [E - U(\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (4,1)$$

Тут $\psi(\mathbf{r})$ - хвильова функція електрона, Δ – оператор Лапласа, m_e - маса електрона, E - енергія електрона в кристалі.

4.2 Хвильова функція електрона в періодичному полі

В рамках зонного наближення квантово-механічна задача про систему електронів в твердому тілі зводиться до задачі про один електрон, що рухається в заданому зовнішньому полі.

Потенціальна енергія електрона як функція радіус-вектора даної точки простору $U(\mathbf{r})$ повинна бути інваріантна відносно зсуву на вектор ґратки $\mathbf{a}_n$, оскільки електрон рухається в періодичному полі:

$$U(\bar{\mathbf{r}}) = U(\bar{\mathbf{r}} + \bar{\mathbf{a}}_n). \quad (4,2)$$

Тоді в стаціонарному рівнянні Шредінґера, яке має вигляд (4,1), проведемо заміну аргументу

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}' + \mathbf{a}_n. \quad (4,3)$$

Тоді (4,1) прийме вигляд:

$$\Delta\psi(\bar{\mathbf{r}} + \bar{\mathbf{a}}_n) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(\bar{\mathbf{r}} + \bar{\mathbf{a}}_n)] \psi(\bar{\mathbf{r}} + \bar{\mathbf{a}}_n) = 0. \quad (4,4)$$

Порівнюючи (4,4) і (4,1), бачимо, що функції $\psi(\bar{\mathbf{r}})$ і $\psi(\bar{\mathbf{r}} + \bar{\mathbf{a}}_n)$ задовольняють одному і тому ж рівнянню Шредінґера з одним значенням E .

Тобто функції $\psi(\bar{\mathbf{r}})$ і $\psi(\bar{\mathbf{r}} + \bar{\mathbf{a}}_n)$ можуть відрізнитись тільки постійним множником:

$$\psi(\bar{\mathbf{r}} + \bar{\mathbf{a}}_n) = C_n \cdot \psi(\bar{\mathbf{r}}). \quad (4,5)$$

Оскільки вони обидві повинні бути нормовані, то абсолютне значення C_n повинно дорівнювати 1, тобто $|C_n| = 1$.

Тому

$$|\psi(\bar{\mathbf{r}} + \bar{\mathbf{a}}_n)|^2 = |\psi(\bar{\mathbf{r}})|^2. \quad (4,6)$$

Це означає, електрон з однаковою ймовірністю може знаходитись в елементі об'єму як біля точки $\mathbf{r}$, так і біля еквівалентної їй точки $\mathbf{r}' + \mathbf{a}_n$.

Тобто середній *розподіл електронів в ґратці володіє просторовою періодичністю*.

Якщо ж даному власному значенню E належить кілька хвильових функцій, тобто воно є виродженим, то

$$C_n = e^{i\mathbf{k}\bar{\mathbf{a}}_n}, \quad (4,7)$$

де $\mathbf{k}$ — деякий вектор. Враховуючи (4,6), вигляд хвильової функції буде:

$$\psi(\bar{\mathbf{r}}) = e^{i\mathbf{k}\bar{\mathbf{r}}} U_k(\bar{\mathbf{r}}), \quad (4,8)$$

де (4,8) називають *функцією Блоха*, а

$$U_k(\vec{r}) = U_k(\vec{r} + \vec{a}_n). \quad (4,9)$$

Рівності (4,8) і (4,9) складають зміст **теорему Блоха**:

хвильова функція електрона, що рухається в періодичному полі, являє собою модульовану плоску хвилю.

Іншими словами, це є добуток експоненційної функції на функцію, періодичну з періодом ґратки.

Функції виду (4,8) називають функціями Блоха, а вектор $\mathbf{k}$ називають **квазіхвильовим**. Його компоненти мають одиниці вимірювання см^{-1} . Звичайно $\mathbf{k}$ пишуть у вигляді

$$\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar}, \quad (4,10)$$

де $\mathbf{p}$ – вектор, який має розмірність імпульсу. Його називають **квазіімпульсом**.

Тобто кінцевий вигляд хвильової функції

$$\psi(\vec{r}) = e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} U_p(\vec{r}). \quad (4,11)$$

Компоненти k_x , k_y , k_z вектора $\mathbf{k}$ є квантовими числами, що характеризують трансляційну симетрію періодичного потенціалу:

$$k_x = n_1 \frac{2\pi}{a_1}; \quad k_x = n_2 \frac{2\pi}{a_2}; \quad k_x = n_3 \frac{2\pi}{a_3}. \quad (4,12)$$

Зоммерфельд в **моделі вільних електронів** взяв до уваги, що в кристалі їх енергія квантується і має вигляд:

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{a_1^2} + \frac{n_2^2}{a_2^2} + \frac{n_3^2}{a_3^2} \right). \quad (4,13)$$

Оскільки електрони є фермі-частинками, тобто мають внутрішній момент кількості руху – спін, то вони підлягають статистиці Фермі-Дірака, а не статистиці Максвелла-Больцмана, як це вважали П.Друде і Х.Лоренц:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1}. \quad (4,14)$$

А це означає, що в кожному енергетичному стані може перебувати не більше як один електрон. Тобто за абсолютного нуля температури електрони послідовно заповнюють найнижчі можливі рівні енергії, аж до деякої максимальної – енергії Фермі E_F . Ймовірність заповнення електронами цього рівня дорівнює 1/2.

4.3 Розщеплення енергетичних рівнів валентних електронів і утворення зон дозволених значень енергії

На прикладі найпростішої молекули водню переконаємося в тому, що взаємодія атомів у молекулі викликає розщеплення енергетичних рівнів валентних електронів ізольованих атомів. Якщо не враховувати енергії ядра, то енергія атома водню є енергією його єдиного електрона, що є водночас і валентним електроном.

В результаті взаємодії між атомами в молекулі водню повна енергія W молекули може приймати два можливих значення:

$$\begin{aligned} W_+ &= 2W_1 + W_{+,p}(R) = 2W_1 + \frac{C(R) + A(R)}{1 + S(R)} \\ W_- &= 2W_1 + W_{-,p}(R) = 2W_1 + \frac{C(R) - A(R)}{1 - S(R)} \end{aligned} \quad (4,15)$$

де $2W_1$ - енергія системи, що складається з двох атомів, які не взаємодіють, тобто розведених на дуже велику відстань; значення W_+ відповідає опису стану системи симетричною координатною хвильовою функцією, а значення W_- - опису системи антисиметричною координатною хвильовою функцією. Таким чином, енергія розщеплюється на два можливих значення W_+ і W_- .

Енергія W_+ менша ніж $2W_1$ на розмір $C+A/(1+S)$, а енергія W_- більша від енергії $2W_1$ на розмір $C-A/(1-S)$ - першому значенню енергії відповідає антипаралельне розташування спінів електронів, другому - рівнобіжне розташування спінів. Таким чином, стійкою молекула може бути лише в тому випадку, коли спіни обох електронів мають протилежну орієнтацію, - виконується умова мінімуму енергії системи. Оскільки в молекулі водню взаємодіють валентні електрони атомів, можна сказати, що результатом взаємодії валентних електронів атомів у молекулі є розщеплення їхніх енергетичних рівнів.

Явище розщеплення енергетичних рівнів електронів у молекулі водню можна пояснити наступним чином. Під час зближення двох атомів Гідрогену обидва електрони, що рухаються навколо обох ядер, можна розглядати як деяку єдину систему пов'язаних електронів. У такій системі енергетичний рівень $2W_1$ розщеплюється на два рівні W_+ і W_- , що відповідають симетричній і антисиметричній координатним хвильовим функціям системи. Отримані результати мають загальний характер. Вони справедливі і для більш складних молекул, ніж молекула водню, а також для взаємодіючих між собою

атомів, що не утворюють молекул (наприклад, для атомів у кристалічній ґратці твердого тіла). Проте для атомів, що містять Z електронів і взаємодіють між собою, помітне розщеплення енергетичних рівнів виникає лише для зовнішніх, валентних електронів. Для цих електронів істотними стають ті ж квантово-механічні ефекти, про які вище йшла мова стосовно до молекули водню.

Тобто так же в квантовій механіці пояснюється й утворення зон дозволених значень енергії електронів (зонний енергетичний спектр) у кристалах твердих тіл.

Утворення зонного енергетичного спектра електронів у кристалі може бути зрозуміло, якщо звернутися до співвідношення невизначеностей і використовувати вираз для прозорості потенціального бар'єра. У ізольованому атомі через кінцевість часу τ життя електрона в збудженому стані ($\tau \sim 10^{-8}$ с) природна ширина ΔW енергетичного рівня складає

$$\Delta W \approx \frac{\hbar}{\tau} \approx 10^{-7} \text{ eB}$$

і визначає природну ширину спектральних ліній. У кристалі валентні електрони атомів, слабше пов'язані з ядрами, ніж внутрішні електрони, і можуть переходити від одного атома до іншого за допомогою тунельного ефекту усмоктування крізь потенціальний бар'єр, що розділяє атоми в кристалі. Це призводить до того, що енергетичні рівні таких електронів розширюються і перетворюються в зони (смуги) дозволених значень енергії електронів.

У кристалі атоми зближені та сильно взаємодіють. Це призводить до перекриття електронних хмаринок валентних електронів, що відбувається на деякій відстані L , співмірній з періодом кристалічної ґратки ($d \sim 10^{-10}$ м). Оцінимо час τ , протягом якого валентний електрон належить даному атому, тобто знаходиться усередині прямокутної потенціальної ями з лінійними розмірами рівними лінійним розмірам атома. Якщо швидкість прямування електрона в атомній потенціальній ямі - прийняти рівну $v = 10^6$ м/с, то середній час життя електрона можна оцінити за допомогою формули (4.16):

$$\tau = \frac{d}{v} e^{\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - W)} \cdot L}, \quad (4.16)$$

відкіля $\tau \sim 10^{-16}$ с. Тоді згідно із співвідношенням невизначеностей (невизначеностей) отримаємо:

$$\Delta W \approx \frac{\hbar}{\tau} \approx 1 \text{ eB}.$$

Таким чином, замість природної ширини $dW = 10^{-7}$ еВ електронного енергетичного рівня в ізолюваному атомі в кристалі виникає зона дозволених значень енергії із шириною порядку кількох електронвольт, тобто в 10^7 разів ширша, ніж в ізолюваного атома.

Можна показати, що така картина спостерігається тільки для валентних електронів. Внутрішні електрони атомів мають незначну можливість усмоктування крізь бар'єр і переходу до іншого атому. Для таких електронів різко росте висота бар'єра: $U_0 - W = 10^3$ еВ і порівняно невеличке збільшення його ширини призводить при підстановці в попередню формулу до цілком іншого результату: $\tau = 10^{20}$ років. Таким чином розширення енергетичних рівнів глибинних електронів атомів не може йти ні в яке порівняння навіть із природним розширенням рівня валентних електронів в ізолюваному атомі.

В твердому тілі атоми настільки щільно розташовані один біля одного, що кожний атом кристалічної решітки перебуває в електричному полі своїх сусідів. В результаті такої взаємодії N атомів кожен енергетичний рівень атома розщеплюється в кристалі на $(2l + 1)$ невироджених підрівнів. Тоді, згідно із принципом Паулі – в кристалі не може бути двох однакових за енергією невироджених підрівнів, – кожний енергетичний рівень розщеплюється в енергетичну зону із $N(2l + 1)$ невироджених підрівнів (рисунок 4.1 б).

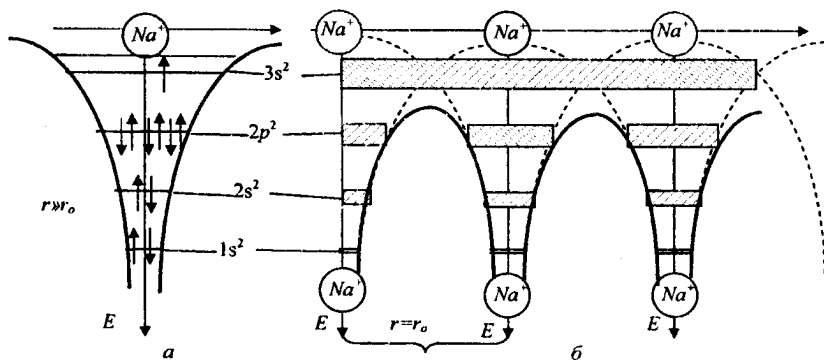


Рисунок 4.1 – Електронна структура атомів Натрію у вільному стані - а і в кристалі - б

Зближення атомів приводить до зменшення висоти потенціальних бар'єрів. Наприклад, для атомів Натрію зниження стає більшим за положення рівня валентних $3s$ -електронів (рис.4.1 б), які в

результаті отримують можливість переходити від одного атома до іншого, тобто рухатись по кристалу. Іншими словами ймовірність перебування таких електронів в будь-якому місці кристалічної ґратки однакова.

4.4 Заповнення енергетичних зон електронами. Валентна зона та зона провідності. Класифікація твердих тіл з точки зору зонної теорії

Висновок із теорії Блоха про зонний характер енергії електронів у кристалі є наслідком співвідношення невизначеностей Гейзенберга

$$\Delta W \cdot \Delta t \geq \hbar,$$

де ΔW – інтервал значень енергії електрона; Δt – час життя електрона в даному енергетичному стані.

Якщо електрон розміщений на енергетичному рівні вільного атома, то $\Delta t \rightarrow \infty$, а $\Delta W \rightarrow 0$, тобто зона має нульову ширину. Якщо електрон розміщений на збудженому енергетичному рівні, то $\Delta t \sim 10^{-8}$ с, а $\Delta W \sim 10^{-7}$ еВ, тобто рівень розмивається в дуже вузьку зону. Для колективізованих електронів у кристалі $\Delta t \sim 10^{-15}$ с, а $\Delta W \sim 1$ еВ.

Якщо розглянути 1 моль кристалічної речовини, то кількість вільних електронів буде дорівнювати числу Авогадро $N_A = 6 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹. Це означає, що зона розщеплюється на число рівнів $n \sim N_A$ із дуже малою відстанню між рівнями.

Усі зони дозволених енергій відокремлюються зоною заборонених енергій. В одновалентних кристалах існує лише зона дозволених енергій для вільних електронів (у зв'язаних електронів є також зони енергій, але електрони в цих зонах не впливають на фізико-хімічні властивості кристалів). Оскільки згідно з принципом Паулі на кожному підрівні може розміщуватися не більше двох електронів із протилежно орієнтованими спінами, то у зазначеній зоні одного моля кристала буде лише $N_A/2$ підрівнів зайнято електронами, а решта $N_A/2$ підрівнів будуть вільними. Таким чином, збільшення енергії електронів (нагріванням або після вмиканням електричного поля) дає їм змогу переходити на вище розміщені підрівні і брати участь у кінетичних явищах, в тому числі і в електропровідності.

У двовалентних кристалах буде $2N_A$ вільних електронів, дві зони дозволених рівнів, у кожній із яких буде N_A підрівнів. У результаті перша зона буде повністю заповнена електронами, а друга

- вільна. Якщо кристал є **металом**, то ці дві зони дотикаються і електрони із першої зони (вона називається **валентною зоною**) будуть вільно переміщуватися по підрівнях другої зони (вона називається **зоною провідності**).

У напівпровідників та діелектриків зона валентності та зона провідності розділяються **забороненою зоною**. Якщо ширина цієї зони $E_g \sim 1$ еВ, то це буде **напівпровідник**, а якщо ΔW_g досягає декількох еВ, то це буде **діелектрик**.

Таким чином, між цими трьома типами кристалів немає якісної відмінності, вона лише кількісна у зв'язку з різним значенням ширини забороненої зони E_g .

Зазвичай тверді тіла діляться на метали, діелектрики і напівпровідники перш за все за величиною питомої електропровідності. Для типових металів ця величина складає $10^8 \dots 10^6$ (Ом·м)⁻¹. У діелектриках питома електро-провідність дуже мала: $\sigma < 10^{-8}$ (Ом·м)⁻¹. Для хороших діелектриків питома електропровідність досягає величини 10^{-11} (Ом·м)⁻¹. Тверді тіла з проміжною електропровідністю відносять до напівпровідників. Виявляється, що такі великі відмінності в електричних властивостях твердих тіл пов'язані із структурою і ступенем заповнення електронами енергетичних зон в цих тілах.

Не дивлячись на те, що енергетичні зони квазінерозривні, вони полягають хай з дуже великого, але кінцевого числа енергетичних рівнів. Число цих рівнів визначається числом атомів N , об'єднаних в кристал, і орбітальним квантовим числом l :

$$N_{\text{рівнів}} = (2\ell + 1)N, \quad \ell = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (4.17)$$

У кожній енергетичній зоні можуть розташовуватися згідно з принципом Паулі не більше $2(2l + 1)$ електронів — по два з протилежними спінами на кожному рівні. Число електронів в кристалі залежить як від числа атомів N , так і від кількості електронів в атомі. Оскільки електрони прагнуть зайняти енергетичні рівні з найменшою енергією, то в кристалі нижні енергетичні зони опиняються повністю заповненими, а верхні заповнені або частково, або абсолютно вільні.

Частково заповнена зона утворюється, наприклад, у кристала натрію. Цей елемент має повністю заповнені $1s$ -, $2s$ - і $2p$ -рівні, на яких розташовується в цілому 10 електронів. У кристалі Na відповідні $1s$ -, $2s$ - і $2p$ -зони також будуть повністю заповнені. Одинадцятий валентний електрон в атомі Na розташовується на $3s$ -рівні, на якому

можуть розташовуватися 2 електрони. Отже, $3s$ -зона кристалічного натрію буде заповнена лише наполовину. Зонна структура Na приведена на рис. 4.2,а. Заповнених електронами зон і частина $3s$ -зони заштриховані. E_g - ширина забороненої зони.

Часто, частково заповнена зона утворюється в результаті перекриття повністю заповненої зони з наступною абсолютно вільною. Приклад такої зонної структури наведений на рис. 4.2 б для берилію, у якого перекриваються заповнена $2s$ - і вільна $2p$ -зони.

Велику групу складають кристали, у яких над повністю заповненими зонами розташовуються абсолютно порожні зони, причому ширина забороненої зони варіюється у них від декількох десятків електронвольт до одиниць електронвольт. Типові приклади цієї групи кристалів показані на рис. 4.2, в, . Це вуглець в модифікації алмазу і кремній.

Структура енергетичних зон кристала робить вирішальний вплив на величину його електропровідності. Оскільки електричний струм це направлений рух зарядів (у металах – електронів), то виникнення електричного струму пов'язане із збільшенням імпульсу електронів уздовж напрямку діючої на нього сили. Разом з імпульсом електрона міняється його хвильовий вектор. Оскільки енергія і хвильовий вектор електрона - дві взаємозв'язані величини, зв'язок між якими визначається дисперсійним співвідношенням, то збільшення хвильового числа повинно обов'язково супроводжуватися збільшенням енергії електрона. Неважко оцінити, яке збільшення енергії електрона за рахунок його прискорення в електричному полі, що викликає електричний струм в провідниках. Якщо величина напруженості електричного поля становить 10^4 В/м, то на відстані, рівній середній довжині вільного пробігу електрона в кристалі, а вона звичайно складає $\sim 10^{-8}$ м, електрон набуває енергії приблизно 10^{-4} еВ. Зрозуміло, що ці значення енергії дозволяють електрону переходити з рівня на рівень тільки усередині однієї енергетичної зони. Для переходу між зонами необхідна енергія більша за ширину забороненої зони E_g , яка, як сказано вище, складає 0.1 ... 10 еВ.

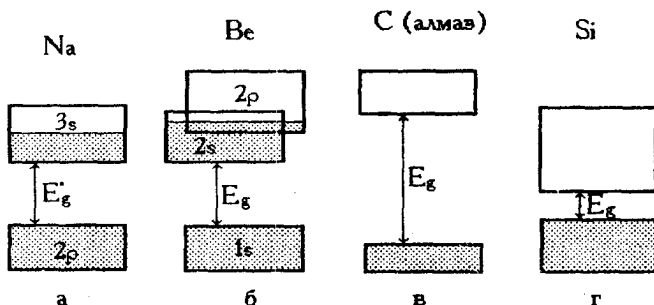


Рисунок 4.2 – Заповнення енергетичних зон електронами

Ці міркування приводять до висновку про те, що для появи у тіл високої провідності необхідно, щоб в їх енергетичному спектрі були присутні зони, заповнені частково. На вільні рівні цих зон можуть переходити електрони, що збільшили свою енергію під дією зовнішнього електричного поля. Тому тіла з частково заповненими енергетичними зонами є *провідниками*. Частково заповнені зони мають всі *метали*.

Тепер розглянемо кристали, верхня енергетична зона яких заповнена електронами повністю (рис. 4.2 в, г). Зовнішнє електричне поле не в змозі змінити характер руху електронів, оскільки воно не в змозі підняти електрони у вище розміщену вільну зону. Усередині ж самої повністю заповненої зони, що не містить жодного вільного рівня, воно може викликати лише перестановку електронів місцями, що не порушує симетрії їх розподілу за швидкостями. Це не приводить до виникнення електричного струму в таких кристалах.

Таким чином, тверді тіла з повністю заповненими електронами енергетичними зонами є *непровідниками*. За шириною забороненої зони напровідники діляться на *діелектрики* і *напівпровідники*.

До діелектриків відносять тіла, що мають відносно широкую заборонену зону. У типових діелектриків $E_g > 3$ еВ. Так, для алмазу $E_g = 5,2$ еВ; для нітриду бору $E_g = 4,6$ еВ; для Al_2O_3 $E_g = 7$ еВ.

У типових напівпровідників ширина забороненої зони менша 3 еВ. Наприклад, у германію $E_g = 0,66$ еВ; у кремнію $E_g = 1,12$ еВ; у антимоніду індію $E_g = 0,17$ еВ.

Верхня заповнена зона напівпровідників і діелектриків називається *валентною зоною*, наступна за нею вільна зона дозволених значень енергії називається *зоною провідності*. У металах

частково заповнену зону називають як валентною зоною, так і зоною провідності.

Контрольні запитання:

1. Які основні припущення складають в своїй сукупності так зване „зонне наближення”?
2. В чому полягає суть одноелектронного наближення?
3. Як формулюється теорема Блоха?
4. Яка зона називається валентною?
5. Які значення енергії відповідають ширині дозованих зон енергії для валентних електронів?
6. Які ви знаєте види неперіодичних?
7. Який енергетичний проміжок між сусідніми рівнями в зоні дозованих значень енергії електрона?

Тести для контролю засвоєння матеріалу

1. Згідно з принципом Паулі на кожному підрівні може розміщуватися із протилежно орієнтованими спінами не більше:

A – 1 електрона; **B** – 2 електронів; **B** – 3 електронів; **Г** – 4 електронів.

2. Ширина забороненої зони найбільша у:

A – діелектриках; **B** – напівперіодичних; **B** – періодичних; **Г** – правильна відповідь відсутня.

3. Якщо ширина забороненої зони $\Delta\epsilon=1\text{eV}$, то це буде:

A – діелектрик; **B** – напівперіодичник; **B** – періодичник; **Г** – правильна відповідь відсутня.

4. Тверді тіла з повністю заповненими електронами енергетичними зонами ϵ : **A** – неперіодичними; **B** – періодичними; **B** – металами; **Г** – рідкими кристалами.

5. Тіла з частково заповненими енергетичними зонами ϵ :

A – періодичними; **B** – неперіодичними; **B** – діелектриками; **Г** – напівперіодичними.

Розділ 5 Основні елементи кристалографії

5.1 Структура кристала і просторова решітка. Анізотропія

Структура твердого тіла формується в рідкому стані. У рідкому стані вже існують комплекси молекул, з яких утворюється тверда кристалічна структура. Геометрія цих комплексів визначається структурою молекул та направленістю їх хімічного зв'язку. Наслідком цього є наявність близького порядку як у рідин, так і в твердих тілах. В процесі кристалізації ці комплекси-“цеглинки” зникають, породивши подібний своїй внутрішній структурі великий “макрокомплекс” – монокристал.

Кристалічними називають такі тіла, атоми (молекули) яких займають впорядковане положення в просторі (метали, солі, лід, алмаз, графіт та ін.). На 1 мм. в кристалі укладається $\approx 10^7$ атомів.

Серед кристалічних тіл розрізняють монокристали і полікристали. Якщо весь кусок речовини є одним кристалом, то його називають монокристалом (наприклад, крупинки солі або цукру). Якщо ж кусок речовини складається з великої кількості кристалів, найчастіше невидимих для ока (наприклад, грудка цукру рафінаду), то його називають полікристалом (по-грецьки “моно” – один, “полі” – багато). Для кристалів характерна **анізотропія** – неоднаковість фізичних властивостей в різних напрямках (механічних, електричних, оптичних і ін.).

В кристалах частинки розміщені одна відносно одної в деякому певному порядку, на однакових відстанях, тобто утворюють кристалічну просторову впорядковану структуру – **кристалічну ґратку**. Внаслідок теплового коливного руху відстані між частинками трохи змінюються, але можна говорити про деяку середню для кожної температури відстань.

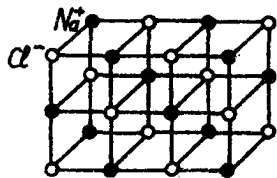


Рисунок 5.1 – Схема кристалічної ґратки NaCl

Сукупність вузлів, тобто точок, які відповідають середнім положенням частинок, що утворюють кристал, називають просторовою ґраткою цього кристалу (рис.5.1). Вузли кристалічної ґратки мають правильне розташування, котре періодично повторюється всередині кристалу. Це означає, що якщо на довільній прямій відстань між сусідніми вузлами рівна a , то на відстані na від першого вузла на цій прямій обов'язково буде

знаходиться такий же n -ий вузол. Таке правильне розташування частинок у вузлах кристалічної ґратки називають **далеким порядком** в розташуванні частинок. Тому у фізиці під твердими тілами мають на увазі тільки такі речовини, які мають кристалічну будову. Або ж, у *твердого тіла обов'язково повинен бути далекий порядок в розташуванні його частинок.*

Правильне розташування частинок в ґратці кристалів є причиною **анізотронії** кристалів, яка полягає в залежності будь-яких їх властивостей від вибраного напрямку. Цією властивістю, зрозуміло, володіють тільки монокристали.

У вузлах залежно від виду кристалу можуть знаходитись йони (йонні кристали), атоми (атомні кристали) або молекули (молекулярні кристали). Залежно від виду частинок у вузлах ґратки між ними існують відповідні типи сил взаємодії: йонні, атомні, молекулярні. Схема розміщення йонів хлористого натрію у вузлах йонного кристалу показана на рис. 5.1.

Виходячи з вищенаведеного, можна виділити дві головні ознаки, за якими класифікують кристали: 1) фізична і 2) кристалографічна. Тобто за характером сил взаємодії між молекулами і їх природою та геометричним розташуванням у вузлах кристалічної ґратки.

За фізичною ознакою кристали поділяються на чотири типи: *йонні, атомні, металічні і молекулярні.*

Йонні кристали – мають у вузлах по чергово йони протилежного знаку. Зв'язок між ними здійснюється електростатичними силами. В йонній ґратці неможливо виділити окремі молекули, весь кристал являє собою нібито одну гігантську молекулу. Типові представники: NaCl, KBr, CsCl, MgO, CaO... Йонні кристали зазвичай мають структуру, яка забезпечує для кожного йона велику кількість найближчих сусідів (їх прийнято називати **координаційним числом**).

Атомні кристали – мають у вузлах нейтральні атоми, що утримуються у вузлах *гомеополярними* або *ковалентними* зв'язками квантово-механічної природи (сусідні атоми обмінюються зовнішніми валентними електронами до насичення зв'язку). Типові представники: алмаз, графіт, деякі неорганічні сполуки (ZnS, BeO...), а також типові напівпровідники – германій і кремній.

Молекулярні кристали – мають у вузлах нейтральні молекули, сили взаємодії яких така ж, як між молекулами в реальних

газах, тому їх називають ван-дер-ваальсовими. Типові представники: більшість органічних сполук (нафталін, парафін, спирт, гума), інертні гази (Ne, Ar, Kr, Xe) і гази (CO_2 , O_2 , N_2) в твердому стані, а також лід та кристали йоду J_2 та броду Br .

Металічні кристали – мають у вузлах позитивні йони металу, між якими рухаються колективізовані вільні валентні електрони. оскільки металічний зв'язок не має направленої дії, то метали володіють високою симетрією. Найчастіше метали зустрічаються у вигляді полікристалів.

5.2 Види кристалічних структур. Гратки Браве

Різні типи кристалів і можливе розташування вузлів в просторовій гратці вивчає **кристалографія**. У фізиці кристалічні структури розглядають не з точки зору їх геометрії, а через характер сил, що діють між частинками кристалу, тобто через тип зв'язку між ними.

Кристалічна гратка має різні види симетрії. *Симетрія кристалічної гратки* – її властивість суміщатись з собою в результаті деяких просторових переміщень: паралельних переносах, поворотах, відображеннях чи їх комбінаціях. Основними елементами симетрії є: *вісі, площини і центри симетрії*.

Центром симетрії називається точка всередині фігури, яка характерна тим, що будь-яка пряма, проведена через неї, на рівних відстанях має однакові точки фігури.

Вісь симетрії – пряма лінія, навколо якої декілька разів повторюються однакові частини фігури. У кристалах є осі першого порядку (кут повороту – 360°), другого порядку (кут повороту – 180°), третього порядку (кут повороту – 120°), четвертого порядку (кут повороту – 90°), шостого порядку (кут повороту – 60°). Вісі п'ятого порядку немає.

Площина, яка ділить фігуру на дві дзеркальні частини, – називається **площиною симетрії**.

Внутрішня будова кристалів підпорядковується строгим законам симетрії. Так кристалічну гратку можна розбити на зовсім однакові паралелепіпеди, зсунуті паралельно по відношенню один до одного. Цю важливу властивість кристалів називають **трансляційною симетрією** (трансляція – паралельне перенесення в просторі на певну відстань).

5.2.1 Гратки Браве

Як же поєднати трансляцію із симетрією кристалу, щоб одержати реальне тверде тіло? Скільки для цього треба вибрати атомів і як потрібно їх транслявати? Найменший паралелепіпед, із якого можна скласти всю кристалічну ґратку називають *елементарною коміркою* (чарункою). Всього існує 14 елементарних комірок або *ґраток Браве*. Вони розподіляються по семи *кристалографічних системах*, або *сингоніях*. Елементарна кристалічна ґратка являє собою паралелепіпед з ребрами a , b і c і з кутами між ними α , β і γ , які називаються її параметрами і однозначно її визначають. Найбільш симетрична кубічна система складається із простої об'ємно-центрованої і гранецентрованої кубічних ґраток.

Але типи ґраток Браве не вичерпують розмаїття властивостей симетрії реальних кристалів. Адже ґратки Браве ще можна вставляти одна в одну! В результаті елементи симетрії можуть об'єднуватись в різних комбінаціях, утворюючи так звані просторові групи, яких наховується 230.

Для розрахунку параметрів просторової ґратки кристалів можна користуватися формулами:

Об'єм елементарної комірки для ґратки кубічної сингонії:

$$V_{el} = a^3, \text{ де } a - \text{параметр ґратки.}$$

Число елементарних комірок в одному молі кристалу:

$$Z_M = V_M / V_{el}$$

а якщо кристал складається із n однакових атомів, що приходяться на елементарну комірку, то

$$Z_M = N_A / n.$$

Відношення числа елементарних комірок до об'єму кристалу:

$$Z = Z_M / V_M$$

а якщо кристал складається із однакових атомів, то

$$Z = \rho N_A / (nM).$$

Параметр кубічної ґратки із однакових атомів:

$$a = \sqrt[3]{\frac{nM}{\rho N_A}}.$$

Найменша відстань між сусідніми атомами в кубічній ґратці:

а) $d = a/\sqrt{2}$ – (для гранецентрованої);

б) $d = a\sqrt{3}/2$ – (для об'ємноцентрованої).

Структура кристала – це нескінченні симетричні ряди, сітки і решітки з періодично повторюваних частинок.

Для одновимірної решітки відстань між двома найближчими вузлами називається *періодом ідентичності*. Існують також назви *період трансляції* і *параметр ряду*. Зміщуючи вузол вправо чи вліво на параметр ідентичності – він попадає в положення, де до цього був сусідній вузол. Вектор, що дорівнює або кратний за величиною періоду ідентичності, називається *трансляцією*.

Коли до одновимірного ряду застосовують трансляцію в напрямі, що не збігається з рядом, то матимемо розташування точок на площині – двовимірна решітка. Поєднання двовимірної решітки і трансляції, яку можна взяти під кутом до неї, – дає тривимірну просторову решітку, що характеризується векторами трансляції $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ з періодами ідентичності $|\vec{a}|$, $|\vec{b}|$ і $|\vec{c}|$. Паралелепіпед, побудований на них, називається *елементарною коміркою* (чарункою) (рис.5.2). Якщо атоми є тільки у вершинах, то – *примітивна елементарна комірка*.

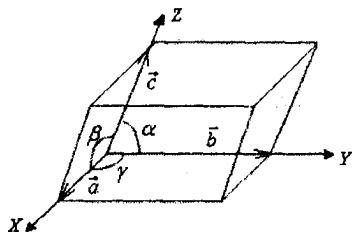


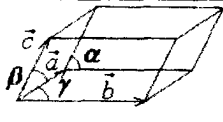
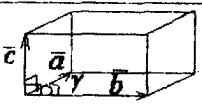
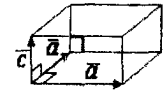
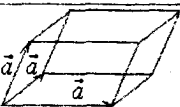
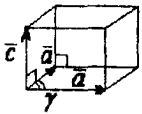
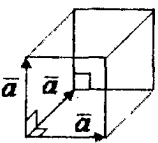
Рисунок 5.2 – Елементарна комірка

Об'єм такої комірки не залежить від її форми, а є сталою величиною для даної решітки і дорівнює об'єму, що припадає на один вузол. Більш складні решітки: вузли в центрі елементарних комірок – об'ємноцентрована, на гранях – гранецентровані решітки.

Як будь-який шестигранник, елементарна комірка характеризується шістьма параметрами: трьома довжинами ребер (a , b і c) і трьома кутами між ними (α , β , γ). В залежності від співвідношення між цими відрізками (сталими ґратки) і кутами розрізняють *сім кристалографічних систем (сингоній)* (див. таблицю 5.1). На основі примітивних решіток, що відповідають рівним кристалографічним системам, Н. Франкенгейм(1835р.), а потім О. Браве(1850р.) вивели центруванням 14 видів трансляційних решіток – решіток Браве.

Таблиця 5.1 14 видів ґраток Браве (в порядку зростання симетрії)

Кристалографічна система	Характеристика елементарної комірки	Форма елементарної комірки (примітивної)
--------------------------	-------------------------------------	--

1. Триклінна	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	 $K_2Cr_2O_7$
2. Моноклінна (Аксиній, авгій, хіллардит, винна кислота)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ є ще базоцентрована 
3. Ромбічна (епсоміт, топаз, геміморфіт)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 Fe_3C , є ще: базо-, об'ємно- і гранецентрована
4. Тетрагональна (Сульфеніт, шесліт, фоскліт, кааніт, калькопірит,)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 $\beta - Sn$
5. Ромбоподібна (β -кварц, турмалін, кальцит, дікоптаз)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	 Al, Sb, Bi є об'ємноцентрована
6. Гексагональна (нефелін, апатит, α -кварц, цинкіт, берил, бенітит)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	 Zn, Cd
7. Кубічна (пірит, нуприт, флюорит, сфалерит)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = c$	 метали і йонні кристали. Є ще об'ємно- , і гранецентровані

5.2.2 Решітки з базисом

У таких решітках з кожним атомом «зв'язується» деяка група атомів – базис. При цьому всі атоми, що входять у кожен базис, мають бути ідентичні за складом, розміщенням і орієнтацією.

Приклади кристалічних структур: Структура α -вольфраму – об'ємноцентрована кубічна (ОЦК) структура. В елементарній комірці 2 атоми. Координаційне число – 12, координаційний многогранник – куб-тетраедр. Це – найбільш щільно упакована тришарова структура із однакових куль. Метали: Au, Ag, Ni, Al..., сплави: Au_2Bi , Au_2Pb ..., благородні гази в твердому стані: Ne, Ar, Cr, Xe. Інші види структур: магнію, алмазу, графіту, кам'яної солі, хлористого цезію, сфалериту і вюрциту (характерні для напівпровідників), молекулярних кристалів (пряма симетрія).

5.3 Кристалографічні символи

Для визначення положення довільної грані, вузла чи ребра в кристалах відносно даної системи координат використовують *кристалографічні символи* – спеціальне позначення площин чи інших елементів за допомогою різних букв та дужок.

Таке уявлення про символи впливає їх основного закону кристалографії – закону раціональності відношень відповідних параметрів.

5.3.1 Закон цілих чисел

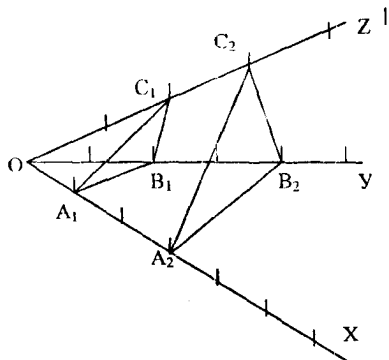


Рисунок 5.3 – Дві непаралельні грані

прикладу на рис. 5.3:

Виберемо в кристалі 3 некомпланарні ребра із спільною точкою O і дві непаралельні грані $A_1B_1C_1$ і $A_2B_2C_2$, які перетинають ці ребра (рис. 5.3). Відрізки, які вони відтинають, називаються *параметрами* відповідної грані.

Розділивши параметри однієї грані на відповідні параметри другої грані і взявши відношення між ними, знайдемо відношення цілих і порівняно малих чисел. Для

$$\frac{OA_2}{OA_1} \cdot \frac{OB_2}{OB_1} \cdot \frac{OC_2}{OC_1} = p \cdot q \cdot r = \frac{3}{1} \cdot \frac{4}{2} \cdot \frac{3}{2} = 6:4:3;$$

Закон цілих чисел формулюється так: Подвійні відношення параметрів, що відтинаються двома будь-якими гранями кристала на трьох його ребрах, які перетинаються, дорівнюють відношенню цілих і порівняно малих чисел.

На основі закону цілих чисел формулюється **закон Гаюї**:

Нахил будь-якої грані кристала можна визначити трьома цілими числами, якщо за осі координат вибрати напрями трьох ребер кристала, а за одиниці вимірювання – періоди ідентичності.

Символи вузлів: Якщо осі координат направити вздовж трансляційних напрямків, а за початок взяти будь-який вузол решітки, то положення будь-якого вузла у вершині елементарної комірки визначається: $x=ma$, $y=nb$, $z=pc$, де m, n і p – довільні цілі (додатні або від'ємні) числа.

Символом вузла називається три координати в подвійних квадратних дужках $[[m, n, p]]$.

Символ рядів (ребер): В решітках паралельні одновимірні ряди – тотожні. Положення ряду визначають дві точки – початок координат і вузол з координатами ua, vb, wc . Тоді цілі числа u, v, w записані в квадратних дужках є символом ряду $[u, v, w]$, а самі вони – індексами ряду.

5.3.2 Індокси Міллера

Символи площин: Якщо на рис.5.3 площина $A_2B_2C_2$ відтинає на осях відрізки $3a, 4b, 3c$, то відношення $3:4:3$ характеризує нахил цієї і паралельної до неї площин до осі координат.

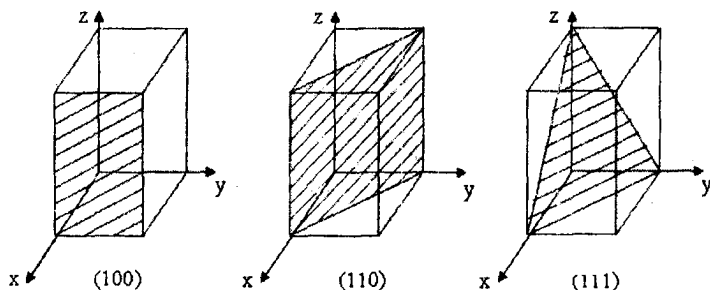


Рисунок 5.4 – Приклади кристалографічних площин для кубічних кристалів

Відношення раціональних чисел $m:n:p$ для всіх паралельних площин можна подати як відношення цілих взаємно простих чисел $p:q:r$ – що називаються **параметрами Вейса**.

В кристалографії площини характеризуються індексами Міллера. **Індекси Міллера** – це величини, обернені до параметрів Вейса і зведені до цілих чисел.

Положення атомних площин в кристалічній решітці визначають індекси Міллера. Їх значення отримують наступним чином: спочатку визначають точки, в яких розглядувана площина перетинає координати осі і записують їх в одиницях постійної решітки, а потім беруть обернені значення отриманих цілих чисел і приводять їх до найменшого цілого, крайнього із цих значень. Отриманий результат взятий в круглі дужки, і визначає індекси Міллера окремої площини або системи площин.

$$\text{Тобто } \frac{1}{p} : \frac{1}{q} : \frac{1}{r} = h : k : l. \quad (5.1)$$

Числа h, k, l – індекси площин, а (h, k, l) – символ площин.

Зміст кристалографічних індексів площин: **сукупність граней (h, k, l) ділить одиничні відрізки (координатні ребра елементарної комірки) відповідно на h, k і l частин.**

5.3.3 Кристалографічний напрямок

Для розв'язку кристалографічних задач, а також для задач рентгеноаналізу кристалів завдання орієнтації площин зручніше характеризувати **напрямком нормалі** до даної площини. Направляючі косинуси нормалі визначаються при цьому через d – **міжплощинну відстань** (віддаль першої із серії площин (h, k, l) від початку координат) і **відрізки**, які відтинаються на координатних осях (рис.5.5):

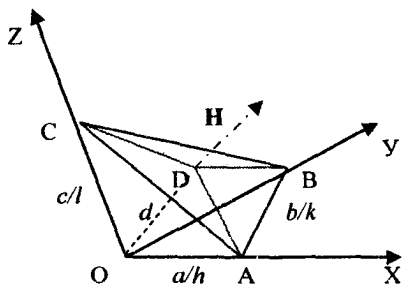


Рисунок 5.5 – Напрямок нормалі до заданої площини

Оскільки $OA = ma$, де $m = 1/h$, а $OD = d$, то направляючі косинуси нормалі $\vec{H}$ стосовно відповідних осей будуть визначатись так:

$$\begin{aligned} \cos \varphi_x &= d : (a/h) = \frac{dh}{a} \\ \cos \varphi_y &= d : (b/h) = \frac{dh}{b} \\ \cos \varphi_z &= d : (c/h) = \frac{dh}{c} \end{aligned} \quad (5.2)$$

Для сингоній з прямокутними осями ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)

$$\cos^2 \varphi_x + \cos^2 \varphi_y + \cos^2 \varphi_z = 1 \quad (5.3)$$

Підставляючи (5.2) в (5.3) :

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 \quad (5.4)$$

$$d = \sqrt{1/[(h/a)^2 + (k/b)^2 + (l/c)^2]}. \quad (5.5)$$

Для кубічної сингонії: $a=b=c$; тоді

$$d = \frac{a^2}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (5.6)$$

Для тетрагональної: $a=b \neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$;

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (5.7)$$

Для гексагональної: $a=b \neq c$; $\gamma=120^\circ$;

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (5.8)$$

Тоді направляючі косинуси для кубічної сингонії:

$$\begin{aligned} \cos \varphi_x &= \frac{h}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \\ \cos \varphi_y &= \frac{k}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \\ \cos \varphi_z &= \frac{l}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \end{aligned} \quad (5.9)$$

Тобто направляючі косинуси визначаються тільки одними кристалографічними індексами.

5.3.4 Кут між двома напрямками в кристалі

Із аналітичної геометрії – кут між двома прямими може бути заданий їх направляючими косинусами:

$$\cos \varphi = \cos \varphi_{x1} \cdot \cos \varphi_{x2} + \cos \varphi_{y1} \cdot \cos \varphi_{y2} + \cos \varphi_{z1} \cdot \cos \varphi_{z2} \quad (5.10)$$

Підставляючи (5.9) у (5.10), отримуємо:

$$\cos\varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \cdot \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} \quad (5.11)$$

Тобто кути між нормальними до площин (h_1, k_1, l_1) і (h_2, k_2, l_2) можна визначити через їх кристалографічні індекси.

Індекси прямої задаються координатами найближчої до початку координат точки, що належить цій прямій, і позначаються $[u \ v \ w]$. Цілі числа u, v, w , що означають число осевих одиниць відповідно у напрямках $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$. Пряма $[u, v, w]$ характеризує відстань між кристалографічно ідентичними точками в заданому напрямі. Аналітично ця відстань виражається у вигляді вектора :

$$\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}, \quad (5.12)$$

а квадратний корінь із квадрата його модуля

$$|\vec{r}| = |\vec{r}| = \sqrt{u^2 a^2 + v^2 b^2 + w^2 c^2 + 2uvac\cos\gamma + 2uvbcc\cos\beta + 2wvbcc\cos\alpha} \quad (5.13)$$

носить назву **періоду ідентичності**.

Рівняння (5.13) є загальним для будь-яких кристалів і застосовне до визначення періоду ідентичності кристалу триклінної сингонії.

Для простішого випадку кубічного кристалу воно зводиться до

$$I = a\sqrt{u^2 + v^2 + w^2} \quad (5.14)$$

Із (5.14) видно, що відстань між атомами в даному напрямку тим менша (а так звана **ретикулярна густина** вздовж прямої $[u \ v \ w]$ тим більша), чим менші числа (індекси) u, v, w .

5.4 Основи симетрії кристалічних структур

Симетрія кристалів визначається їхньою здатністю ставати в положення, тотожне з початковим шляхом *трансляції, обертання, відбивання та інверсії*.

Кожен з таких *рухів* кристала називається його елементом симетрії.

Площина симетрії (m) – площина, яка поділяє фігуру на дві частини, одна з яких є дзеркальним відображенням другої.

Вісь симетрії (n) – пряма лінія, повертання довкола якої на певний кут суміщає фігуру саму з собою. **Порядок осі симетрії n** показує, скільки разів фігура суміщається сама з собою на протязі одного повного повороту довкола цієї осі.

Кристали мають осі 1, 2, 3, 4 і 6-го порядку, що відповідає обертанню кристалів на кути 360, 180, 120, 90 і 60°. В кристалах неможливі осі симетрії 5-го порядку і більше 6, бо кристалічна речовина – це нескінченна система частинок, що симетрично повертаються в просторі.

Центр симетрії ($\bar{1}$) – така точка всередині фігури, що будь-яка пряма, проведена через центр симетрії, з'єднує по обидва боки від центра точки фігури на однаковій відстані.

Набір елементів $m, 1, 2, 3, 4, 6, \bar{1}$ – повністю описують всі можливі операції симетрії **1-го роду (одноходові)**. Сумісне використання двох операцій симетрії дають операції симетрії **2-го роду**.

Інверсійна вісь симетрії ($\bar{n}$) – поєднання осі повертання і одноразова інверсія в центрі симетрії. Інверсійних осей є 5: $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}$ і $\bar{6}$.

Дзеркально-поворотна вісь симетрії ($\bar{1}$) – поєднання осі симетрії і відбивання в площині симетрії, перпендикулярній до цієї осі.

Отже сукупність елементів симетрії кристалів вичерпується елементами симетрії $m, \bar{1}, 2, 3, 4, 6, \bar{3}, \bar{4}$ і $\bar{6}$.

Найхарактернішим елементом симетрії є трансляція. Це нескінченно поворотне паралельне перенесення на деяку відстань, що називається періодом трансляції.

Групи симетрії, що включають і трансляції, називаються просторовими. Встановлено, що кристалічні структури утворюють 230 просторових груп симетрії (Є.С. Федоров і А. Шенфліс).

Контрольні запитання:

1. Які головні ознаки анізотропії?
2. Що таке далекий порядок і чим він характеризується?
3. На скільки типів поділяються кристали за фізичними ознаками?
4. Що вивчає кристалографія?
5. Що називають елементарною коміркою (чарункою) і скільки видів існує елементарних комірок?
6. Чим відрізняється період ідентичності від вектора трансляції?
7. Як формулюється закон цілих чисел?
8. Що називають індексами Міллера?
9. Як завдається кристалографічний напрямок?

Тест для контролю засвоєння теоретичного матеріалу:

1. Визначіть відрізки, які відсікає на осях ґратки площина (321).

Варіанти відповіді: **A** – $h = 1, k = 2, l = 3$; **B** – $h = 3, k = 2, l = 1$; **C** – $h = 2, k = 3, l = 6$; **D** – $h = 6, k = 3, l = 2$.

2. Площина (110) паралельна...

Варіанти відповіді: А – осі ОХ; В – осі ОУ; С – осі ОZ; D – площині ХОУ.

3. Кристалічні системи характеризуються...

Варіанти відповіді: А – видом міжатомного зв'язку; В – орієнтацією та відносною величиною векторів трансляції; С – частинкою, яка знаходиться у вузлі кристалічної ґратки (атом або йон); D – температурою плавлення кристала.

4. Операціями симетрії називаються...

Варіанти відповіді: А – операції зміни одного виду ґратки на інший; В – операції впровадження домішок в вузли ґратки; С – операції виправлення дефектної симетрії в кристалі; D – операції просторового переміщення, що суміщають об'єкт із самим собою.

5. Що таке кристалічна ґратка?

Варіанти відповіді: А – просторова сітка, в вузлах якої розміщені елементарні комірки; В – просторова сітка, в вузлах якої розміщені частинки, що утворюють кристал; С – це паралелепіпед з характерним розташуванням частинок; D – серед вищенаведених немає правильної відповіді.

6. Що таке ґратка Браве?

Варіанти відповіді: А – сукупність однакових і однаково розміщених атомів або йонів, які можуть бути суміщені один з одним шляхом паралельного перенесення; В – сукупність однакових і однаково розміщених атомів або йонів, які можуть бути суміщені один з одним шляхом перпендикулярного перенесення; С – сукупність різних, але однаково розміщених, атомів або йонів, які можуть бути суміщені один з одним шляхом паралельного перенесення; D – сукупність різних, але розміщених на однакових відстанях, атомів або йонів, які можуть бути суміщені один з одним шляхом паралельного перенесення.

7. В якій системі не застосовуються індекси Міллера. І які індекси в ній застосовуються?

Варіанти відповіді: А – ромбічний, індекси Браве; В – триклінний, індекси Резерфорда; С – гексагональний, індекси Міллера-Браве; D – кубічний, індекси Лауе-Браве.

8. Базис кристалічної ґратки складають атоми які...:

Варіанти відповіді: **A** – належать трьом елементарним коміркам; **B** – належать багатьом елементарним коміркам; **C** – не належать жодній елементарній комірці; **D** – належать одній елементарній комірці.

9. Для кристалів нескінченних розмірів можливим є перетворення симетрії...

Варіанти відповіді: **A** – групою симетрії; **B** – паралельне перенесення, або трансляція; **C** – площинами симетрії; **D** – вірна відповідь відсутня.

10. Сукупність усіх можливих елементів симетрії, властивих даному кристалу називають...

Варіанти відповіді: **A** – параметрами Вейса; **B** – ґраткою Браве; **C** – точковою групою (класом) симетрії; **D** – вірна відповідь відсутня.

11. Віссю симетрії порядку n називають уявну пряму, поворот кристала навколо якої на кут $\varphi = \frac{2\pi}{n}$ суміщає його із...

Варіанти відповіді: **A** – індексами Міллера; **B** – елементами симетрії; **C** – вірна відповідь відсутня; **D** – самим собою.

12. Паралелепіпед, побудований на репері Браве, називають...

Варіанти відповіді: **A** – ґраткою Браве; **B** – вірна відповідь відсутня; **C** – ґраткою Міллера; **D** – індексом ребра.

Розділ 6 Дефекти кристалічної структури та експериментальні методи її дослідження

6.1 Дефекти кристалічної структури, фонони

Вивчаючи будову кристалів, припускали, що їхня структура є ідеальною, тобто атоми в кристалах розміщуються строго періодично. Однак у реальних кристалах досягти строгої періодичності у розміщенні атомів неможливо. Як правило, в кристалах є певні місця, в яких порушується періодичність у розміщенні атомів, тобто наявні дефекти кристалічної ґратки.

Дослідження показують, що дефекти суттєво впливають на такі властивості, як електропровідність, гістерезисні ефекти в сегнетоелектриках та феромагнетиках, які називають структурно-чутливими властивостями. Водночас такі властивості, як густина, діелектрична проникність, питома теплоємність незначно залежать від наявності дефектів. Тому їх називають структурно-нечутливими властивостями і вони визначаються природою хімічного зв'язку, структурою та хімічним складом кристала.

Першим таким порушенням періодичності розташування атомів у вузлах кристалічної ґратки є їх коливання, – відхилення від свого рівноважного положення, яке не зникає навіть за абсолютного нуля температури.

Для розуміння суті динамічних порушень періодичності будови кристалів треба з'ясувати питання, що є структурними одиницями («будівельним матеріалом») та носіями його динамічних властивостей.

Загальновідомо, наприклад, що ідеальний газ як певна фізична система складається з атомів, які не взаємодіють між собою. Одночасно ці самі атоми є носіями всіх динамічних властивостей цієї системи. Тобто в ідеальному газі частинки (атоми) є структурними елементами цієї системи та носіями всіх її властивостей.

У кристалі структурні одиниці (атоми, йони) між собою активно взаємодіють. Тому, виступаючи «будівельним матеріалом» кристала, атоми (йони) не можуть бути носіями його динамічних властивостей.

Фонони: Сучасна фізика твердого тіла носіями динамічних властивостей кристалів вважає елементарні збудження, породжені колективним рухом взаємодіючих між собою частинок, а не рухом окремого атома (йона).

Аналізуючи його, було показано, що внаслідок взаємодії атомів між собою рух окремо вибраного атома впливає на рух його сусідів, тому коливання окремого атома не можна розглядати як елементарну форму руху.

Атоми, здійснюючи безперервні коливання, взаємодіють між собою, і здійснюють складне коливання, яке можна представити як накладання 3N простих пружних хвиль – елементарних збурень.

Такі невзаємодіючі між собою коливання можна уподібнити руху фіктивних частинок – фононів – квантів збудження, які володіють енергією та імпульсом.

За аналогією: порожнина абсолютно чорного тіла – заповнена не взаємодіючими квантами світла – фотонами ($\varepsilon = h\nu = hc / \lambda$ і $p = h / \lambda = h\nu / c$). Так само поле пружних хвиль, що заповнюють кристал, можна трактувати як фононний газ, утворений квантами збурення з енергією ε та імпульсом p . $\varepsilon = h\nu = h\nu / \lambda$, де v – швидкість поширення звукових хвиль.

Енергія цього газу дорівнює внутрішній енергії твердого тіла. З підвищенням температури концентрація і енергія газу підвищуються. Дебай показав, що енергія E в області низьких температур пропорційна температурі в четвертій степені $E \sim T^4$ (як і в законі Стефана-Больцмана), а в області високих температур $E \sim T$. Фонони грають важливу роль в протіканні різних явищ в кристалі:

- встановлення рівноважної концентрації носіїв струму;
- є ефективними центрами розсіяння і визначають опір бездомішкових провідників;
- розсіяння фононів один одним визначає тепловий опір кристалів.

6.2 Види дефектів твердих тіл

Як вже було сказано вище, тільки в ідеальному кристалі за термодинамічної рівноваги розташування атомів у решітці характеризується чіткою тривимірною періодичністю. В реальних кристалах спостерігається розмаїття різних порушень періодичності решітки, дефектів структури. Зміна відстані атомів до найближчих сусідів внаслідок теплових коливань, відсутність атома у вузлі чи наявність чужорідного атома у вузлі кристалічної решітки, зміщення атома у міжвузловинний простір, створення як тимчасових (які з часом можуть заліковуватись), так і стаціонарних порушень структури кристалу внаслідок опромінення потоками мікрочастинок

високих енергій(α -частинок, електронів, нейтронів...), ренгенівським та γ -випромінюванням, чи навіть світлом...— все це дефекти структури. Невелика рухливість і великий час життя дефектів структури дають змогу класифікувати їх, виходячи з геометричних ознак порушення періодичності решітки. Локальне відхилення від впорядкованого розташування атомів у вузьких кристалічних решітках називається *дефектом*.

Мікродефекти поділяються на точкові і лінійні. Точкові дефекти бувають трьох типів: 1) вакансії – відсутність атомів у вузлах кристалічної решітки; 2) міжвузольний атом – атом, впроваджений в міжвузля просторової решітки; 3) домішковий атом – або на місці основного у вузлі (домішка заміщення), або в міжвузлях (домішка впровадження).

Точкові дефекти порушують тільки ближній порядок, не зачіпаючи дальній.

Лінійні дефекти порушують дальній порядок. Дислокації – лінійні дефекти, які порушують правильне розташування атомних площин.

Розрізняють такі основні типи дефектів.

6.2.1 Точкові дефекти

Точкові дефекти характеризуються певними параметрами, до яких належать:

- природа дефектів,
- їх електричний заряд,
- енергія утворення (ентальпія утворення),
- функціональність (центр прилипання носіїв, центр рекомбінації, центр розсіяння, центр забарвлення).

Сукупність цих параметрів становить структуру дефекту.

За генезисом (походженням) розрізняють точкові дефекти двох типів:

- теплові дефекти,
- радіаційні дефекти.

Перші зумовлені тепловими флюктуаціями енергії атомів та відхиленням складу кристалів від стехіометричного, а другі пов'язані зі зміщенням атомів з вузлів ґратки у процесі опромінення кристалів високо енергетичними квантами та частинками.

Флюктуації енергії виникають спонтанно, а їхнє виникнення супроводжується збільшенням вільної енергії кристала. Це твердження обґрунтовується так. Для того, щоб за достатньо високих тем-

ператур підтримувати в кристалі ідеальний порядок у розміщенні атомів, треба у нього «вводити» певну енергію для «гасіння» енергетичних флюктуацій. Введення енергії в кристал ззовні спричинить збільшення його вільної енергії, а отже, переведе кристал у нерівноважний стан.

Тому «гасіння» енергетичних флюктуацій в кристалах відбувається шляхом утворення дефектів у місцях їхнього виникнення. Оскільки утворення дефектів потребує витрат певної енергії, величина якої визначається їхнім типом, то найімовірніше утворюватимуться точкові, нульмірні дефекти: вакансії та міжвузлові атоми. Тому теплові точкові дефекти кристалічної ґратки є рівноважними дефектами структури. Навпаки, для утворення «великих», розмірних дефектів (дислокації, пори, тріщини, дефекти пакування та ін.) необхідні значні витрати енергії, тому вони не виникають за рахунок теплових флюктуацій, а відтак є нерівноважними дефектами кристалічної ґратки.

Рівноважні дефекти обов'язково виникають у кристалах за $T > 0$ К, вони розглядаються як елементарні збудження основного стану кристала, яким є стан «ідеальний кристал». В цьому аспекті рівноважні дефекти кристалічної ґратки розглядають як квазічастинки, подібно до фононів, електронів та інших квазічастинок. Отже, теплові, рівноважні дефекти ґратки є елементарними збудженнями атомної підсистеми кристала, основним станом якої є ідеальний кристал.

Дефекти за Френкелем і за Шотткі – атоми в міжвузлях і вакансії.

Атоми, як і молекули в газах, в певний момент часу володіють різними енергіями. Деякі з атомів можуть мати настільки велику енергію, що будуть здатні розірвати міжатомні зв'язки і „випаруватись” із своїх вузлів в кристалічній ґратці та „конденсуватись” у внутрішні її порожнини – міжвузля.

Також атоми можуть випаровуватись із поверхні кристалу – повністю (рис.6.1,а) або частково (рис.6.1.б), залишивши один із зв'язків із поверхневим атомом-сусідом.

Якщо E – енергія зв'язку атома із сусідами, то для внутрішнього випаровування треба перебороти зв'язок із шістьма близькими сусідами ($6E$), для повного випаровування – $5E$, а для часткового – $4E$. Звідси впливає і різна ймовірність цих процесів.

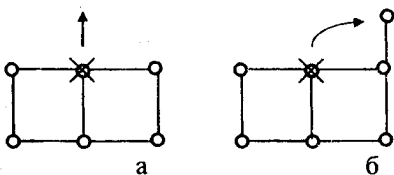


Рисунок 6.1 – Утворення поверхневих дефектів

Коли нижній атом переходить у кристалографічне положення атома, що покинув поверхню кристалу, то незаповнений атомом вузол в кристалічній ґратці – вакансія – зміщується в глибину кристалу. Тобто шляхом заміщення такі вакансії втягуються всередину кристалу і дифундують по всьому об'єму – так утворюються дефекти за Шоткі.

Концентрація дефектів N_o залежить від температури T і енергії утворення дефекту E_o :

$$N_o = N \cdot F \cdot e^{-E_o/kT} \quad (6.1)$$

де N – загальна кількість атомів в кристалі; F – безрозмірний фактор, який повільно змінюється з температурою і приблизно дорівнює $10^3 - 10^4$.

Якщо E_o дорівнює 1-2 еВ (енергія зв'язку атомів, що є найближчими сусідами, в твердому тілі складає ~ 1 еВ), то відносний вміст дефектів для різних температур приблизно дорівнює: для 300 К – $N_o/N \sim 10^{-12} \%$; для 600 К – $N_o/N \sim 10^{-3} \%$; для 900 К – $N_o/N \sim 1 \%$.

Такі дефекти є центрами прилипання носіїв, центрами їх рекомбінації, центрами розсіяння і центрами забарвлення, тобто кількість дефектів є визначальною для електричних, магнітних, оптичних, термодинамічних властивостей кристалів. Особливо вони сильно впливають на напівпровідникові плівки і дрібнокристалічні зразки.

У реальних кристалах, крім рівноважних дефектів ґратки, виявлені також нерівноважні. Вони зумовлюються неідеальними умовами росту кристала та впливами на кристал зовнішніх чинників (радіація, деформація). Під час теплового руху ці дефекти не зникають, і тому перебувають ніби в „замороженому” стані. Часто нерівноважні дефекти стабілізуються електричними, магнітними чи

пружними полями, які виникають у процесі росту кристалів, під дією зовнішніх впливів на кристал та під час фазових переходів.

Для позначення точкових дефектів найширше використовують символіку, яка була запропонована Крегером та Віком. У цій символіці великою буквою позначається тип дефекту, а індекс вказує на його кристалографічну позицію.

6.2.2 Лінійні дефекти

Під лінійними дефектами структури розуміють такі порушення будови кристала, поперечні розміри яких не перевищують декількох міжатомних віддалей, тоді як їхня довжина може досягати макроскопічних розмірів (декілька мікрон і більше). Стійкими, стабільними лінійними дефектами в кристалі є дислокації - протяжні порушення типу обірваного або зсунутого атомного шару.

Оскільки модуль зсуву для металічних монокристалів становить $\sim 10^4 - 10^5$ МПа, то теоретичне значення у моделі одночасного зсуву всіх атомів одного шару стосовно іншого становить $\sim 10^3 - 10^4$ МПа і в $10^3 - 10^4$ разів перевищує експериментальні значення. Отже, уявлення про одночасне зміщення всіх атомів одного шару стосовно атомів іншого шару суперечить експериментальним значенням критичної напруги. Для усунення цієї суперечності було зроблено припущення, що при зсуві сусідніх шарів у зміщенні беруть участь не всі атоми, а

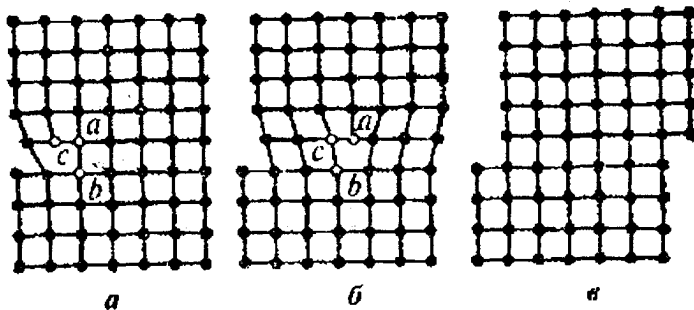


Рисунок 6.2 – Динаміка зсуву однієї частини кристала стосовно іншої

тільки невелика їх група. Для опису такого механізму було введено уявлення про особливий тип дефектів у кристалах - дислокації.

Покажемо, як здійснюватиметься зсув, якщо у кристалі є одна незавершена площина (рис. 6.2). Прикладання напруги до верхньої частини кристала спричинить розрив зв'язку між атомами „а” та „б”

(рис. 6.2,а). Під дією цієї ж напруги атом „с” переміститься вправо та вступить у зв'язок з атомом „б” (рис. 6.2,б), в результаті чого незавершена площина переміститься на один крок вправо. У подальшому зміщенні дефект переміститься до краю кристала, де і виникне сходи́нка (рис. 6.2,в).

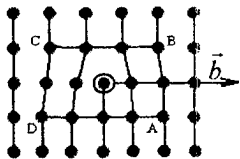


Рисунок 6.3 – Краєва дислокація

Краєва дислокація – край площини – частина кристала зсунута на період ґратки a .

Дислокації оточені полями пружних деформацій. Мірою зсуву, що викликаний рухом дислокацій, є вектор Бюргерса $\vec{b}$.

Беремо замкнутий контур ABCDA довкола дислокації проти годинникової стрілки і будуємо таку ж за числом міжатомних відстаней до ідеальної решітки. В другому випадку контур буде незамкнутим. Вектор $\vec{b}$, який кратний міжатомній відстані і перпендикулярний до крайової дислокації, називається вектором Бюргерса.

Особливий інтерес викликає випадок переорієнтації, коли кут повороту збігається з кристалографічним і в результаті в кристалах спостерігається двійниковання.

Двійниковання можна уявити собі як зсув атомних площин на величину BC, або їх поворот на кут значення якого визначається симетрією кристалічної структури. Внаслідок цього утворюється область кристала, яку можна розглядати як дзеркальне відображення верхньої або нижньої частин кристала стосовно площини AB та OO_1 відповідно. Отже, у випадку двійниковання утворюються спеціальні когерентні межі, які виділяють переорієнтовану область у кристалі.

6.2.3 Плоскі дефекти

Багато структурних дефектів являють собою атомні площини або в загальному випадку - поверхні, оскільки дефект не обов'язково є плоским. Найпоширенішим дефектами в кристалах, які мають форму поверхні, є межі між зернами в полікристалічних матеріалах, зокрема металах. Полікристали складаються з великої кількості монокристалічних зерен, які орієнтовані хаотично і з'єднані між собою. Кути між напрямками головних кристалічних осей у сусідніх

зернах є досить великі, а структура межі їхнього розділу є досить складною і залежить від орієнтації та вигляду сусідніх кристалів.

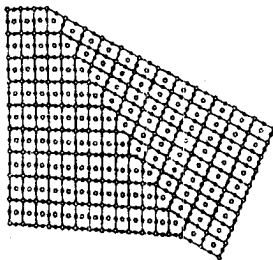


Рисунок 6.4 – Схематичне зображення розміщення атомів на межі зерен

Шари атомів на межі між зернами - це область порушеної кристалічної ґратки, товщина якої являє собою декілька атомних шарів, і вона забезпечує перехід між розорієнтованими областями (рис.6.4). Звичайно зерна в полікристалах за формою не відповідають симетрії кристала - вони ограновані поверхнями, які мають випадкову форму. З підвищенням температури рухливість атомів підвищується і деякі зерна починають рости за рахунок інших. Цей процес називають вторинною рекристалізацією, він має дуже велике значення в технології металів, напівпровідників, особливо складних.

Блочна структура матеріалів суттєво впливає на механічні властивості, а також на дифузію, реакційну здатність тощо. Часто матеріали на межі зерен відрізняються хімічним складом, якщо межі є місцем підвищеної агрегації сторонніх домішок або фазових виділень.

Загалом, процеси, які відбуваються на межах зерен, ще недостатньо вивчені, однак за рахунок широкого використання полікристалів дослідження природи меж є надзвичайно актуальними.

Найбільше вивчені межі зерен, які утворені «сіткою» крайових дислокацій і між собою нахилені на невеликі кути. Такі межі називають межами нахилу. Для них обчислена величина енергії та пружних зміщень ґратки в околі межі, інші характеристики, причому результати теоретичних обчислень добре корелюють з експериментальними даними.

Поряд з межами нахилу є також межі кручення, які розділяють дві частини кристала, повернуті одна щодо одної на невеликий кут навколо осі, перпендикулярної до межі зерен. Вона утворюється із

серії гвинтових дислокацій, подібно до межі нахилу - з ряду крайових дислокацій.

Вивчення властивостей меж зерен у полі кристалів та малокутових меж у монокристалах є складною проблемою, враховуючи, зокрема, їхню малу «товщину». Це створює труднощі у виділенні процесів, які відбуваються саме на межах і не захоплюють матеріалу поза їхніми межами. Однак надійні експерименти вказують на важливу роль меж для процесів дифузії. Крім того встановлено, що межі зерен є стоками для точкових дефектів типу вакансій та міжвузлових атомів, а також місцями локалізації підвищеної концентрації домішкових атомів. Унаслідок цього межі з дефектами створюють значні перешкоди для руху дислокацій у процесі пластичної деформації. Тому, зокрема, для отримання міцних (не крихких) металічних конструкцій намагаються сформувати дрібнозернисту структуру металів.

Як відомо, дві ідентичні розорієнтовані ділянки монокристала, з'єднані між собою так, що межа між ними є площиною симетрії, утворюють так звані двійники, які також розглядають як двовимірні дефекти.

До двовимірних дефектів належать також дефекти пакування — порушення послідовності розміщення шарів у тривимірній (АВС) або двовимірній (АВ) укладках. Виникнення дефектів пакування пов'язано з наявністю часткових дислокацій у кристалах.

Особливий вид двовимірних дефектів являють собою поверхні кристала.

6.2.4 Об'ємні дефекти

Під об'ємними розуміють дефекти, які мають значні (більші від атомних) розміри в трьох вимірах, їх часто видно у кристалах навіть при невеликих збільшеннях. До них належать тріщини, пори, включення іншої фази, кластери.

Пори (порожнистість) можуть мати різну форму, при підвищених температурах вони нерідко набувають термодинамічно-рівноважної форми у вигляді «від'ємних» кристалів із симетрією, яка властива матриці.

Викликає інтерес еволюція кристала, дуже збагаченого вакансіями. В цьому випадку розпад «перенасиченого» від'ємного твердого розчину відбувається в дві стадії: *коагуляцію* (злипання) окремих вакансій у невеликі скупчення - мікропори; *коалесценцію* —

процес, який полягає в подальшому рості одних та розчиненні інших мікропор.

Мозаїчна структура: Реальні кристали мають мозаїчну структуру – вони побудовані із блоків правильної форми, розташовані тільки приблизно паралельно один до одного.

Розміри блоків – $10^{-4} - 10^{-6}$ см, а величина кутів між ними – від кількох секунд – до кількох десятків хвилин.

Гратка в такому приповерхневому шарі викривлена. Границі зерен і блоків є носіями надлишкової енергії, що підвищує протікання хімічних реакцій, поліморфних перетворень, дифузії...; вони є активними центрами розсіяння носіїв струму, тобто в значній мірі визначають електропровідність твердого тіла.

Іншим типом об'ємних дефектів у кристалах є **кластери**. Традиційний термін «кластер» означає групу атомів у кристалі, які утворюють мікрообласть, у межах якої виконується операція трансляційної симетрії для всіх елементів кластера. У сучасній фізиці це поняття розширене, і під кластером розуміють певне впорядковане розміщення атомів, в якому є ближній порядок. Кластери можуть бути виявлені як у кристалі, так і «самостійно», виступаючи „будівельним матеріалом" для нових сполук.

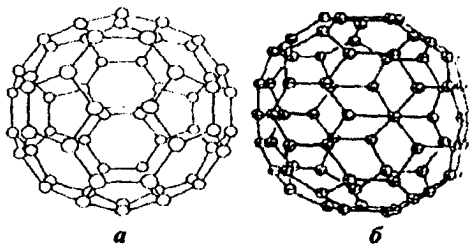


Рисунок 6.5 – Схематичне зображення молекул фулерену

На початку 90-х років була розроблена технологія добування фулеритів, яка ґрунтується на термічному розпиленні графітових електродів у дуговому розряді. Це дало змогу отримувати фулерити та вивчати їхні властивості не тільки у молекулярній формі, але й синтезувати з них нові кристалічні матеріали, які називають фулеренами. Дослідження показали, що фулерени та фулерити володіють унікальними властивостями. Дослідження електричних і

магнітних властивостей фулеренів легованих лужними металами, зумовило відкриття в них явища надпровідності. Згодом була виявлена ще одна цікава особливість фулеренів - здатність утворювати трубчасті волокна - нанотрубки, які є надзвичайно стійкими щодо хімічної дії, і є тоншими та міцнішими за інші відомі волокна. Водночас залежно від геометричних параметрів такі нанотрубки можуть володіти властивостями металу, напівпровідника чи діелектрика.

6.3 Експериментальні методи вивчення структури твердих тіл

Як вже було сказано вище, властивості кристалів визначаються ближнім порядком, але наявність різноманітних дефектів в реальних кристалах вносить суттєву коректуру в їх властивості. Тому дуже важливим є набір різноманітних способів дослідження як структури реальних кристалів, так і виявлення наявних у них типів дефектів.

6.3.1 Інтроскопія

Останнім часом бурхливо розвинулась інтроскопія (в перекладі з грецької “інтро” – всередину, “скоп” – бачу) – розділ прикладної фізики, метою якого є створення методів і приладів, які забезпечують вивчення внутрішніх властивостей і якостей непрозорих для звичайного світла матеріалів, деталей машин без їх руйнування.

Фізичною основою інтроскопії є взаємодія проникаючих випромінювань з речовиною, в якій вони поширюються. Взаємодія ця може проявлятися як у зміні коефіцієнта поглинання випромінювань на шляху їх поширення всередині досліджуваного тіла, так і в зміні характеристик, пов'язаних відповідно з відбиванням, дисперсією, поляризацією, дифракцією, комптон-ефектом, ефектом Мессбауера, ядерними реакціями, магнітним резонансом тощо.

Невидимих проникаючих випромінювань нині відомо вже багато: це гамма-випромінювання високих енергій, рентгенівські та інфрачервоні промені, радіовипромінювання, корпускулярні випромінювання різних видів (електрони, протони, нейтрони, α -частинки тощо). Високу проникаючу здатність мають також магнітні та електромагнітні поля, пружні механічні коливання високої частоти (ультразвук). І цю властивість успішно використовують для проникнення всередину непрозорих матеріалів або для вивчення процесів, що протікають в них. Застосовуючи найновіші методи електронного перетворення випромінювання, яке провзаємодіяло із

речовиною, отримують практичну можливість бачення в будь-якому непрозорому середовищі і роблять таким чином весь навколишній непрозорий світ наче прозорим.

Інформаційна здатність засобів інтроскопії, тобто одержання необхідних результатів у дослідження внутрішніх областей непрозорих тіл і середовищ, залежить головним чином від таких факторів:

- фізичної природи проникаючого випромінювання;
- ступеня взаємодії цього випромінювання з речовиною;
- інтенсивності, спектра і геометрії розподіленого потоку проникаючих випромінювань;
- матеріалу, структури й геометрії досліджуваного об'єкта тощо.

Важливим є для кожного непрозорого матеріалу підібрати свій вид проникаючих випромінювань.

Інфрачервоні інтроскопи – найбільш досконалі серед інших, дозволяють здійснювати спостереження і в проникаючому, і у відбитому світлі.

Сферою їх інтенсивного використання є: 1) дослідження якості напівпровідникових монокристалів, наприклад, вдалось спостерігати розчинений кисень у монокристалі кремнію та його розподіл по довжині зливка, що зумовлене коливаннями температурного режиму під час вирощування кристалів; 2) контроль чистоти напівпровідникових матеріалів для лазерної техніки і регулярності розташування атомів у вузлах кристалічної ґратки, що впливає на розбіжність лазерного променя; 3) спостереження за зонами дислокацій та межами кристалічних зерен; 4) слідування за ступенем чистоти нафти в магістральних трубопроводах, за концентрацією розчинених у ній газів, за утворенням емульсії тощо; 5) дослідження твердих газових включень в різних мінералах, концентрації і розподілу у них домішок...

Термоінтроскопи – термовізори – представники наймолодшої галузі інтроскопії. Її предметом є температурні поля, що виникають при функціонуванні різних речовин і організмів, – так звані спонтанні теплові поля. Даючи багатoelementну інформацію не тільки про внутрішню будову непрозорих тіл і речовин, але й про фізико-хімічні процеси, що відбуваються в них, про наявність різних дефектів, термоінтроскопія відкриває широкі можливості для вдосконалення засобів неруйнівного контролю і випробувань матеріалів, вузлів,

агрегатів і цілих споруд. Інтенсивно впроваджується нова галузь інтроскопії в медицині.

Радіоінтроскопи використовують електромагнітне випромінювання -- радіохвилі частотою від кількох герц до кількох сотень тисяч мегагерц. Адже вони мають винятково високу інформаційну здатність. Усі досліджувані матеріали і тіла так впливають на проходження, відбивання, поглинання, зміну фази, поляризації, розсіяння і спектрального складу електромагнітних полів радіохвиль, що з їх допомогою можна одержати вичерпні дані про характеристики і параметри самого матеріалу, а також відхилення від номіналу в цьому чи іншому об'єкті дослідження.

Ультразвукова дефектоскопія отримала перспективу нового розвитку з виникненням квантової акустики. З підвищенням частоти ультразвукових хвиль їх довжина хвилі стає настільки малою, що хвилі починають "помічати" дискретну структуру твердих тіл -- кристалічну йонну решітку. Виявляє, що надвисокочастотні ультразвуки є чудовим інструментом для вивчення найтонших властивостей твердого тіла. оскільки ультразвук значно менше поглинається металом, ніж рентгенівське, наприклад, випромінювання, то сучасні ультразвукові інтроскопи мають можливість "заглянути" як всередину застиглої сталевий виливка, так і всередину людського організму, де він значно чутливіше реагує на зміни властивостей речовини і тому дає чіткішу картину патологічних змін в організмі.

В **магнітних інтроскопах** як проникаюче випромінювання використовуються магнітні поля, які, проходячи через метали, "рисують" на їх поверхні або на екрані електроннопроменевої трубки внутрішню будову досліджуваних виробів, а також різні виявлені в них дефекти. Важливою і здебільшого необхідною умовою для виявлення дефектів магнітним методом є перпендикулярне до напрямку магнітного поля розташування дефектів. Адже за іншого їх розташування ефект викривлення (спотворення) магнітного поля буде мінімальний. Принцип дії магнітного дефектоскопа полягає в зміні магнітного опору певної досліджуваної ділянки за наявності в ній дефекту, що і фіксується відхиленням стрілки від положення, що відповідає ділянкам без дефектів. Розсіяння магнітного потоку біля дефектів використовують в магнітографічному (запис на магнітну стрічку) і в ферозондовому методах (контроль якості гарячекатаних труб, залізничних рейок на колії, ферозондові товщиноміри тощо).

Високу проникну здатність мають гамма-промені та рентгенівське випромінювання. Їх проходження через речовину супроводиться електричними явищами, в основі яких лежить йонізація речовини, звідки й походить назва “йонізуюче випромінювання”. Інформацію про будову досліджуваного матеріалу несуть як рентгенівські промені, що пройшли через досліджуваний об’єкт, так і ті, що розсіяні (відбиті) в об’єкті. В інтроскопії ширше застосування знайшли не розсіяні, а промені, що пройшли через об’єкт.

Гамма-інтроскопія – це візуальне спостереження об’єктів, явищ і процесів в оптично непрозорих тілах і середовищах, а також в умовах поганої видимості. В основі гамма-інтроскопії лежать гамма-випромінювання.

Гамма-випромінюванням називається електромагнітне випромінювання, що виникає при переході атомних ядер із збудженого стану в більш низький енергетичний стан. У таких процесах число протонів і нейтронів у ядрі не змінюється, але випускаються γ -кванти. Спектр γ -випромінювання завжди дискретний, оскільки дискретні енергетичні рівні самого ядра. Енергії γ -квантів, що випускаються атомними ядрами, лежать у межах від 10 кеВ до 5 МеВ. Квантам таких енергій відповідають довжини хвиль від 10^{-10} до 10^{-13} м.

Перехід ядра із збудженого стану в нормальний може бути однократним, коли ядро після випускання одного γ -кванта переходить у нормальний стан. Перехід може бути і каскадним внаслідок послідовних випускань декількох γ -квантів. Ізольований вільний нуклон випустити γ -квант не може, оскільки при цьому буде порушення законів збереження енергії і імпульсу. Проте такий процес відбувається всередині ядра, оскільки випущений або поглинутий γ -квант може обмінюватись імпульсом не тільки з розглядуваним нуклоном, але й з іншими нуклонами ядра. Таким чином, випускання γ -променів є внутрішньоядерний, а не внутрішньо-нуклонний процес.

Випромінювання ядром γ -кванта не веде до зміни атомного номера або масового числа, на відміну від інших видів радіоактивних перетворень. Спектр гамма-випромінювання є лінійчатим, тобто складається з ряду дискретних ліній. Вивчення спектрів гамма-випромінювання дозволяє визначити енергію збуджених станів ядер.

Гамма-кванти з великими енергіями випромінюються при розпаді деяких елементарних частинок. Гамма-випромінювання при

розпаді елементарних частинок також утворить лінійчатий спектр. Гамма-випромінювання, що утвориться при проходженні швидких заряджених частинок через речовину, виникає внаслідок їхнього гальмування в кулонівському полі атомних ядер речовини. Гальмівне гамма-випромінювання, так само як і гальмівне рентгенівське випромінювання, характеризується суцільним спектром, верхня границя якого збігається з енергією зарядженої частки, наприклад електрона. У прискорювачах заряджених часток одержують гальмівне гамма-випромінювання з максимальною енергією до декількох десятків ГеВ.

Гамма-випромінювання володіє великою проникаючою здатністю, тобто може проникати крізь великі товщі речовини без помітного ослаблення. Основні процеси, що відбуваються при взаємодії гамма-випромінювання з речовиною, - фотоелектричне поглинання (фотоэффект), комптонівське розсіювання (комптон-ефект) і утворення пари "електрон-позитрон". При фотоэффекті відбувається поглинання γ -кванта одним з електронів атома, що вилітає за межі атома. При комптон-ефекті відбувається розсіювання γ -кванта на одному з електронів, слабо зв'язаних з атомом. На відміну від фотоэффекта, при комптон-ефекті γ -квант не зникає, а лише зменшує енергію (збільшується довжина хвилі) і напрямок руху. Якщо енергія γ -кванта перевищує 1,02 МеВ, стає можливим процес утворення електрон-позитронних пар в електричному полі ядер.

Для характеристики ослаблення гамма-випромінювання в речовині звичайно користаються коефіцієнтом поглинання, що показує, на якій товщині h речовини інтенсивність I_0 падаючого пучка гамма-випромінювання послаблюється в e раз: $I = I_0 e^{-\mu_0 h}$. Тут μ_0 - лінійний коефіцієнт поглинання гамма-випромінювання. Іноді вводять масовий коефіцієнт поглинання. Для вимірювання енергії гамма-випромінювання в експериментальній фізиці застосовуються гамма-спектрометри різних типів, що працюють здебільшого на вимірюванні енергії вторинних, електронів. Основні типи спектрометрів гамма-випромінювання: магнітні, сцинтиляційні, напівпровідникові, кристал-дифракційні.

Вивчення спектрів ядерних гамма-випромінювань дає важливу інформацію про структуру ядер. Спостереження ефектів, зв'язаних із впливом зовнішнього середовища на властивості ядерного гамма-випромінювання, використовується для вивчення властивостей твердих тіл.

Дія на живий організм гамма-випромінювання подібно до дії інших видів іонізуючих випромінювань. Гамма-випромінювання може викликати променеву хворобу організму. Характер впливу гамма-випромінювання залежить від енергії γ -квантів і просторових особливостей опромінення, наприклад, зовнішнє чи внутрішнє.

Гамма-випромінювання знаходить застосування в техніці, наприклад для виявлення дефектів у металевих деталях - гамма-дефектоскопія. Вона використовується на рівні з рентгенівською дефектоскопією. Основний принцип роботи - вимірювання параметрів потоку випромінювання, яке пройшло через досліджуваний об'єкт. Оскільки енергія γ -кванта більша за енергію кванта рентгенівського випромінювання, то проникна здатність гамма-випромінювання набагато більша. Відповідно, гамма-дефектоскопія дає змогу визначати ті дефекти, які не може виявити рентгенівська дефектоскопія.

У радіаційній хімії гамма-випромінювання застосовується для каталізу хімічних перетворень, наприклад, процесів полімеризації. Гамма-випромінювання використовується в харчовій промисловості для стерилізації продуктів харчування. Основними джерелами гамма-випромінювання служать природні і штучні радіоактивні ізотопи, а також електронні прискорювачі. Гамма-випромінювання також використовується в медицині для лікування пухлин, для стерилізації приміщень, апаратури і лікарських препаратів. Гамма-випромінювання застосовують для одержання мутацій з наступним добором господарсько-корисних форм. Так виводять високопродуктивні сорти мікроорганізмів (наприклад, для одержання антибіотиків) і рослин.

Підсумовуючи, можна сказати наступне:

- Високі швидкості технологічних процесів і великі масштаби сучасного потокового виробництва вже сьогодні зробили практично неможливим застосування ручного і вибіркового контролю якості продукції і самого процесу. Разом з тим безперервне зростання вимог до надійності промислових агрегатів, машин і конструкцій викликає необхідність максимального збільшення кількості об'єктивної багатоелементної інформації про внутрішні властивості і якість контрольованих виробів або процесів без їх руйнування при високій швидкості, обробки цієї інформації.

- Встановлено, наприклад, що більшість створених засобів контролю абсолютно не придатні для перевірки якості конструкції сучасних

об'єктів авіаційної і космічної техніки. Всі ці вимоги справедливі і для засобів контролю якості виробів в автомобільній і тракторній промисловості, елементів морських і річкових суден і т.д.

- Створення раціональних методів і ефективних засобів отримання багатоелементної інформації з одночасною швидкісною обробкою її і складає суть проблеми інтроскопії.

6.3.2 Використання випромінювання трьох видів: фотонів, електронів та нейтронів для вивчення структури твердих тіл

Для вивчення атомної будови кристалів використовують дифракцію та розсіяння рентгенівського випромінювання, електронів і нейтронів. Розвиток структурного аналізу почався від появи праці М. Лауе (1912 р.).

Розглянемо детальніше, як відбувається дифракція від просторових структур. Помістимо дві дифракційні решітки одну за одною так, щоб їхні штрихи були взаємно перпендикулярними. Перша решітка (штрихи якої, наприклад, вертикальні) дасть у горизонтальному напрямку ряд максимумів, положення яких визначаються умовою:

$$d_1 \sin \varphi_1 = \pm m_1 \lambda \quad (m_1 = 0, 1, 2, \dots).$$

Друга решітка (з горизонтальними штрихами) розіб'є кожний з утворених першою решіткою пучків на розташовані вертикально максимуми, положення яких визначаються умовою:

$$d_2 \sin \varphi_2 = \pm m_2 \lambda \quad (m_2 = 0, 1, 2, \dots)$$

У підсумку дифракційна картина буде мати вигляд правильно розташованих плям, кожній з яких відповідає два цілочислені індекси m_1 і m_2 . Така ж дифракційна картина вийде, якщо замість двох роздільних решіток взяти одну прозору пластинку з нанесеними на неї двома системами взаємно перпендикулярних штрихів. Подібна пластинка являє собою двовимірну періодичну структуру (звичайна решітка — одновимірну структуру). Вимірявши кути φ_1 і φ_2 , що визначають положення максимумів, і знаючи довжину хвилі λ , можна знайти періоди структури d_1 і d_2 .

Для виникнення дифракційних максимумів необхідно, щоб період структури d був більший від λ .

Дифракція спостерігається також на тривимірних структурах, тобто просторових утвореннях, що виявляють періодичність по трьох напрямках, що не лежать в одній площині. Подібними структурами є всі кристалічні тіла. Однак їхній період (порядку 0,1 нм) занадто

малий для того, щоб можна було спостерігати дифракцію у видимому світлі. У випадку кристалів умова $d > \lambda$ виконується тільки для рентгенівських променів. Уперше дифракція рентгенівських променів на кристалах спостерігалася в 1913 р. у досліді Лауе, Фрідріха й Кніппінга (Лауе належить ідея, іншим авторам — здійснення дослідів).

Російський учений Вульф і англійські вчені У. Г. і У. Л. Брегги показали незалежно один від одного, що розрахунок дифракційної картини від кристалічної решітки можна здійснити в такий спосіб. Проведемо через вузли кристалічної решітки паралельні рівновіддалені площини, які ми будемо називати атомними шарами. Якщо падаюча на кристал плоска хвиля, то вторинні хвилі, породжені атомами, що лежать у такому шарі, також будуть плоскими.

Таким чином, сумарну дію атомів, що лежать у тому самому шарі, можна представити у вигляді плоскої хвилі, що відбилася від атомного шару за звичайним законом відбиття.

Плоскі вторинні хвилі, що відбилися від різних атомних шарів, когерентні і будуть інтерферувати одна з одною подібно хвилям, що посиляються у даному напрямку різними щільностями дифракційної решітки. При цьому, як й у випадку решітки, вторинні хвилі будуть практично погашати одна одну у всіх напрямках, крім тих, для яких різниця ходу між сусідніми хвилями є кратною λ . Отже, напрямки, у яких будуть спостерігатись дифракційні максимуми, визначаються умовою

$$2ds \sin \theta = \pm m\lambda. \quad (m=1, 2, \dots). \quad (6.1)$$

Це співвідношення називається формулою Брегга - Вульфа. Слід зауважити, що помітну інтенсивність будуть мати тільки ті максимуми, які виходять за рахунок відбиттів від шарів, досить густо засіяних атомами.

Дифракція рентгенівського випромінювання на кристалах знаходить два основних застосування. Вона використовується для дослідження спектрального аналізу рентгенівського випромінювання (рентгенівська спектроскопія), і для вивчення структури кристалів (рентгеноструктурний аналіз).

Визначаючи напрямки максимумів, що виходять при дифракції досліджуваного рентгенівського випромінювання на кристалах з відомою структурою, можна обчислити довжини хвиль. Спочатку для визначення довжин хвиль були використані кристали кубічної

системи, причому міжплощинні відстані визначалися із щільності й відносної молекулярної маси кристала.

У методі структурного аналізу, запропонованому Лауе, пучок «білого» рентгенівського випромінювання направлявся на нерухомий монокристал.

Лауе показав, що коли пучок рентгенівського випромінювання проходить через кристал, то відбувається дифракція, причому розподіл дифракційних максимумів точно відповідає симетрії кристала. Це зумовлено тим, що звичайний тривимірний кристал з періодичною структурою являє собою дифракційну решітку для рентгенівського випромінювання, оскільки його довжина хвиль є порівнянна з міжатомною відстанню в кристалах. Дифракційні максимуми виникають у тих напрямках, які задовольняють умову Вульфа – Бреґґів (6.1), тобто лише для певних напрямів і міжплощинних відстаней.

Основні методи рентгеноструктурного аналізу кристалів залежно від умов реєстрації дифракційної картини поділяються на дві групи: 1) кут падіння променів на кристал постійний, змінюється довжина хвилі; 2) довжина хвилі постійна, а змінюється кут падіння. Для цих двох видів і фіксується дифракційна картина, що задовольняє умову Вульфа - Бреґґів.

До першого методу належить *метод Лауе*. На кристал, орієнтований під певним кутом до рентгенівського випромінювання, падає пучок такого немоноенергетичного йонізуючого випромінювання. Через неперервність спектра рентгенівського випромінювання лише ті хвилі, які задовольняють умову (6.1), дифрагуватимуть. В результаті на фотопластинці за кристалом утвориться дифракційна картина, симетричне розташування темних плям.

За положенням цих плям визначають форму і розмір елементарної комірки. Вимірюючи інтенсивності (кількісно) дифрагованих променів, можна визначити розташування атомів в елементарній комірці. Чим різкіші і чіткіші плями спостерігаються на фотопластинці, тим структура кристалічної решітки ідеальніша. Якщо плями і розмиті і широкі, то це означає, що в кристалі існують певні порушення решітки, структурні дефекти та інші відхилення від ідеальності. Отже, метод Лауе досить просто дає інформацію про структурну досконалість або недосконалість кристалів.

Для другого методу можливі два випадки.

Метод обертання. Використовується моноенергетичне йонізуюче рентгенівське випромінювання, а кристал повертається навколо осі кристалографічної зони перпендикулярно до падаючого пучка. Різні площини кристала послідовно займають положення, що відповідає умові дифракції.

Метод порошку (Дебая-Шеррера) полягає в тому, що полікристал або дрібний порошок з монокристалічних зерен освітлюється монохроматичним пучком. Із безлічі різнорідних мікрокристаликів завжди знайдуться такі, орієнтація яких задовольняє умову дифракції.

На основі експериментальних результатів за дифракційною картиною можна зробити висновок про геометрію решітки, а за інтенсивністю дифракції — про розподіл атомів у комірці. Інтенсивність дифракційних максимумів вимірюється за ступенем почорніння фотопластинки або за допомогою електронних методів. Можна її виміряти і за допомогою автоматичних дифрактометрів. За відносною інтенсивністю дифракційних максимумів визначається розподіл електронної густини, тобто ймовірність знаходження електронів в тій чи іншій точці решітки.

Зазначимо ще, що за інтенсивністю розсіяння рентгенівського випромінювання в кристалі визначають швидкості поширення пружних хвиль, анізотропію і пружні модулі, спектр пружних коливань. Останнім часом методи рентгеноструктурного аналізу широко використовуються для дослідження структури реальних кристалів.

Для дослідження структури тонких плівок (на пропускання) і поверхневих шарів (на відбивання) використовується дифракція електронів. Можна досліджувати процес росту кристалів, структуру тонких плівок, вплив окислення на структуру поверхні і, нарешті, природу процесів полірування і мащення.

Енергію, яку повинен мати електрон, щоб дифракційні ефекти мали місце, знаходять із співвідношення де Бройля:

$$\lambda = h/mv, \quad (6.2)$$

де m і v — маса і швидкість частинки.

Для того щоб довжина хвилі була порядку атомних відстаней у кристалах, різниця потенціалів V має бути близько 150 В:

$$\lambda = 12,25/\sqrt{V} \quad (6.3)$$

Тут λ виражається в нанометрах, а V — у вольтах.

До установки для вивчення дифракції електронів входять: вакуумна камера, електронна пушка, держак зразка (плівок) і фотопластинка або флуоресціюючий екран для реєстрації картини дифракції.

Для дослідження структури кристалів використовується також дифракція нейтронів. Нейтрони розсіюються в основному ядрами і незначно електронами, за винятком тих випадків, коли електрони неспарені і створюють навколо атомів магнітне поле, оскільки нейтрон має магнітний момент і розсіюється магнітним полем неспарених електронів. Це дає змогу визначити ймовірність розподілу неспарених електронів у кристалах, а також напрям магнітних дипольних моментів відносно осей кристала.

Завдяки наявності у нейтронів магнітного моменту вони взаємодіють з “магнітними” електронами твердого тіла; тому використання нейтронів має велику цінність для структурного аналізу магнітних кристалів. В немагнітних матеріалах нейтрони взаємодіють з ядрами атомів, що утворюють ґратку.

Метод дифракції нейтронів виявився дуже корисний при визначенні локалізації окремих атомів (наприклад, атомів водню) у молекулах і є більш точним, ніж рентгенівський метод.

Таким чином, дифракційні методи - це сьогодні основні експериментальні методи дослідження структури твердих тіл.

Сучасна фізика трактує всі матеріальні об’єкти як такі, що володіють подвійною природою, адже вони проявляють як хвильові, так і корпускулярні властивості.

Найбільш яскраво хвильові властивості проявляються у мікрооб’єктів (елементарних частинок). Адже внаслідок малої маси m довжина хвилі де Бройля для них виявляється близькою з міжатомними відстанями в кристалах. А це означає, що кристали стають для цих об’єктів потенційними дифракційними ґратками. Тобто під час взаємодії з кристалічною ґраткою спрямованого на неї пучка елементарних частинок будуть спостерігатись дифракційні явища.

Якщо пучок таких електронів спрямувати на кристал, то вони будуть розсіюватись за законами дифракції. Але для цього електрони повинні володіти енергією біля 100 еВ (пройти різницю потенціалів ≈ 100 В і досягнути швидкості $\approx 10^7$ м/с), щоб довжина хвилі де Бройля була рівною $\approx 10^{-10}$ м. Адже такого порядку є міжатомні відстані в кристалах. Зафіксована на фотопластинці дифракційна картина

називається електронограмою. Вона містить інформацію про будову, дефекти та інші особливості тримірної кристалічної ґратки.

Оскільки електрони є зарядженими частинками, вони сильно взаємодіють з речовиною. Тобто глибина їх проникнення в кристал порівняно невелика. Тому структурне дослідження методом дифракції електронів найбільш суттєве (ефективне) для дослідження плівок, поверхонь, дуже тонких кристалів та газів.

Моделлю розсіювання електронів на кристалах може бути мислимий експеримент із дифракції електронів на одновірній ґратці. З хвильової точки зору цей експеримент повністю еквівалентний оптичному досліду з традиційною дифракційною ґраткою. Положення головних дифракційних максимумів в цьому випадку буде визначатись формулою ґратки

$$d \cdot \sin \theta_n = n \cdot \lambda, \quad (6.4)$$

де d – період ґратки,

n – порядок дифракційного максимуму,

λ – довжина хвилі де Бройля (3.2),

θ_n – кут дифракції.

Для малих кутів дифракції, згідно умови малості кута, отримуємо

$$\sin \theta_n \approx \operatorname{tg} \theta_n \approx \theta_n = \frac{n \cdot \lambda}{d}. \quad (6.5)$$

Якщо на деякій відстані L від ґратки помістити фотопластину, то на ній буде зафіксована дифракційна картина у вигляді вузьких дифракційних смуг, положення яких x_n визначається формулою

$$x_n = L \cdot \operatorname{tg} \theta_n. \quad (6.6)$$

Підставляючи (3.5) у (3.6), отримаємо формулу для визначення періоду кристалічної ґратки

$$d = \frac{n \cdot \lambda \cdot L}{x_n}. \quad (6.7)$$

В квантовій фізиці розподіл інтенсивності в дифракційній картині інтерпретується як розподіл ймовірності попадання електрона в різні точки екрану. Кожний електрон взаємодіє з кристалічною ґраткою як хвиля (тобто зі всією ґраткою в цілому), але на екрані він локалізується в певній точці. Таким чином дифракційна картина на екрані виникає як результат ймовірнісного процесу.

Довжина хвилі де Бройля для електронів, прискорених різницею потенціалів U , визначається за формулою

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2meU}}, \quad (6.8)$$

де $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг – маса електрона,
 $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл – його заряд,
 U – прискорююча різниця потенціалів,
 $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постійна Планка.

6.3.3 Експериментальні дифракційні методи. Метод Лауе, метод обертання кристалу, метод порошку

На даний час розроблено більш десятка методів для вивчення структурних особливостей твердих тіл за допомогою рентгенівської дифракції, причому більшість їх застосовано також і в нейтронній дифракції, хоча використовуване при цьому експериментальне устаткування буде зовсім іншим. Варто помітити, що з рентгенографічних методів, що коротко згадуються в цьому розділі, в нейтронографії майже зовсім не використовується метод Лауе, у той час як широко застосовуються метод обертання кристала, метод порошку, у яких використовуються колімовані пучки монохроматичних нейтронів.

Розглядаючи брегівську дифракцію пучка рентгенівських променів на монокристалі, варто зауважити, що для одержання інтерференції з посиленням і ефективним відображенням відповідно до умови (6.1) необхідно мати визначену комбінацію величин d , θ і λ . Тому монохроматичні рентгенівські промені, що падають на кристал під довільним кутом, звичайно майже не відбиваються. Потрібно або використовувати рентгенівські промені в більшому діапазоні довжин хвиль для фіксованого кута падіння (метод Лауе), або мати можливість змінювати кут, під яким, монохроматичні промені входять у кристал. Остання умова при обертаннях чи коливаннях кристала виконується автоматично, а також у методі Вейзенберга. У методі Дебая - Шеррера використовується порошкоподібний зразок, так що кожний із кутів падіння може виявитися придатним для деяких кристалітів.

Метод Лауе дуже простий як з погляду здійснення його принципу, так і його експериментального здійснення.

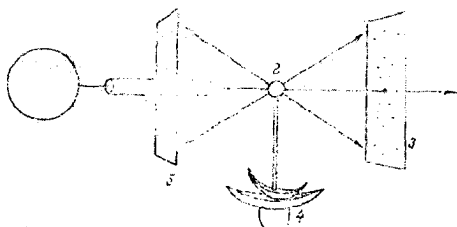


Рисунок 6.6 — Плоска камера Лауе, що використовує монохроматичне рентгенівське випромінювання

Фотографії плям Лауе можна одержувати для розсіювання як уперед, так і назад, зразок може повертатися навколо трьох ортогональних осей; повторна фотозйомка виконується для того, щоб перевірити правильність встановленої орієнтації. 1 — джерело рентгенівського випромінювання; 2 — зразок; 3 — положення фотопластинки для прямої фотозйомки; 4 — гоніометричний пристрій; 5 — положення фотопластинки для зворотної фотозйомки; 6 — коліматор.

Вузкий пучок рентгенівський: променів падає на монокристал так, як показано на рис.6.6. Пучок має широкий діапазон довжин хвиль, що задовольняє виконання умови дифракційного рефлексу. На рисунку показані два положення фотопластинки для реєстрації набору дифракційних плям, розподіл яких характеризує структуру й орієнтацію кристала.

У випадку коли структура кристала невідома, набір дифракційних плям може піддаватися розшифровці, оскільки при відображенні від однієї і тієї ж серії площин в ту саму крапку фотопластинки можуть відбитися кілька хвиль різної довжини, яким відповідають різні порядки дифракційних максимумів. Тому метод Лауе рідко використовується для дослідження нових структур. Він знаходить застосування головним чином для визначення орієнтації кристала відомої структури. На рис. 6.6 показана схема закріплення досліджуваного кристалу в тривісному гоніометрі. По відомому визначенню плям, отриманому після деякої грубої попередньої установки кристала, можна визначити, на який точно кут потрібно повернути кристал, щоб головна його площина ідеально співпала з віссю камери Лауе.

Сама назва *методу обертання кристала* означає, що в ньому кут падіння пучка θ змінюється в часі, у той час як

рентгенівські промені (чи нейтрони) є монохроматичними. На рисунку 6.7 зображені компоненти відповідної експериментальної установки.

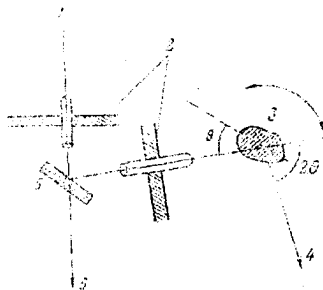


Рисунок 6.7 – Схема установки, в якій застосовується метод обертання кристала

У цьому методі використовується монохроматичне рентгенівське випромінювання, що виходить за рахунок брегівських відображень на кристалі-монокроматорі. При обертанні зразка усередині камери в ту чи іншу сторону на фотоплівці, згорнутій в циліндр, вісь якого збігається з віссю обертання кристала, реєструється серія дифракційних зображень. 1 — рентгенівське джерело; 2 — коліматори; 3 — кристалічний зразок; 4 — відбитий (дифрагований) пучок до фотопластинки чи лічильника; 5 — кристал-монокроматор; 6 — невідхилений пучок (небажані довжини хвиль).

З безперервного спектру рентгенівських променів неважко виділити монохроматичне випромінювання (звичайно це лінія K_{α} матеріалу, з якого зроблений катод рентгенівської трубки), причому в якості монокроматора можна використовувати будь-який придатний монокристал. При повороті досліджуваного зразка в ту чи іншу сторону всякий раз, коли виконується умова Брега, на фотоплівці, згорнутій в циліндр, коаксіальний з віссю обертання кристала, реєструється розподіл дифракційних плям. Кут відхилення цих плям щодо напрямку падаючого пучка в площині, перпендикулярній осі циліндра, дорівнює 20° і, зрозуміло, більшість плям також зміщено в напрямку осі циліндра. До методів, заснованих на принципі обертання кристала і призначених для одержання більшої інформації про його елементи симетрії, відносяться також метод хитання (метод осцилюючого кристала), метод Вейсенберга і метод прецесії. Докладно всі ці методи описані в книзі Вульфсона і Бюргера.

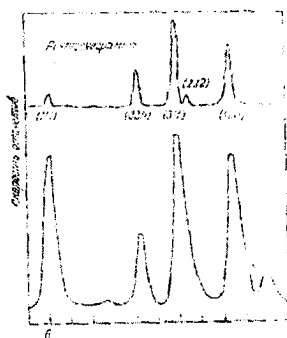


Рисунок 6.8 Порівняння результатів рентгено- і нейтронографічного досліджень магнетиту Fe_3O_4

Замість того щоб використовувати монохроматичне рентгенівське випромінювання і зміну від часу кута θ , можна виготовити кристалічний зразок таким чином, що в ньому будуть реалізовані всі кути падіння на нього рентгенівських променів. Це здійснюється у *методі Дебая — Шеррера*, у якому як кристалічний зразок використовується здрібнений порошок з випадковою орієнтацією кристалитів. Промені, що для того чи іншого кристаліту задовольняють умові Брегга, виходять із зразка по напрямках уздовж утворюючих концентричних конусів, вісь яких збігається з напрямком падаючого променя. При цьому на фотопластинці реєструється серія концентричних окружностей. Аналогічно при дифракції електронів порівнюються дифракційні картини від двох металевих плівок, в одній з яких орієнтація кристалітів є випадковою, і на фотопластинці реєструються кільця, а в іншій має переважна орієнтація і на фотопластинці реєструються плями. Фотометричної картини інтерференційних кілець, отриманої в порошковій рентгенівській камері, дає криву з добре вираженими піками при різних кутах Брегга.

У більшості експериментів по рентгенівському дослідженню методом обертання кристала фотопластинку заміняють чутливим лічильником рентгенівських квантів, з'єднаним із записуючим пристроєм, що вичерчує криву відрахунків, коли кристал повільно повертається. (Аналогічні пристрої для рахунку і запису використовуються й у будь-якому експерименті з дифракцією нейтронів.) Інформацію, отриману за результатами дифракції рентгенівських променів і нейтронів, можна потім порівняти для

того, щоб виявити лінії, що розділяються, наприклад, на рентгенограмі і не розділяються на нейтронограмі. Ми уже відзначали, що для одержання рефлексів від легких атомів, таких, як водень, найкраще використовувати нейтрони. У багатьох сполуках структурний фактор при відображенні від визначених площин може бути дорівнює нулю для рентгенівських променів і відмінний від нуля для нейтронів, і навпаки. Як показано на рис. 6.8, картина дифракції нейтронів у магнітному матеріалі має додаткові максимуми, яких немає на рентгенограмі; ці додаткові максимуми обумовлені магнітним упорядкуванням електронів d-оболонки.

Контрольні запитання

1. Які властивості кристалів відносяться до структурно-чутливих?
2. Які властивості кристалів відносяться до структурно-нечутливих?
3. До якого виду дефектів відносяться дефекти Шоткі?
4. Що таке краєва дислокація?
5. Які види об'ємних дефектів ви знаєте?
6. Що означає термін інтроскопія?
7. Які види випромінювання використовуються для вивчення дефектів в кристалах?
8. В чому суть методу обертання кристалу?

Тести для контролю засвоєння матеріалу:

1. Структурно-нечутливими властивостями кристалічних тіл називаються такі, які...

А. дуже сильно залежать від наявності та концентрації точкових дефектів. Б. визначаються кількістю дислокацій та центрів забарвлення. В. визначаються природою хімічного зв'язку, структурою та хімічним складом кристала. Г. суттєво залежать від впливу різних полів.

2. До структурно-чутливих властивостей кристалічних тіл належать:

А. Густина, молярна маса, питома теплоємність. Б. Об'єм, діелектрична проникність. В. Електропровідність, гістерезисні ефекти в сегнетоелектриках та феромагнетиках, забарвлення, люмінесценція, механічні і пластичні властивості. Г. Маса, магнітна проникність, температура плавлення.

3. Структурне дослідження методом дифракції електронів найбільш суттєве (ефективне) для дослідження...

А. локалізації окремих атомів (наприклад, атомів водню) у молекулах, що знаходяться в об'ємі речовини, і є більш точним, ніж рентгенівський метод. Б. плівок, поверхонь, дуже тонких кристалів та газів. В. структурної досконалості або ж недосконалості (наявності дефектів) кристалів. Г. товщини металічних труб, виявлення раковин, тріщин тощо.

4. Метод дифракції нейтронів виявився дуже корисним для...

А. локалізації окремих атомів (наприклад, атомів водню) у молекулах, що знаходяться в об'ємі речовини, і є більш точним, ніж рентгенівський метод. Б. дослідження плівок, поверхонь, дуже тонких кристалів та газів. В. вивчення структурної досконалості або ж недосконалості (наявності дефектів) кристалів. Г. вимірювання товщини металічних труб, виявлення раковин, тріщин тощо.

5. За допомогою вимірювання інтенсивності розсіяного рентгенівського випромінювання в кристалі визначають...

А. локалізацію окремих атомів (наприклад, атомів водню) у молекулах, що знаходяться в об'ємі речовини. Б. досконалисть плівок, поверхонь, дуже тонких кристалів та газів. В. товщини металічних труб, виявлення раковин, тріщин тощо. Г. швидкість поширення пружних хвиль, анізотропію і пружні модулі, спектр пружних коливань, досконалисть структури реальних кристалів.

6. Кристали стають для мікрочастинок потенційними дифракційними ґратками, оскільки...

А. довжина хвилі де Бройля для них виявляється близькою з міжатомними відстанями в кристалах. Б. вони практично не взаємодіють із молекулами кристалічної ґратки. В. за будь-якого значення їх швидкості буде виконуватися умова Вульфа-Брегґів. Г. Серед наведених відповідей немає правильної.

7. На дифракційну решітку з періодом d перпендикулярно до її площини падає паралельний монохроматичний пучок світла з довжиною хвилі λ . Яка з наведених нижче умов виконується для кута φ , під яким спостерігається перший головний максимум? 1. –

$$\cos \varphi = \frac{\lambda}{d} \quad 2. - \quad \sin \varphi = \frac{\lambda}{d} \quad 3. \quad \sin \varphi = \frac{d}{\lambda} \quad 4. \quad \cos \varphi = \frac{d}{\lambda} .$$

А. 1. Б. 2. В. 3. Г. 4. Д. Серед відповідей А-Г немає правильної.

8. Для яких променів звичайний тривимірний кристал з періодичною структурою проявляє властивості дифракційної решітки?

А. Тільки для інфрачервоного випромінювання. Б. Для радіохвиль метрового і дециметрового діапазону. В. Для ультразвукових хвиль. Г. Для електромагнітного випромінювання видимого діапазону. Д. Для рентгенівського випромінювання, оскільки його довжина хвиль порівнянна з міжатомною відстанню в кристалах.

9. Дифракційні методи - це сьогодні основні експериментальні методи дослідження структури кристалів (твердих тіл) з використанням випромінювань ...

А. метрового діапазону. Б. видимого діапазону. В. з найбільш можливою довжиною хвилі. Г. з найменш можливою довжиною хвилі (в тому числі і дебройлівською для елементарних частинок). Д. Серед відповідей А-Г немає правильної.

10. За походженням точкові дефекти не є...

А. теплові. Б. радіаційні. В. енергетичні. Г. Правильна відповідь відсутня.

11. Під лінійними дефектами структури розуміють...

А. такі порушення будови кристала, поперечні розміри яких не перевищують декількох міжатомних віддалей. Б. такі порушення будови кристала, поперечні розміри яких не перевищують декількох мікрон. В. такі порушення будови кристала, поперечні розміри яких не перевищують декількох міліметрів. Г. Правильна відповідь відсутня.

12. Яке випромінювання використовується в плоскій камері Лауе?

А. Рентгенівське немонохроматичне. Б. Рентгенівське монохроматичне. В. Ультрафіолетове. Г. Інфрачервоне поляризоване.

13. Кластери є типом...

А. лінійних дефектів. Б. об'ємних дефектів. В. плоских дефектів. Г. точкових дефектів.

14. Що означає назва методу обертання кристалу?

А. Що досліджуються кристали у вигляді порошку. Б. Що в дослідній установці кристал обертається. В. Що використовується монохроматичне рентгенівське випромінювання. Г. Правильна відповідь відсутня.

Розділ 7 Основні властивості твердих тіл

7.1 Електропровідність металів і напівпровідників

7.1.1 Електричні властивості металів

Для пояснення електронного характеру провідності металів треба припустити, що атоми в металі частково дисоційовані на електрони і позитивні йони, внаслідок чого утворюється велика кількість так званих вільних електронів. За сучасними поглядами такими електронами є валентні електрони атомів металу, які найслабше зв'язані з ядрами атомів. У металах валентні електрони легко переходять від одного атома до іншого. Вони розділені по всій кристалічній ґратці, у вузлах якої розміщені позитивні йони. Вільні електрони в об'ємі металу беруть участь у хаотичному тепловому русі, аналогічному тепловому рухові молекул газу, а позитивні йони здійснюють теплові коливання біля положення рівноваги. В одновалентних металах на один атом припадає один вільний електрон. Тому концентрацію вільних електронів у одновалентному металі можна обчислити за кількістю атомів в одиниці об'єму металу.

Припущення про електронну природу струму в металах було обґрунтоване експериментально на початку ХХ ст. У 1901 р. німецьким фізиком Е.Рікке був проведений дослід, в якому крізь три металевих циліндри (мідний, алюмінієвий і мідний), з'єднані послідовно пришліфованими основами, пропускали електричний струм протягом тривалого часу. По цьому колу загалом прийшов електричний заряд близько 3,5 млн. Кулонів. Після припинення подачі струму і зважування циліндрів з точністю до 0,0003 г не було виявлено ніяких слідів перенесення частинок міді та алюмінію. З цього дослідів випливає, що йони не беруть участі у створенні струму в металах. Електропровідність металів зумовлена перенесенням заряджених частинок, спільних для всіх металів, і не пов'язана з відмінністю їх фізичних і хімічних властивостей.

Найпереконливішими дослідів, які підтверджують електронний характер провідності металів, є дослідів з визначення знака заряду та інертності заряджених частинок, що створюють струм. Можливість проведення таких дослідів впливає з простих розрахунків. Нехай металевий стрижень рухається поступально зі швидкістю в напрямі власної осі. З такою самою швидкістю рухаються і носії заряду внаслідок взаємодії з кристалічною ґраткою. Припустимо, що стрижень раптово гальмується і в цей момент кінці

його з'єднують нерухомим провідником з балістичним гальванометром. Оскільки носії заряду не зв'язані жорстко з кристалічною ґраткою, то вони продовжують напрямлений рух за інерцією вздовж стержня, поки взаємодія з йонами ґратки не зупинить їх. Переміщення заряджених частинок у нерухомому стрижні створить короточасний струм у замкненому колі, і гальванометр зареєструє заряд, перенесений крізь поперечний переріз стрижня за час гальмування. За напрямом цього струму можна визначити відношення заряду до маси (питомий заряд) носіїв у металевому стрижні (див. розділ 10).

Досконаліший дослід провели в 1916 р. англійські фізики Ч. Стюарт і Р. Толмен (1881– 1948), замінивши телефон чутливим гальванометром, а крутильні коливання – швидким обертанням котушки з великою кількістю витків тонкого дроту навколо власної осі, причому використовували по черзі дріт мідний, алюмінієвий та срібний. Довжина дроту дорівнювала приблизно 500 м, а лінійна швидкість витків при обертанні котушки досягала 300 м/с. Під час рівномірного обертання котушки гальванометр не виявив електричного струму, а при раптовому гальмуванні спостерігались відхилення стрілки гальванометра. Напрямок відхилення стрілки показував на те, що струм у металах зумовлений рухом негативно заряджених частинок. Питомий заряд частинок визначили на підставі дослідних даних за формулою. При цьому виявилось, що для досліджуваних металів відношення e/m у межах точності вимірювань збігається зі значенням питомого заряду електрона, визначеного раніше іншими методами.

Питомий заряд носіїв струму в металі експериментально визначили Кеттерінг і Скотт у 1944 р., досліджуючи зміну моменту імпульсу відносно осі симетрії котушки, намотаної тонким дротом в один шар, змінюючи силу струму в ній. Котушка, підвішена на пружній нитці вздовж геометричної осі, здійснювала крутильні коливання відносно своєї осі $\varphi = A \sin \omega t$. Витками котушки протікав постійний струм. Якщо струм I зумовлений рухом електронів витками радіуса r , то повний момент імпульсу всіх n електронів провідності відносно осі

$$L_e = nm \langle v_\theta \rangle r = n_e S l m \langle v_\theta \rangle r = m/e * n_e e \langle v_\theta \rangle S l r, \quad (7.1)$$

де, e і m – заряд і маса електрона; $\langle v_d \rangle$ – середня дрейфова швидкість електронів; l і S – довжина дроту і площа його поперечного перерізу.

Оскільки сила струму $I = jS = n_e e \langle v_d \rangle S$, то $L_e = m/e * l r \Delta I$. Зміна сили струму на ΔI має зумовити зміну L_e на $\Delta L_e = m/e * l r \Delta I$.

У замкненій системі кристалічна ґратка – електрони зміна ΔL_e спричиняє однакову за визначенням і протилежну за знаком зміну моменту імпульсу ґратки відносно тієї самої осі: $\Delta L_g = - \Delta L_e = - m/e * l r \Delta I$.

З іншого боку, якщо зміна сили струму відбувається протягом часу, значно меншого за період коливань котушки T , то зміна моменту імпульсу ґратки пропорційна зміні кутової швидкості коливань: $\Delta L = I_0 \Delta(d\varphi/dt)$, де I_0 – момент інерції котушки відносно геометричної осі. Нехай зміна сили струму відбувалась у момент, коли котушка проходила положення рівноваги, тоді

$$d\varphi/dt = \dot{\omega} \varphi_0 \cos \omega t = \dot{\omega} \varphi_0, \text{ а } \Delta L = I_0 \dot{\omega} \varphi_0, \quad (7.2)$$

де $\Delta \varphi_0$ – приріст амплітуди коливань котушки. Зрівнюючи два незалежних вирази для ΔL , одержимо

$$I_0 \dot{\omega} \Delta \varphi_0 = -(m/e) * l r \Delta I.$$

Звідки знаходимо експериментально питомий заряд носіїв заряду:

$$e/m = - l r \Delta I / I_0 \dot{\omega} \Delta \varphi_0. \quad (7.3)$$

7.1.2 Провідність напівпровідників

Напівпровідниками є кристалічні речовини, у яких валентна зона повністю заповнена електронами, а ширина забороненої зони невелика. Напівпровідники зобов'язані своєю назвою тій обставині, що за величиною електропровідності вони займають проміжне положення між металами і діелектриками. Проте характерною для них є не величина провідності, а те, що їх провідність росте з підвищенням температури (нагадаємо, що у металів вона зменшується).

Розрізняють власні і домішкові напівпровідники. До власних належать хімічно чисті напівпровідники. Електричні властивості домішкових напівпровідників визначаються наявними в них

домішками, що штучно вводяться.

Для розгляду електричних властивостей напівпровідників велику роль відіграє поняття “дірок”. Зупинимось на з'ясуванні фізичного сенсу цього поняття.

У власному напівпровіднику за абсолютного нуля температури всі рівні валентної зони повністю заповнені електронами, а в зоні провідності електрони відсутні

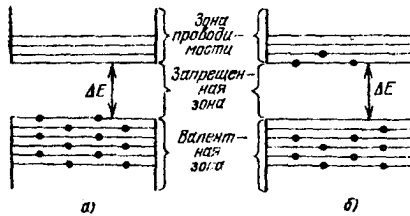


Рис. 57.1.

Рисунок 7.1 – Заповнення зон електронами за низьких (а) та високих (б) температур

Електричне поле не може перекинути електрони з валентної зони в зону провідності. Тому власні напівпровідники поведуться при абсолютному нулі як діелектрики. При температурах, відмінних від нуля, частина електронів з верхніх рівнів валентної зони переходить в результаті теплового збудження на нижні рівні зони провідності (мал. 7.1,б). У цих умовах електричне поле дістає можливість змінювати стан електронів, що знаходяться в зоні провідності. Крім того, унаслідок утворення вакантних рівнів у валентній зоні електрони цієї зони також можуть змінювати свою швидкість під впливом зовнішнього поля. В результаті електропровідність напівпровідника стає відмінною від нуля.

Виявляється, що за наявності вакантних рівнів поведінка електронів валентної зони може бути представлена як рух позитивно заряджених квазічастинок, що одержали назву “дірок”. З рівності нулю провідності повністю заповненої валентної зони витікає, що сума швидкостей всіх електронів такої зони дорівнює нулю:

$$\sum v_i = 0$$

Виділимо з цієї суми швидкість k -го електрона:

$$\sum_{i \neq k} v_i + v_k = 0$$

Звідси

$$\sum_{i \neq k} v_i = -v_k$$

З одержаного співвідношення витікає, що, якщо k -й електрон у валентній зоні відсутній, то сума швидкостей електронів, що залишилися, виявляється рівною $-v_k$. Отже, всі ці електрони створюють струм, що дорівнює $(-e)(-v_k) = ev_k$. Таким чином, виниклий струм виявляється еквівалентним струму, який створювала б частинка із зарядом $+e$, що має швидкість відсутнього електрона. Ця уявна частинка і є дірка.

До поняття дірок можна дійти також наступним шляхом. Вакантні рівні утворюються біля стелі валентної зони. Ефективна маса електрона, що знаходиться біля стелі енергетичної зони, є негативною. Відсутність частинки з негативним зарядом $-e$ і негативною масою m^* еквівалентно наявності частинки з позитивним зарядом $+e$ і позитивною масою $|m^*|$, тобто дірки.

Отже, за своїми електричними властивостями валентна зона з невеликим числом вакантних станів еквівалентна порожній зоні, що містить невелике число позитивно заряджених квазічастинок, званих дірками.

Підкреслимо, що рух дірки не є переміщення якоїсь реальної позитивно зарядженої частинки. Уявлення про дірки відображає характер руху всієї багатоелектронної системи в напівпровіднику.

Власна провідність напівпровідників

Власна провідність виникає в результаті переходу електронів з верхніх рівнів валентної зони в зону провідності. При цьому в зоні провідності з'являється деяке число носіїв струму - електронів, що займають рівні поблизу дна зони; одночасно у валентній зоні звільняється таке ж число місць на верхніх рівнях, в результаті з'являються дірки.

Розподіл електронів по рівнях валентної зони і зони провідності описується функцією Фермі - Дірака. Цей розподіл можна зробити дуже наочним, зобразивши, як це зроблено на рис. 7.2, графік функції розподілу спільно з схемою енергетичних зон.

Відповідний розрахунок дає, що у власних напівпровідників відлічене від стелі валентної зони значення рівня Фермі дорівнює

$$E_F = \frac{1}{2} \Delta E + \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_o^*}{m_c^*}, \quad (7.4)$$

де ΔE - ширина забороненої зони, а m_o^* і m_c^* - ефективні маси дірки і електрона, що знаходиться в зоні провідності.

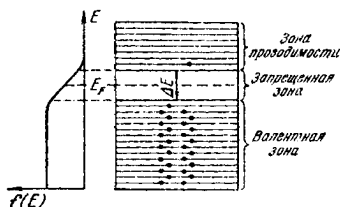


Рисунок 7.2 – Розподіл електронів за енергіями

Оскільки другий доданок значно менший, то можна вважати $E_F = 1/2 \Delta E$. Це означає, що рівень Фермі лежить посередині забороненої зони (див. рис. 7.2). Отже, для електронів, що перейшли в зону провідності, величина $E - E_F$ мало відрізняється від половини ширини забороненої зони. Рівні зони провідності лежать на хвості кривої розподілу. Тому вірогідність їх заповнення електронами можна знаходити за формулою Фермі-Дірака, поклавши в цій формулі $E - E_F \approx \Delta E/2$, одержимо, що

$$f(E) \sim \exp(-\Delta E / 2kT) \quad (7.5)$$

Кількість електронів, що перейшли в зону провідності, а отже, і кількість дірок, що утворилися, буде пропорційне вірогідності (7.5). Ці електрони і дірки є носіями струму. Оскільки провідність пропорційна числу носіїв, вона також повинна бути пропорційна виразу (7.5). Отже, електропровідність власних напівпровідників швидко росте з температурою, змінюючись згідно із законом

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E / 2kT), \quad (7.6)$$

де ΔE - ширина забороненої зони, σ_0 - величина, що змінюється з температурою набагато повільніше, ніж експонента, у зв'язку з чим її можна в першому наближенні вважати константою.

Якщо на графіку відкласти залежність $\ln \sigma$ від $1/T$, то для власних напівпровідників виходить пряма лінія, зображена на рис. 7.3. За нахилом цієї прямої можна визначити ширину забороненої зони ΔE :

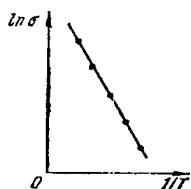


Рис. 58.2.

Рисунок 7.3 – Залежність власної провідності напівпровідника від температури

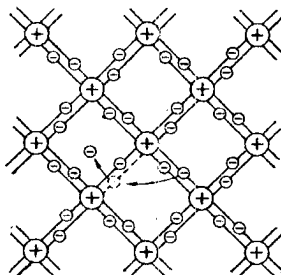


Рис. 58.3.

Рисунок 7.4 – Утворення і міграція дірки в напівпровідниках

Типовими напівпровідниками є елементи IV групи періодичної системи Менделєєва – германій і кремній. Вони утворюють ґратку типу алмазу, в якій кожен атом зв'язаний ковалентними (парно-електронними) зв'язками з чотирма рівновіддаленими від нього сусідніми атомами. Умовно таке взаємне розташування атомів можна представити у вигляді плоскої структури, зображеної на рис. 7.4. Кола із знаком “+” позначають позитивно заряджені атомні залишки (тобто ту частину атома, яка залишається після видалення валентних електронів), кола із знаком “-” – валентні електрони, подвійні лінії – ковалентні зв'язки.

За достатньо високої температури тепловий рух може розірвати окремі пари, звільнивши один електрон. Покинуте електроном місце перестає бути нейтральним, в його околиці виникає надмірний позитивний заряд $+e$, тобто утворюється дірка (на рис. 7.4 вона зображена пунктирним кружком). На це місце може перескочити електрон однієї з сусідніх пар. В результаті дірка починає також мандрувати по кристалу, як і електрон, що звільнився.

Якщо вільний електрон зустрічається з діркою, то вони рекомбінують (з'єднуються). Це означає, що електрон нейтралізує

надмірний позитивний заряд, наявний в околиці дірки, і втрачає свободу пересування до тих пір, поки знову не одержить від кристалічної решітки енергію, достатню для свого вивільнення. Рекомбінація приводить до одночасного зникнення вільного електрона і дірки. На схемі рівнів (рис. 7.2) процесу рекомбінації відповідає перехід електрона із зони провідності на один з вільних рівнів валентної зони.

Отже, у власному напівпровіднику йдуть одночасно два процеси: народження попарно вільних електронів і дірок і їх рекомбінація, що приводить до попарного зникнення електронів і дірок. Вірогідність першого процесу швидко росте з ростом температури. Вірогідність рекомбінації пропорційна як числу вільних електронів, так і числу дірок. Отже, кожній температурі відповідає певна рівноважна концентрація електронів і дірок, яка змінюється з температурою пропорційно виразу (7.6).

Коли зовнішнє електричне поле відсутнє, електрони провідності і дірки рухаються хаотично. Після включення поля на хаотичний рух накладається впорядкований рух: електронів проти поля і дірок - у напрямі поля. Обидва рухи - і дірок, і електронів - приводять до перенесення заряду уздовж кристала. Отже, власна електропровідність зумовлюється носіями заряду двох знаків - негативними електронами і позитивними дірками.

Відзначимо, що за достатньо високої температури власна провідність спостерігається у всіх без винятку напівпровідниках. Проте в напівпровідниках, що містять домішки, електропровідність складається з власної і домішкової провідності.

Домішкова провідність напівпровідників

Домішкова провідність виникає, якщо деякі атоми даного напівпровідника замінити у вузлах кристалічної решітки атомами, валентність яких відрізняється на одиницю від валентності основних атомів. На рис. 7.5а умовно зображена ґратка германію з домішкою п'ятивалентних атомів фосфору. Для утворення ковалентних зв'язків з сусідами атому фосфору достатньо чотирьох електронів. Отже, п'ятий валентний електрон виявляється як би зайвим і легко відщеплюється від атома за рахунок енергії теплового руху, утворюючи мандруючий вільний електрон.

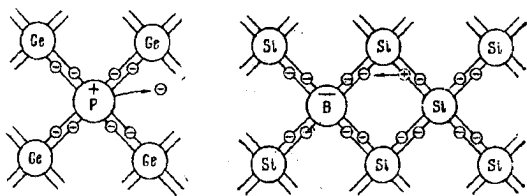


Рисунок 7.5 – Донорні (а) та акцепторні (б) домішки

На відміну від випадку, розглянутого в попередньому параграфі, утворення вільного електрона не супроводжується порушенням ковалентних зв'язків, тобто утворенням дірки. Хоча в околиці атома домішки виникає надмірний позитивний заряд, але він пов'язаний з цим атомом і переміщатися по ґратці не може. Завдяки цьому заряду атом домішки може захопити електрон, що наблизився до нього, але зв'язок захопленого електрона з атомом буде неміцним і легко порушується знов за рахунок теплових коливань ґратки.

Таким чином, в напівпровіднику з домішкою, валентність якої на одиницю більше валентності основних атомів, є тільки один вид носіїв струму - електрони. Відповідно говорять, що такий напівпровідник володіє електронною провідністю або є напівпровідником *n*-типу (від слова *negative* - негативний). Атоми домішок, які спричиняють електронну провідність, називаються **донорами**.

Тепер розглянемо випадок, коли валентність домішки на одиницю менша валентності основних атомів. На рис. 7.5б умовно зображена ґратка кремнію з домішкою тривалентних атомів бору. Трьох валентних електронів атома бору недостатньо для утворення зв'язків зі всіма чотирма сусідами. Тому один із зв'язків виявиться не укомплектованим і буде місцем, здатним захопити електрон. Під час переходу на це місце електрона однієї з сусідніх пар виникне дірка, яка кочуватиме кристалом. Поблизу атома домішки виникне надмірний негативний заряд, але він буде пов'язаний з даним атомом і не може стати носієм струму.

Таким чином, в напівпровіднику з домішкою, валентність якої на одиницю менша валентності основних атомів, виникають носії струму тільки одного виду - дірки. Провідність в цьому випадку називається дірковою, а про напівпровідник говорять, що він належить до *p*-типу (від слова *positive* - позитивний). Домішки, що

викликають виникнення дірок, називаються **акцепторними**.

Електронний характер провідності напівпровідників п-типу і дірковий характер провідності напівпровідників р-типу підтверджується експериментально при дослідженні ефекту Холла. Спостережуваний знак холлівської різниці потенціалів відповідає в напівпровідниках п-типу негативним носіям струму, а в напівпровідниках р-типу позитивним носіям.

Домішки спотворюють поле ґраток, що приводить до виникнення на енергетичній схемі домішкових рівнів, розташованих в забороненій зоні кристалу. Для напівпровідників п-типу домішкові рівні називаються донорними, а для напівпровідників р-типу акцепторними.

Рівень Фермі в напівпровідниках п-типу розташовується у верхній половині забороненої зони, а в напівпровідниках р-типу - в нижній половині забороненої зони. При підвищенні температури рівень Фермі в напівпровідниках обох типів зміщується до середини забороненої зони.

Якщо донорні рівні розташовані недалеко від стелі валентної зони, вони не можуть істотно вплинути на електричні властивості кристала. Інакше йде справа, коли відстань таких рівнів від дна зони провідності значно менша, ніж ширина забороненої зони. В цьому випадку енергія теплового руху навіть за звичайних температур виявляється достатньою для того, щоб перекласти електрон з донорного рівня в зону провідності. Цьому процесу відповідає відщеплення п'ятого валентного електрона від атома домішки. Захопленню вільного електрона атомом домішки відповідає перехід електрона із зони провідності на один з донорних рівнів.

Акцепторні рівні роблять істотний вплив на електричні властивості кристала в тому випадку, якщо вони розташовані недалеко від стелі валентної зони. Утворенню дірки відповідає перехід електрона з валентної зони на акцепторний рівень. Зворотний перехід відповідає розриву одного з чотирьох ковалентних зв'язків атома домішки з його сусідами і рекомбінації електрона, що утворився при цьому, і дірки.

В результаті підвищення температури концентрація домішкових носіїв струму швидко досягає насичення. Це означає, що практично звільняються всі донорні або заповнюються електронами всі акцепторні рівні. Разом з тим у міру зростання температури все більшою мірою починає даватися взнаки власна провідність.

напівпровідника, зумовлена переходом електронів безпосередньо з валентної зони в зону провідності. Таким чином, за високих температур провідність напівпровідника складатиметься з домішкової і власної провідності. За низьких температур переважає домішкова, а за високих - власна провідність.

7.2 Оптичні властивості твердих тіл

7.2.1 Поглинання світла, фотопровідність

Коли пучок монохроматичного світла проходить через речовину, то внаслідок відбивання від поверхні і поглинання в об'ємі його інтенсивність зменшується. Якщо інтенсивність падаючого світла I_0 , а відбитого I_R , то частина енергії, відбитої на границі тіла, буде складати величину

$$R = \frac{I_R}{I_0}, \quad (7.7)$$

яка називається *коефіцієнтом відбивання*.

Залежність коефіцієнта відбивання від енергії падаючого світла $R(h\nu)$ або довжини хвилі $R(\lambda)$ називається спектром відбивання.

Якщо через першу поверхню пройде випромінювання $(1 - R) \cdot I_0$, то під час його подальшого поширення від цієї поверхні в шарі товщиною dx внаслідок поглинання інтенсивність випромінювання I зменшиться на величину dI . Кількість поглинутої енергії dI пропорційна кількості падаючої на шар енергії I і товщині шару dx , що її поглинає:

$$-dI = \alpha \cdot I \cdot dx. \quad (7.8)$$

Коефіцієнт пропорційності α , що виражає собою кількість поглинутої енергії із пучка одиничної інтенсивності в шарі одиничної товщини, називається *коефіцієнтом поглинання*.

Проінтегрувавши вираз (7.8), отримаємо інтенсивність випромінювання $(1 - R) \cdot I_0 e^{-\alpha d}$, що досягає другої поверхні, яка знаходиться на відстані d від першої. А інтенсивність світла, що вийде із дослідного зразка, порівнюватиме:

$$I = (1 - R) I_0 e^{-\alpha d}. \quad (7.9)$$

Тут α є характеристикою поглинаючого середовища і залежить від довжини хвилі випромінювання. Залежність коефіцієнта поглинання від енергії падаючого світла $\alpha(h\nu)$ або довжини хвилі $\alpha(\lambda)$ називається спектром поглинання.

Під час взаємодії електронів напівпровідника з електромагнітним випромінювання повинні виконуватися два закони: *закон збереження енергії* і *закон збереження квазіімпульсу*. Якщо електрон до взаємодії з

квантом світла, який володіє енергією $h\nu$ та імпульсом h/λ , володіє енергією E і квазіімпульсом $\vec{p}$, а після поглинання фотона значення його енергії та імпульсу дорівнюють E' і $\vec{p}'$, то ці закони запишуться у вигляді:

$$\begin{aligned} E' &= E + h\nu; \\ \vec{p}' &= \vec{p} + \hbar/\lambda. \end{aligned} \quad (7.10)$$

Поглинання випромінювання в твердих тілах може бути пов'язане із зміною енергетичного стану вільних (метали та напівпровідники) або зв'язаних з атомами (напівпровідники) електронів, а також із зміною енергії коливного руху атомів в ґратці. У зв'язку з цим в напівпровідниках розрізняють *п'ять видів* оптичного поглинання: *власне; екситонне; поглинання вільними носіями заряду; домішкове і поглинання ґраткою.*

Власне поглинання

Якщо в процесі поглинання напівпровідником кванта випромінювання відбувається збудження електронів із валентної зони в зону провідності, то таке поглинання називається *власним або фундаментальним.*

Для вивчення власного поглинання напівпровідників необхідно враховувати будову їх енергетичних зон. Напівпровідники за будовою енергетичних зон можна поділити на дві групи, а значить треба розглядати два види фундаментального поглинання. У першій із них мінімум енергії в зоні провідності, який характеризується деяким хвильовим вектором $k_{\text{мін}}$, і максимум енергії у валентній зоні, який визначається хвильовим вектором $k_{\text{макс}}$, розташовані в одній і тій же точці зони Бріллюена (зазвичай в точці $k = 0$). Тобто в таких напівпровідників $k_{\text{мін}} = k_{\text{макс}}$.

Для другої групи напівпровідників екстремуми зон провідності і валентної знаходяться в різних точках зони Бріллюена, тобто $k_{\text{мін}} \neq k_{\text{макс}}$.

Прямі переходи.

Переходи електронів через заборонену зону будуть відбуватися перш за все між енергетичними станами, що відповідають максимуму валентної зони і мінімуму зони провідності, тобто для значень квазіімпульсу $\vec{p}$ або хвильового вектора $\vec{k}$, близьких до нуля. Оскільки імпульс фотона дуже малий в порівнянні з квазіімпульсом електрона, то ним можна знехтувати, тобто рівняння (7.10) для імпульсу матиме вигляд

$$\vec{p}' = \vec{p}, \quad (7.11)$$

$$\text{або } \vec{k}' = \vec{k}. \quad (7.12)$$

Співвідношення (7.11) і (7.12) називаються *правилами відбору для електронних переходів* і показують, що в процесі взаємодії електрона кристалу з полем випромінювання можливі тільки такі переходи, для яких *хвильовий вектор електрона зберігається*. Такі переходи отримали назву *вертикальних* або **прямих** переходів.

Розрахунок коефіцієнта власного поглинання для прямих міжзонних переходів в залежності від енергії електромагнітного випромінювання приводить до такого виразу:

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (7.13)$$

де E_g – ширина забороненої зони напівпровідника, а коефіцієнт A визначається ефективними масами електронів і дірок.

Як видно із співвідношення (7.13), побудувавши експериментальну залежність $\alpha^2(h\nu)$, можна продовжити її до перетину із віссю абсцис і визначити, таким чином, експериментальне значення ширини забороненої зони досліджуваного зразка для прямих дозволених переходів.

Непрямі переходи.

На відміну від прямих переходів закон збереження квазіімпульсу для непрямих переходів забезпечується взаємодією з фононами. Отже, непрямі або невертикальні переходи електронів здійснюються з випусканням або поглинанням фононів, і тому вони є менш ймовірними.

Залежність коефіцієнта поглинання від енергії фотонів для непрямих переходів носить квадратичний характер. Тому будують експериментальні залежності $\alpha^{1/2}(h\nu)$, і, екстраполюючи її до перетину із віссю абсцис, визначають величину ширини забороненої зони, враховуючи енергію фононів.

Фотопровідність

Зміна електричного опору напівпровідника під дією випромінювання називається *внутрішнім фотоелектричним ефектом* або фото резистивним ефектом. *Додаткова провідність*, спричинена носіями заряду, створеними випромінюванням, називається *фотопровідністю*.

В залежності від особливостей процесу поглинання світла і утворення вільних носіїв заряду фотопровідність може бути *власною*, коли оптичне збудження електронів відбувається із валентної зони в зону провідності (в результаті як прямих, так і непрямих переходів) і *домішкової*, за наявності в забороненій зоні локальних домішкових рівнів.

Коли ж відбувається *екситонне поглинання* світла з утворенням зв'язаної пари електрон-дірка, яка є нейтральним утворенням, то

першочергово це не приводить до виникнення вільних носіїв заряду, а, значить, не змінює провідність речовини. Одначе в реальних кристалічних структурах екситони мають значну більшу ймовірність дисоціювати (розпастися) безвипромінювально, тобто з утворенням вільних електрона і дірки, ніж рекомбінувати з випусканням кванта світла.

Поглинання світла вільними носіями заряду і коливаннями ґратки безпосередньо не можуть привести до зміни концентрації носіїв заряду. Однак таке збільшення концентрації носіїв заряду може відбутись в результаті вторинних ефектів, коли поглинання світла значно збільшує кінетичну енергію вільних носіїв заряду або збільшує концентрацію фононів, які через незначний час віддають свою енергію для збудження носіїв заряду.

Ефект Дембера. Фотоманітний ефект

Якщо напівпровідник освітити світлом, яке він сильно поглинає, то біля освітленої поверхні виникнуть електронно-діркові пари. Ці носії заряду будуть дифундувати вглиб напівпровідника, де їх концентрації менша. Оскільки рухливість електронів значно більша (як правило) від рухливості дірок, то вони проникнуть вглиб кристалу далше, ніж дірки. В результаті поверхня напівпровідника буде заряджена позитивно відносно його об'єму.

*Об'ємну електрорушійну силу, що виникає внаслідок нерівномірного освітлення напівпровідника, називають **електрорушійною силою Дембера**. Значення е.р.с. Дембера тим більше, чим більше відрізняються рухливості електронів і дірок.*

*Якщо такий нерівномірно освітлений напівпровідник помістити в магнітне поле, перпендикулярне до напрямку дифузії носіїв заряду, то в ньому виникне поперечна е.р.с. Це явище називається **фотоманітним ефектом** (ФМЕ). Напруга ФМЕ пропорційна індукції магнітного поля і залежить від концентрації нерівноважних носіїв заряду. Для малих рівнів збудження напруга ФМЕ пропорційна інтенсивності світла, а з ростом рівня освітленості прямує до насичення.*

7.2.2 Явище люмінесценції у кристалах

Ще в XVI столітті було виявлено, що освітлені сонцем тіла, перенесені в темне приміщення, починали світитись. Таку здатність люмінесціювати, тобто випускати так зване «холодне» світло, виявляють і деякі напівпровідники. На відміну від температурного свічення випромінювання (у видимій ділянці спектру), яке не потребує нагрівання

випромінюваного тіла до відповідної температури, називають *люмінесценцією*.

Існують декілька видів люмінесценції.

Деякі речовини можуть випромінювати слабе свічення в результаті незначного підігріву або ж сильного охолодження. Такий вид люмінесценції називається *термолюмінесценцією*.

Під час проходження електричного струму через розріджені гази вони яскраво світяться. Таке свічення називають *електролюмінесценцією*.

Під час протікання деяких хімічних реакцій речовини, що беруть участь в них, випромінюють світло. Це явище називають *хемілюмінесценцією*.

Деякі тверді тіла, головним чином кристалічної структури, світяться, коли їх деформувати: розламувати, стискати, розчавлювати і т.п. Цей вид випромінювання світла називається *триболюмінесценцією*.

Люмінесцентне випромінювання виникає і в тому випадку, коли деякі речовини піддавати впливу електронного бомбардування. Це – так звана *катодолюмінесценцією*.

З тим же успіхом холодне свічення виникає в низці речовин в результаті бомбардування їх різними частинками, наприклад α -частинками. Цей вид випромінювання світла прийнято називати *радіолюмінесценцією*.

Суть явища *флюоресценції* полягає в тому, що деякі речовини під дією падаючого на них світла самі починають випромінювати світло. Причому це триває тільки під час збудження.

Явище *фосфоресценції* полягає в наступному. Якщо деяка речовина на протязі деякого часу перебуває під дією світла, а потім ця дія припиняється, то речовина сама починає світитися. Такі речовини отримали назву люмінофорів. Оскільки ці два види люмінесценції викликані дією на люмінофор потоку випромінювання, то вони отримали назву *фотолюмінесценції*.

Фотолюмінесценція – явище, що відображає як квантову природу світла, так і квантовий характер процесів, що протікають на внутріатомному рівні. Поглинаючи падаюче випромінювання і переходячи у збуджений стан, атоми речовини здатні випромінювати зразу ж або з деяким запізненням. Після випромінювання ці атоми знову повертаються в нормальний стан. Всі ці складні процеси відбуваються у повній згоді із законами збереження і перетворення енергії. Причому, згідно *закоу Дж.Г.Стокса*, довжини хвиль світла, що випускається

флюоресціюючою речовиною, дорівнюють або, частіше всього, більші від довжин хвиль світла, що падало на речовину.

За механізмом електронних процесів різні види люмінесценції можна класифікувати на: *резонансні* (флюоресценція), *спонтанні* (пов'язані з домішковими станами в твердих тілах) і *вимушені* (наприклад, фосфоресценція органічних речовин).

Для напівпровідників, кристалофосфорів характерна *рекомбінаційна* люмінесценція, яка відбувається в результаті з'єднання частинок, що розділилися під час поглинання порції збуджуючої енергії. Рекомбінаційна люмінесценція твердих тіл виникає в результаті зонних переходів, люмінесценції екситонів, дефектних або домішкових центрів. Розглянемо деякі особливості цих процесів на прикладі алмазу.

Закон дзеркальної симетрії і відхилення від нього

Для пояснення спектрів поглинання і люмінесценції дефектних центрів в алмазі дуже корисна діаграма конфігураційних кривих, представлена на рис. 7.6. Ми дамо спрощене, зате наочне пояснення вищеописаних спектрів.

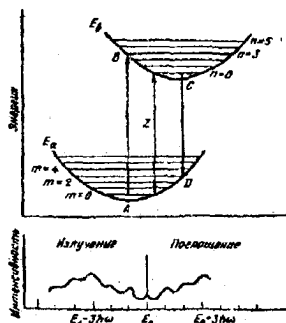


Рисунок 7.6 – Діаграма конфігураційних кривих, а також спектри поглинання і люмінесценції

За дуже низької температури заселені тільки найнижчі рівні. Тоді спектри поглинання будуть складатися з піків з енергіями:

$$E = E_0 + n \hbar \omega. \quad (7.14)$$

У алмазі піки, що відповідають формулі (7.14), іноді виявляються дозволеними навіть за кімнатної температури. Проте в більшості випадків індивідуальні переходи розширені і спостерігається більш плавна крива, що їх огинає. Найбільш вірогідний вертикальний перехід А-В, який називається переходом Франка — Кондона (рис.7.6).

Після збудження на підрівень $n = 3$ в точку В може відбутися термалізація електрона у збудженому стані з випусканням трьох фононів і переходом на підрівень $n = 0$. При переході із В в D буде випущений фотон, а подальша термалізація з випусканням знову трьох фононів приведе центр в початковий стан (крапка А) на підрівень $m = 0$.

Найбільший інтерес представляє перехід між підрівнями $m = 0$ і $n = 0$. В результаті такого переходу, який є чисто електронним, оскільки в нім не беруть участь фонони, виникає безфононна лінія. Вона зазвичай гостра, тому що в її формуванні не беруть участь фонони, що розширюють лінію, і відповідає різниці електронних станів. В принципі ширина переходу визначається тільки часом життя збудженого стану, проте на практиці вона розширюється до 1 меВ внаслідок існування напруги в кристалі. Але навіть не дивлячись на це розширення, вона значно гостріша, ніж лінії супроводжуючих її фононних переходів.

Для більш високих температур і великому $\langle n \rangle$, тобто у разі сильної електрон-фононної взаємодії, безфононна лінія слабка в порівнянні з бічними фононними повтореннями. Зазвичай вважають, що при $\langle n \rangle$ більшому 6, її вже важко спостерігати, хоча для ультрафіолетового поглинання в алмазі Девіс спостерігав безфононну лінію при $\langle n \rangle$ більшому 10.

Діаграма конфігураційних кривих, зображена на рис. 7.7, дозволяє наочно продемонструвати один з основних законів люмінесценції, званий *законом дзеркальної симетрії* В. Л. Льовшина. Всі переходи, що мають місце в поглинанні, відбуваються при енергіях, рівних або більших, ніж енергія бесфононного переходу. У випромінюванні, навпаки, всі переходи відбуваються при енергіях, рівних або менших, ніж бесфононний перехід. Енергетичне зміщення спектру випромінювання по відношенню до спектру поглинання називають стоксовим зміщенням. У простій моделі, що припускає однакову енергетичну структуру основного і збудженого станів, повинна спостерігатися дзеркальна симетрія спектрів поглинання і люмінесценції відносно бесфононної лінії.

Здійснимість закону дзеркальної симетрії перевірялася для всіх найбільш люмінесцентних центрів, що часто зустрічалися, в алмазі. Перші дослідження, виконані для найпоширенішого N3 центру, показали строгу відповідність закону дзеркальної симетрії. На рис. 7.7 зображені спектри поглинання і люмінесценції N3, звідки видно,

що вони симетричні. Для N3 відповідність цьому закону перевірялася неодноразово різними авторами і різними методами, і результат підтверджувався. Використання найбільш точної з сучасних методик дозволило відзначити незначні відхилення від закону дзеркальної симетрії для великого значення n , проте вони такі малі, що на графічному зображенні на рис. 7.7 не можуть бути відтворені.

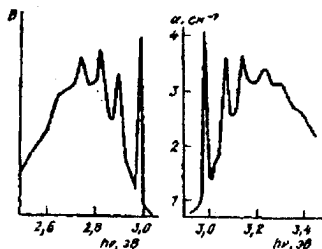


Рисунок 7.7 – Дзеркальна симетрія спектрів поглинання і люмінесценції центру N3

Коли закон дзеркальної симетрії не виконується, то говорять, що має місце нелінійна взаємодія, або ефект Яна — Теллера. Для більшості центрів в алмазі закон дзеркальної симетрії не виконується.

7.3 Механічні властивості твердих тіл

Відомості про механічні властивості твердих тіл важливі передусім для розуміння природи сил зчеплення, при вивченні теплових властивостей. Разом з тим саме механічні властивості визначають використання твердих тіл як конструкційних матеріалів.

Пружні деформації і напруги

Деформація твердого тіла – це зміна розташування атомів чи молекул, яка приводить до зміни розмірів і форми твердого тіла. Деформації можуть виникати в результаті нагрівання, дії механічних сил, а також дії магнітних (магнітострикція) і електричних (електрострикція) полів. Деформація називається пружною, якщо вона зникає після зняття навантаження, що її спричинює. Коли деформація не зникає після зняття навантаження, то вона називається пластичною. Найбільш простими видами деформації твердих тіл є розтяг (стиск), зсув, згин і кручення.

Даючи означення деформації твердого тіла, припускають, що воно суцільне і однорідне, а це дає змогу розглядати вектори зміщення кожної точки під час його деформації як неперервну функцію координат.

Напруги. Коли на тверде тіло діють зовнішні сили, що зумовлюють зміну відстаней між атомами, то таке тіло перебуває в напруженому стані. На будь-який елемент об'єму напруженого тіла діють два види сил: об'ємні сили, які діють на всі частини елемента твердого тіла і пропорційні об'єму розглядуваного елемента, і поверхневі сили, що діють на поверхню елемента з боку частин, які оточують її, і пропорційні площі поверхні елемента. Сила, віднесена до одиниці площі поверхні елемента, називається механічною напругою.

Оскільки тверді тіла анізотропні, то напруга залежить від відповідного напрямку у кристалах. Якщо сили, що діють на поверхню певної форми і орієнтації, не залежить від положення цього елемента в твердому тілі, то така напруга однорідна.

Методи визначення механічних властивостей

Дослід на розтяг. Зазвичай розтягується зразок циліндричної форми із потовщеннями на краях для кріплення в затискачах машини. В сучасних машинах швидкість розтягу може змінюватися в широких межах від 0,003 до 3000 мм/хв. За великих швидкостей деформації такий дослід вважається динамічним (ударним).

Для того, щоб приблизити результати дослідів до реальних умов експлуатації матеріалу в конструкції і отримати цифри, які характеризують *конструктивну міцність*, досить широко стали застосовувати дослід на розтяг з концентраторами (надрізами). Міцність в цьому випадку визначають як руйнівне напруження, ділене на січення нетто (живе січення в місці надрізу).

Для сталі та інших конструкційних матеріалів дослід на розтяг є основним і він застосовується частіше, ніж інші види напруження.

Досить часто для визначення міцності користуються простим, не руйнуючим виріб (зразок), спрощеним методом – вимірювання твердості.

Під *твердістю* матеріалу розуміють опір проникненню в нього стороннього тіла, тобто по суті справи твердість теж характеризує опір деформації. Існує багато методів визначення твердості. Найбільш поширеним є *метод Брінелля*, коли в досліджуване тіло під дією сили P втискається кулька діаметром D . Число твердості за Брінеллем HV є навантаження P , ділене на сферичну поверхню відбитку. В *методі Роквелла* індентором слугує алмазний конус (іноді маленька стальна кулька), а числом твердості називається

величина, протилежна глибині вмятки. Існує три шкали. Для досліду з алмазним конусом з $P = 1500$ Н отримуємо твердість HRC, а з $P = 600$ Н – HRA і для використання сталюї кульки з $P = 1000$ Н – HRB.

В *методі Віккерса* використовується алмазна піраміда і, вимірявши діагональ відбитку, судять про твердість (HV).

Метод HB і HRB застосовують до м'яких матеріалів, а HRC – для твердих, а метод HRA і HV – для тонких шарів (листів).

Між різними методами існує кореляція, хоч і не дуже точна. За допомогою відповідних таблиць, знаючи значення твердості, отримане одним способом, можна визначити, якому числу твердості іншого методу воно відповідає, в тому числі і методу Брінелля.

Число твердості за Брінеллем приблизно в три рази більше, ніж границя міцності напруги. Іншими словами, якщо 300HB, то міцність цього сплаву приблизно дорівнює 1000 Н/мм². Цей перерахунок не точний (орієнтовний) і не може бути застосованим до крихких матеріалів; можливі відхилення, щоправда, вони рідко перевищують 10% від дійсного значення міцності.

Довговічність матеріалу визначають дослідом на втому, повзучість, виношення, корозію та іншими методами.

Дослід на втому частіше всього здійснюють на зразку, що обертається (гладкому чи з надрізом) з прикладанням постійного навантаження, що його вигинає. Навантаження (розтяг – стиск) змінюється за синусоїдальним чи іншим законом. Визначивши для даного навантаження час (число циклів) до руйнування, наносять точку на графік і досліджують далі для іншого навантаження.

Наявність на поверхні деталі напруги стиску затрудняє утворення тріщин втоми, підвищуючи границю втоми і розширюючи час до руйнування в зоні обмеженої витривалості (підвищує так звану «живучість»).

Другий вид поступового руйнування - це руйнування від зношення – явище настільки ж часте, як і руйнування від втоми. Зношення є результатом тертя двох поверхонь. В процесі тертя у менш зносостійкого матеріалу (зазвичай, проте не завжди, менш твердого) зношення більше. Зношення полягає у відриванні окремих частинок. Важливе значення для зношення має хімічна та фізична взаємодія пар, що труться між собою.

В лабораторних умовах зазвичай зносостійкість визначають зважуванням зразка до досліду і після нього і зносостійкість характеризують втратою маси ($г \cdot м^2 / год$, де $г$ – втрата маси в грамах;

м² – поверхня зношення, год – час зносу). Зносостійкість суттєво залежить від умов тертя.

7.4 Теплові властивості твердих тіл

Термомеханічна обробка полягає у суміщенні двох способів зміцнення – пластичної деформації та фазових змін.

Теплове об'ємне розширення. При нагріванні змінюється об'єм не тільки газів, а й твердих і рідких тіл.

Вимірювання показують, що в межах не дуже великих інтервалів температур відносна зміна об'єму пропорційна зміні температури:

$$(V-V_0)/V_0 = \Delta V/V_0 = \beta \Delta t = \beta(t-t_0), \quad (7.15)$$

де V_0 і t_0 – початкові значення об'єму і температури тіла, а V і t – кінцеві значення цих величин.

Отже об'єм лінійно зростає з підвищенням температури:

$$V = V_0(1 + \beta \Delta t). \quad (7.16)$$

Температурний коефіцієнт об'ємного розширення β , що показує на яку частину від початкового зміниться об'єм тіла внаслідок зміни температури на 1 К, залежить від природи речовини. Незначною залежністю цього коефіцієнта від температури можна знехтувати, якщо інтервал зміни температури невеликий. Для більшості твердих тіл коефіцієнт має порядок $10^{-5} - 10^{-4} \text{ К}^{-1}$, тобто дуже малий порівняно з коефіцієнтом об'ємного розширення газів.

Температурні коефіцієнти об'ємного розширення рідин значно перевищують коефіцієнти об'ємного розширення твердих тіл, досягаючи значень 10^{-3} К^{-1} .

Теплове лінійне розширення. Крім об'ємного теплового розширення, для твердих тіл вводять поняття *лінійного теплового розширення*. До газів і рідин, які не зберігають своєї форми, це поняття не застосовне.

Дослід показує, що за невеликих змін температури відносні видовження тіл пропорційні зміні температури:

$$l - l_0 = \Delta l/l_0 = \alpha(t - t_0), \quad (7.17)$$

де l_0 і t_0 – початкові значення довжини і температури тіла, а l і t – кінцеві значення цих величин.

Коефіцієнт пропорційності α називають *температурним коефіцієнтом лінійного розширення*. Він показує на яку частину від свого початкового значення змінюються розміри тіла при нагріванні його на 1 К. Коефіцієнт лінійного розширення залежить від природи

речовини, як і коефіцієнт об'ємного розширення. Між цими коефіцієнтами існує зв'язок: $\beta \approx 3\alpha$.

Лінійні розміри тіла залежать від зміни температури:

$$l = l_0 (1 + \alpha \Delta t). \quad (7.18)$$

Лінійне теплове розширення тіл незначне. Особливо малий коефіцієнт лінійного розширення у сплавах заліза з нікелем – інвару. Тому інвар застосовують для виготовлення точних інструментів, які використовуються для вимірювання розмірів тіл. Лінійні розміри самого інструмента з інвару мало залежать від коливань температури.

Теплове розширення в техніці. Зміна розмірів твердих тіл внаслідок теплового розширення спричинює виникнення величезних сил пружності, якщо інші тіла перешкоджають цій зміні розмірів. Відомі випадки, коли частини сталевих мостів, склепаних удень, зривали заклепки і руйнувалися, охолоджуючись уночі.

Теплове розширення враховують, коли конструюють різні споруди. Тіла мають вільно розширятися чи стискатися в разі зміни температури. Не можна, наприклад, туго натягувати телеграфні дроти між стовпами. Металеві паропроводи виготовляють у вигляді петель. Між залізничними рейками залишають невеликі проміжки.

Стержні або пластини, склепані з різних металів, наприклад міді й заліза, вигинаються від нагрівання. Це пояснюється тим, що температурний коефіцієнт міді більший, ніж заліза. Тому мідна пластина видовжується більше, ніж залізна, й вигинається.

Різномірні матеріали, які періодично нагріваються й охолоджуються, можна з'єднувати тільки тоді, коли їхні розміри із зміною температури змінюються однаково. Це дуже важливо, коли розміри виробів великі. Так, наприклад, залізо і бетон при нагріванні розширюються однаково. Саме тому великого поширення набув залізобетон – затверділий бетонний розчин, залитий у сталеву решітку – арматуру. Якби залізо і бетон розширялися по-різному, то внаслідок добових коливань температури залізобетонна споруда швидко зруйнувалася б.

Контрольні запитання

1. Яку інформацію отримали вчені в результаті визначення питомого заряду носіїв заряду в металах?
2. Яка провідність напівпровідників домінує за високих температур?
3. Що називається коефіцієнтом поглинання?

4. Про що свідчить значення показника заломлення речовини?
5. Яка причина виникнення електрорушійної сили Дембера?
6. Чим відрізняється флюоресценція від фосфоресценції?
7. Який зв'язок між лінійним і об'ємним коефіцієнтами теплового розширення твердих тіл?

Тести для контролю засвоєння матеріалу

1. Провідність діркових напівпровідників зумовлена провідністю

А. n-типу; Б. р-типу; В. n-типу і р-типу; Г. йонного типу.

2. Для перенесення електрона з верхнього рівня валентної зони на нижній рівень зони провідності витрачається...

А. енергія, що дорівнює хімпотенціалу; Б. енергія Фермі; В. енергія йонізації; Г. енергія активації.

3. Зростання електропровідності з підвищенням температури є характерною особливістю

А. металів; Б. напівметалів; В. діелектриків; Г. напівпровідників.

4. Світло якого кольору має найменший показник заломлення, переходячи з повітря в скло?

А. Фіолетового. Б. Синього. В. Зеленого. Г. Жовтого. Д. Червоного.

5. На білий папір наклеїли червоні літери. Яким світлом треба освітити папір, щоб літери не можна було побачити?

А. Фіолетовим. Б. Синім. В. Зеленим. Г. Жовтим. Д. Червоним.

6. В скільки разів зміниться довжина світлової хвилі, що переходить з повітря у воду з показником заломлення 1,33?

А. Збільшиться в 1,33 рази. Б. Зменшиться в 3 рази. В. Збільшиться в 3 рази. Г. Зменшиться в 1,33 рази. Д. Не зміниться.

7. Для більшості твердих тіл коефіцієнт об'ємного розширення має порядок...

А. 10^{-3} K^{-1} ; Б. $10^{-5} - 10^{-4} \text{ K}^{-1}$; В. значно більший порівняно з коефіцієнтом об'ємного розширення газів; Г. значно більший порівняно з коефіцієнтом об'ємного розширення рідин.

Розділ 8 Діелектрики та сегнетоелектрики

Термін «діелектрик» вперше ввів М. Фарадей у 1837 році для характеристики речовин, в які проникає електричне (електромагнітне) поле. Частіше під діелектриками розуміють речовини, крізь які не проходить, а практично погано проходить електричний струм. Це зумовлено внутрішньою будовою атомів і молекул діелектриків і, насамперед, відсутністю в них таких зарядів, які б могли під дією поля вільно переміщатися на макроскопічні відстані.

Діелектрики складаються з нейтральних атомів і молекул, позитивний заряд яких зосереджений у ядрах, а негативний - в електронних шарах. Ці заряди розміщені в різних точках простору і внаслідок безперервного руху їхнє розміщення постійно змінюється. Діелектрики являють собою електрично нейтральні системи зарядів, коли сумарний позитивний і негативний заряди довільного об'єму діелектричної речовини однакові. Такими є діелектрики-гази (крім плазмового стану), діелектрики-рідини (крім електролітів і рідких металів) та деякі тверді речовини і матеріали, які не належать до напівпровідників або металів. Є тверді діелектрики, які складаються не з нейтральних атомів чи молекул, а із заряджених йонів протилежних знаків, рівноважно розміщених у вузлах кристалічної ґратки. Такі діелектрики можна уявити поділеними на велику кількість елементарних комірок, і розглядати ці комірки з мікроскопічної точки зору також як нейтральні системи.

8.1 Полярні та неполярні молекули. Вільні та зв'язані заряди

Зв'язаний стан зарядів, характерний для діелектриків, є наслідком хімічного зв'язку між йонами (йонний зв'язок), окремими атомами (ковалентний зв'язок) і молекулами (зв'язки, зумовлені силами Ван-дер-Ваальса). За хімічним зв'язком серед твердих діелектриків можна виділити йонні, ковалентні і молекулярні кристали, склоподібні та аморфні речовини, полімери тощо. Можлива також класифікація діелектриків за типом симетрії і за

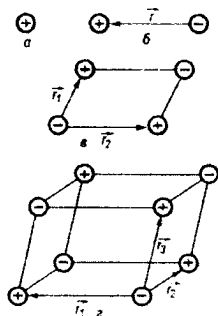


Рисунок 8.1 — Класифікація діелектриків за властивостями структурних одиниць

властивостями структурних одиниць, з яких діелектрик складається (наприклад, рис.8.1: *a* - монопольні, *б* - дипольні, *в* - квадрупольні, *г* - октупольні та ін.).

Така класифікація виявляється корисною для встановлення зв'язку макроскопічних властивостей діелектриків з їхньою мікроструктурою. Ні одній із класифікацій діелектриків не можна надати переваги, оскільки жодна не є універсальною і кожна встановлюється, виходячи зі зручності та умов вивчення об'єкта дослідження.

Під час вивчення електричних властивостей діелектриків треба говорити не про категорію речовин, які належать до класу діелектриків, а про діелектричний стан речовини, коли вона має діелектричні властивості, тобто такі, за яких відносно зміщення електричних зарядів мікрочастинок речовини в зовнішньому електричному полі співставимо з розмірами самих цих мікрочастинок. Поняття про діелектричний стан речовини є фізично обґрунтованим ще й тому, що та сама речовина за різних значень термодинамічних параметрів стану може бути діелектриком, напівпровідником або й провідником. Ідеальний діелектрик може бути лише за абсолютного нуля температури. З підвищенням температури внаслідок порушення зв'язків між зарядженими частинками можуть з'явитись заряди, які зумовлюють більшу чи меншу провідність речовини.

За характером просторового розміщення заряджених частинок у молекулах їх поділяють на *полярні* і *неполярні*. Якщо за відсутності зовнішнього електричного поля рухомі електрони в атомах зберігають у часі сферичну симетрію просторового розміщення відносно ядер, то в цілому атоми не мають дипольного моменту. Відповідно і молекули можуть мати таке розміщення позитивних і негативних зарядів, що їхні «центри ваги» збігаються і, отже, дипольний момент молекул дорівнює нулеві. Такі атоми і молекули називають *неполярними* (атоми інертних газів, двоатомні молекули H_2 , O_2 , N_2 , багатоатомні CO_2 , CH_4 , CCl_4 , речовини у газоподібному і рідкому станах тощо).

Є діелектричні речовини, які складаються з атомів чи молекул, *центри позитивних і негативних зарядів яких не збігаються*, просторово зсунуті на деяку відстань. Отже, якщо зовнішнього електричного поля немає, то молекули цих речовин представляють собою елементарні диполі, дипольний момент яких близько 10^{-29} - 10^{-30}

³⁰ Кл*м. Такі атоми чи молекули називають *полярними*. Зауважимо, що внаслідок безперервного руху електричних зарядів кожного атома або молекули значення і просторова орієнтація їхніх дипольних моментів швидко змінюються в часі. Отже, кожний елементарний диполь є осцилюючою, постійно рухомою системою. До полярних належать молекули газів (CO , SO_2 , N_2O , H_2S , NH_3 та ін.), рідин (H_2O , кислоти, окремі спирти, нітробензол, ефіри тощо).

Зазначимо також, що зовсім неполярних молекул практично немає. Проте до полярних належать ті молекули, дипольні моменти в яких у тисячі разів більші, ніж у неполярних. Відповідно до молекулярного складу та структури діелектричні речовини також поділяють на неполярні, полярні і спонтанно поляризовані.

Вивчаючи електричні поля у діелектриках, розрізняють електричні заряди двох видів: вільні і зв'язані. *Вільними називають заряди, які під впливом електричного поля можуть переміщатись на макроскопічні відстані* (більші за розміри атомів чи молекул). Це насамперед електрони в металах, йони в рідинах і газах, заряди плазми. Вільними вважають також заряди, нанесені на поверхню діелектриків (наприклад, при електризації тертям), внаслідок чого втрачається їхня електронейтральність. *Зв'язаними вважають заряди, які входять до складу нейтральних атомів чи молекул або розміщені у вузлах іонних кристалічних ґраток і під дією зовнішнього електричного поля можуть зміщатися лише на мікроскопічні відстані в межах своїх атомів чи елементарних ґраток, а по об'єму або по поверхні діелектриків вільно переміщатись не можуть*. Зв'язані заряди створюють електричне поле так само, як і вільні заряди. Зв'язаний стан зарядів характерний переважно для діелектриків. Отже, електростатичне поле в діелектриках порівняно з вакуумом відрізняється тим, що в них, крім поля вільних зарядів, враховується також поле, створене зв'язаними зарядами, яких у вакуумі немає.

8.1.1 Поляризація діелектриків

Основними фізичними властивостями, за якими об'єднують різноманітні за фазовим станом, фізико-хімічними властивостями і структурою речовини і відносять їх до діелектриків, є особлива поведінка цих речовин у зовнішньому електричному полі - *поляризація* і практично відсутня електропровідність. Поляризований у зовнішньому електричному полі діелектрик сам стає джерелом

внутрішнього електричного поля і, отже, поле всередині діелектрика, яке реально діє на атоми або молекули, істотно відрізняється від зовнішнього. Таке поле називають локальним.

Досліди показують, що електромагнітне поле поширюється в діелектриках подібно до поширення його у вакуумі. Це означає, що макроскопічно діелектрики проявляють себе як суцільні (не дискретні) й однорідні, незважаючи на їхню атомно-молекулярну структуру. Така поведінка зумовлена тим, що спостережувані експериментальні явища відбивають колективну реакцію великої кількості молекул на зовнішній вплив. Тому макроскопічно і властивості речовин зумовнюються сукупним впливом атомів і молекул, а не поведінкою окремих атомних систем. Разом з тим статистично властивості речовин визначаються властивостями і структурою окремих атомів і молекул. Це можна стверджувати на основі того, що атоми і молекули зберігають свою індивідуальність навіть в умовах сильних збурень. Стан і висхідна конфігурація атомних систем здебільшого відновлюються повністю після припинення зовнішньої дії. Зазначимо, що атомно-молекулярна структура діелектриків не впливає на поширення в них електромагнітних хвиль за умови $\lambda \gg a$ (λ — довжина хвилі, a — міжатомна або міжмолекулярна віддаль у діелектрику). В електростатиці діелектриків саме ці умови виконуються.

Один із підходів до проблеми поляризації діелектриків ґрунтується на мікроскопічному, або атомно-молекулярному, уявленні про речовину. На основі цих поглядів діелектрик розглядається як сукупність позитивних і негативних зарядів (ядер, електронів, йонів), які зв'язані між собою консервативними силами. Характер цих сил визначається просторовою будовою структурних елементів діелектрика. Таке уявлення лежить в основі електронної теорії Лоренца.

У зовнішньому електричному чи електромагнітному полі на електричні заряди діелектрика діють сили, які зумовлюють зміщення позитивних і негативних зарядів у протилежних напрямках, тобто поляризацію діелектрика. Здатність атомів і молекул речовини поляризуватись є однією з фундаментальних властивостей матерії, яка проявляється під час взаємодії електромагнітного поля і речовини.

Ще М. Фарадей за допомогою електроскопа і конденсатора показав, що якщо весь простір між пластинами плоского

конденсатора заповнити однорідним діелектриком, то його електроємність збільшиться в ε разів. При цьому величина ε залежить лише від властивостей діелектрика і була названа М. Фарадеєм *діелектричною проникністю*. Для вакууму $\varepsilon = 1$.

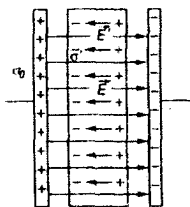


Рисунок 8.2 –
Діелектрик в полі
конденсатора

Розглянемо спочатку на макроскопічному рівні, які фізичні процеси відбуваються при внесенні діелектрика між пластини конденсатора. Нехай на обкладках плоского конденсатора є вільні заряди, поверхнева густина яких σ рис.

Якщо площа пластин конденсатора S , відстань між ними d , то його електроємність у вакуумі $C_0 = \varepsilon_0 \times S / d$. За означенням $C_0 = q / U = \sigma_0 \times S / U$, де U – різниця потенціалів між обкладками конденсатора. Оскільки для однорідного поля $U = E_0 \times d$, то $C_0 = \sigma_0 \times S / E_0 d$. Зрівнявши праві частини рівностей, одержимо відому вже формулу $E_0 = \sigma_0 / \varepsilon_0$.

Як зазначалося, при внесенні між обкладки конденсатора однорідного діелектрика його електроємність збільшується в ε разів, тобто $C_0 = \varepsilon_0 \times \varepsilon \times S / d$. Оскільки при цьому вільний заряд на пластинах не змінюється, то збільшення C , очевидно, пов'язане із зменшенням $U = E \times d$: $C = \sigma_0 \times S / E \times d$

З рівнянь одержуємо: $E = \sigma_0 / \varepsilon_0 \times \varepsilon$ чи $E = E_0 / \varepsilon$.

Отже, при внесенні в простір між обкладками конденсатора суцільного однорідного діелектрика його електроємність зростає в ε разів, що зумовлено зменшенням у стільки ж разів напруженості електричного поля в діелектрику.

З'ясуємо, яка фізична причина зменшення E . Напруженість електричного поля повністю визначається значеннями і розподілом електричних зарядів. Вільний заряд σ_0 на пластинах конденсатора залишається незмінним (зовнішнє джерело напруги відключено). Отже, зменшення напруженості електричного поля всередині діелектрика можна пояснити виникненням на його гранях зв'язаних зарядів, протилежних щодо зарядів обкладок конденсатора знаків з поверхневою густиною σ' . Ці заряди називають поляризаційними. Вони створюють своє поле напруженістю E' , напрямлене протилежно до поля вільних зарядів E_0 . Поверхневу густина поляризаційних зарядів σ' можна визначити так. Припустимо, що

заряди на гранях діелектрика залишилися, а сам діелектрик вийнято. Тоді напруженість поля зарядів σ' буде $E' = \frac{\sigma'}{\epsilon_0}$.

Оскільки E_0 і E' напрямлені протилежно, то результуюча напруженість визначається різницею $E = E_0 - E'$, або $E = \frac{\sigma_0 - \sigma'}{\epsilon_0}$.

Крім того, $E = \sigma_0 / \epsilon_0 \cdot \epsilon$. Зрівнявши праві частини цих рівнянь, одержимо

$$\sigma' = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon} \sigma_0,$$

де σ' — поверхнева густина зв'язаних зарядів на гранях діелектрика.

Величина σ' може бути характерним параметром поляризації діелектриків в електричному полі. Однак через те, що не існує експериментальних способів безпосереднього визначення σ' , а також з історичних причин основним фізичним параметром, яким характеризують ступінь поляризації діелектриків, взято вектор поляризації. Введення вектора поляризації ґрунтувалось на модельних уявленнях про механізм поляризації діелектриків. Істотною була ідея про те, що в діелектриках збуджується велика кількість елементарних диполів. Спочатку не зовсім було ясно, чому збуджуються ці диполі. Щоб проілюструвати можливий механізм виникнення диполів, ми розглядатимемо атом як систему позитивних зарядів (ядро), оточених негативними зарядами (електронами) (рис. 8.3 а). У зовнішньому електричному полі ядро зміщується у напрямі поля, а електрони — в протилежному. Орбіти, або густини ймовірності локалізації електронів (за квантовою механікою), дещо спотворюються, центр ваги негативних зарядів зміститься і вже не збігатиметься з позитивним зарядом ядра. Така нейтральна в цілому конфігурація зарядів у першому наближенні являтиме собою елементарний диполь (рис. 8.3 б).

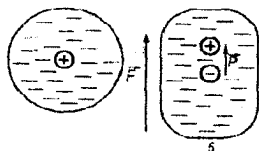


Рисунок 8.3 — Деформація молекули в електричному полі

Якщо напруженість поля E є не дуже великою, то індукований дипольний момент можна вважати пропорційним E .

Якщо зміщення центрів ваги позитивних і негативних зарядів l , а їхні значення $+q$ і $-q$, то їхній дипольний момент $\vec{p} = q \cdot \vec{l}$.

Прийmemo, що в одиниці об'єму діелектрика є n_0 атомів. Сумарний дипольний момент одиниці об'єму поляризованого діелектрика називають вектором поляризації і позначають $\vec{P}$:

$$\vec{P} = n_0 \cdot q \cdot \vec{l} = n_0 \cdot \vec{p}.$$

Визначають вектор $\vec{P}$ так:
$$\vec{P} = \frac{\sum_{i=1}^n \vec{p}_i}{V},$$

де V — об'єм поляризованого діелектрика.

Ця формула застосовна і до іонного кристалічного діелектрика, де під p_i розуміють дипольні моменти окремих елементарних ґраток кристала. Напря́м вектора поляризації $\vec{P}$ збігається з напрямом окремих диполів. Узагалі значення P може змінюватись у діелектрику від точки до точки, але на основі дослідів приймається, що в кожній точці для ізотропного діелектрика вектор $\vec{P}$ пропорційний напруженості зовнішнього електричного поля E :

$$\vec{P} = \chi \cdot \epsilon_0 \cdot \vec{E},$$
 де χ стала, яка називається діелектричною сприйнятливістю діелектрика.

В ізотропних діелектриках напрям вектора поляризації $\vec{P}$ збігається з напрямом вектора $\vec{E}$, тобто вони колінеарні. Це макроскопічний параметр, який характеризує здатність структурних одиниць діелектриків до поляризації, тобто до зміщення зарядів, наприклад в атомах чи молекулах.

Якщо густина позитивних і негативних зарядів, зміщених один відносно одного, є однаковою, то це зміщення не обумовлює виникнення об'ємних зарядів всередині діелектрика. І навпаки, якщо значення P в різних областях діелектрика буде різним, то це призведе до того, що в деяку область потрапить більший заряд даного знаку, ніж з нього вийде, тобто виникатимуть об'ємні заряди. Якщо P є сталим, то у випадку плоского конденсатора (див. рис. 8.2) на лівій поверхні діелектрика електрони змістяться до краю на певну відстань l , а на правій вони відійдуть від краю на ту саму відстань l і там залишаться оголеними позитивні заряди. Виникає, таким чином, поверхневий заряд з густиною σ' протилежних знаків на протилежних гранях. Поверхневу густину цього заряду підрахуємо так.

Припустимо, що в одиниці об'єму є n_0 атомів, а заряд ядра q . Якщо зміщення l електронів перпендикулярне до граней діелектрика,

то результуючий заряд на кожній грані площею S виявиться таким, що дорівнює $n_0 q \cdot l \cdot S$, а їхня поверхнева густина $\sigma' = n_0 \cdot q \cdot l$.

Порівнюючи формули можна записати, що $\sigma' = P_n$, де P_n - нормальна складова вектора поляризації (проекція $\mathbf{P}$ на нормаль до поверхні діелектрика).

Скориставшись формулою, можна обчислити E всередині діелектрика.

$$E = \frac{\sigma_0 - \sigma'}{\epsilon_0} = \frac{\sigma_0 - P_n}{\epsilon_0}, \text{ але } P_n = \kappa \epsilon_0 E.$$

$$E = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \frac{1}{1 + \kappa}.$$

показує, у скільки разів зменшується поле в діелектрику внаслідок його поляризації порівняно з вакуумом. Порівнюючи формули, одержуємо

$$\epsilon = 1 + \kappa.$$

Ця формула встановлює зв'язок між основними макроскопічними параметрами ϵ і κ , які характеризують вплив діелектриків на напруженість поля в них.

Експериментально визначивши ϵ , наприклад, як відношення електроємності конденсатора C , заповненого діелектричною речовиною, до електроємності його у вакуумі (реально в повітрі) C_0 , тобто $\epsilon = C/C_0$, можна розрахувати κ , а отже, за формулою визначити вектор поляризації $\mathbf{P}$.

Розглянемо випадок, коли поляризація діелектрика не скрізь однакова (неоднорідна поляризація). Виділимо всередині такого діелектрика об'єм V , обмежений поверхнею S . У зовнішньому полі внаслідок поляризації з об'єму V може вийти більший, наприклад негативний заряд, ніж у нього увійти. Отже, в об'ємі V виявиться надлишковий (не скомпенсований) позитивний заряд q' . Його значення можна розрахувати через об'ємну густину поляризаційних зарядів $\rho_{\text{пол}}$ (або інакше, зв'язаних зарядів).

$$\text{Для елементарного об'єму } dq' = \rho_{\text{пол}} \cdot dV, \quad q' = \int_V \rho_{\text{пол}} \cdot dV$$

Крім того, крізь одиницю поверхні вийде заряд $\sigma' = P_n$, а крізь всю поверхню S — відповідно:

$$q = \int_S P_n dS.$$

Знаки зарядів, які виходять з об'єму і які там залишаються, протилежні. Отже, можна записати, що

$$\int_V \rho_{\text{пол}} dV = - \int_S P_n dS.$$

Застосувавши до правої частини рівності математичну теорему Гауса, одержимо

$$\int_S P_n dS = \int_V \text{div} \vec{P} dV.$$

$$\int_V \rho_{\text{пол}} dV = - \int_V \text{div} \vec{P} dV.$$

Оскільки об'єм інтегрування є довільним, то від рівності інтегралів можна перейти до рівності підінтегральних виразів

$$\rho_{\text{пол}} = - \text{div} \vec{P}.$$

Отже, якщо поляризація діелектрика є неоднорідною, то з'являються стоки або витoki вектора поляризації, потужність яких визначається об'ємною густиною поляризаційних зарядів. Рівняння виражає той факт, що розподіл зв'язаних зарядів у будь-якій області визначається лише поляризацією. Зауважимо, що $\rho_{\text{пол}}$ – це заряди, які створюють поле так само, як і вільні заряди. Тому це поле треба брати до уваги, виконуючи певні розрахунки.

Ще раз зауважимо, що для рівномірно поляризованого діелектрика $\vec{P} = \text{const}$ і тоді $\rho_{\text{пол}} = 0$. Ніде не може відбутися накопичення зарядів одного знаку. На межі поляризованого діелектрика з вакуумом або з металом виникають поляризаційні заряди $\sigma' = \pm P$ (оскільки у вакуумі і в металі $\vec{P} = 0$).

Запишемо основні рівняння електростатики для діелектриків. Узагальнений закон Кулона для діелектриків запишеться

$$\text{div} \vec{E} = \frac{\rho + \rho_{\text{пол}}}{\epsilon_0}.$$

Підставивши $\rho_{\text{пол}} = - \text{div} \vec{P}$ у формулу, одержимо

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \quad \text{div} \vec{D} = \rho,$$

де $\vec{D}$ називають вектором електричного зміщення або індукцією електричного поля. Рівність є математичним записом теореми Гауса в диференціальній формі для електричного поля в діелектриках. З формули видно, що вектор $\vec{D}$ в діелектриках зумовлюється значенням і розподілом тільки вільних зарядів ρ , тоді як напруженість електричного поля — значенням і розподілом як вільних, так і поляризаційних зарядів. У цьому і полягає зручність описання електричних полів у діелектричних середовищах за допомогою вектора $\vec{D}$. У випадку середовища, яке не поляризується,

наприклад вакууму, $\mathbf{P} = \mathbf{0}$ і вектор індукції $\mathbf{D}$ в системі СГСЕ збігається з напруженістю поля $\mathbf{E}$, а $\text{div} \mathbf{E} = \rho/\epsilon_0$. В СІ $\mathbf{D} = \mathbf{E}$ ($\mathbf{D}$ і $\mathbf{E}$ неоднакові за значеннями і розмірністю).

Запишемо теорему Гауса для поля в діелектриках в інтегральній формі. Помножимо ліву і праву частини формули на фізично нескінченно малий елемент об'єму та інтегруємо по V :

$$\int_V \text{div} \mathbf{D} dV = \int_V \rho dV.$$

Права частина рівності являє собою сумарний заряд q в об'ємі V . Застосувавши до лівої частини цієї рівності математичну теорему Гауса, маємо

$$\int_V \text{div} \mathbf{D} dV = \int_S D_n dS.$$

Зрівнявши праві частини формул, одержимо рівність

$$\int_S D_n dS = q,$$

яка є математичним записом електростатичної теореми Гауса для поля в діелектриках в інтегральній формі. Ця теорема є слушною для довільного розміщення діелектриків і поверхонь, що їх обмежують. Об'єм інтегрування може бути заповнений різними діелектриками, а поверхня S , що обмежує цей об'єм, може проходити довільно у вакуумі або перетинати діелектрики.

Покажемо, що від рівності можна легко перейти до закону Кулона у звичній формі. Припустимо, що в однорідному діелектрику є точковий заряд q , який зосереджений, для простоти розрахунків, у центрі сфери радіуса r . Проінтегрувавши рівність по сферичній поверхні радіуса r , одержимо

$$\bar{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{\epsilon r^2} \frac{\bar{r}}{r},$$

$$\bar{F} = q_0 \bar{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{qq_0}{\epsilon r^2} \frac{\bar{r}}{r},$$

де q_0 — пробний точковий заряд.

З формули видно, що сила взаємодії точкових електричних зарядів у діелектриках є в ϵ разів меншою, ніж у вакуумі. Аналогічно у ϵ разів зменшуються напруженість і потенціал поля.

Друге основне рівняння електростатики $\text{rot} \mathbf{E} = \mathbf{0}$, яке виражає потенціальність електростатичного поля, не змінює свого вигляду для діелектриків. У загальному випадку не можна стверджувати, що також і $\text{rot} \mathbf{D} = \mathbf{0}$, оскільки розподілу вільних зарядів не завжди

достатньо для визначення D за рівнянням. Потрібні додаткові умови, якими можуть бути граничні умови на поверхнях діелектрика.

Застосовуючи рівність, співвідношення можна записати ще так:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \kappa \epsilon_0 \vec{E} = \epsilon_0 (1 + \kappa) \vec{E} = \epsilon_n \epsilon \vec{E},$$

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E}.$$

Таким чином, у зовнішньому електричному полі речовина поляризується. Стан поляризації речовини повністю визначається вектором поляризації P , який є сумарним дипольним моментом одиниці об'єму поляризованого однорідного діелектрика. Вклад поляризованої речовини в електричне поле напруженістю E дорівнює вкладові, який могли б дати у вакуумі заряди, розподілені з об'ємною густиною $\rho_{\text{пол}} = -\text{div} P$. У разі однорідної поляризації діелектрика цей вклад визначається розподілом поверхневих зарядів $\sigma' = \pm P_n$. Отже, електричне поле за наявності діелектриків збігається з полем, яке б збуджувалось у відсутності діелектриків тими самими вільними зарядами разом із поляризаційними зарядами $\rho_{\text{пол}}$ та σ' .

8.2 Сегнетоелектрика. Температура Кюрі

Експериментальні дослідження діелектриків показали, що за своєю поведінкою в зовнішньому електричному полі вони можуть бути поділені на *лінійні* і *нелінійні діелектрики*. Цей поділ визначається характером залежності $P(E)$. З-поміж нелінійних твердих діелектриків найпоширенішими є сегнетоелектрики.

Сегнетоелектриками називають полярні кристалічні діелектрики, які в певному інтервалі температур спонтанно поляризовані, а вектор спонтанної поляризації істотно залежить від зовнішніх впливів (електричних полів, змін температури тощо). На межах інтервалу температур спонтанної поляризації сегнетоелектрики зазнають фазових переходів і стають звичайними полярними діелектриками. Цим вони відрізняються від діелектриків. Крім того, на відміну від діелектриків, значення і напрям спонтанної поляризації сегнетоелектриків можуть бути змінені навіть у порівняно слабких електричних полях.

Напрямок, паралельний векторові спонтанної поляризації P_s сегнетоелектрика, називають його *полярною віссю*. Сегнетоелектрик може мати одну (сегнетова сіль) або кілька (титанат барію) полярних осей. Із 32 класів симетрії кристалів 20 є нецентросиметричними, причому 10 із них мають полярну вісь.

Внаслідок далекого порядку в монокристалах мікроскопічна симетрія визначає симетрію макроскопічну. Наявність полярної осі є наслідком відсутності будь-яких елементів симетрії, зміна яких спричиняла б зміну просторової орієнтації цієї осі. Отже, ці 10 класів кристалів потенційно є діелектриками і в них спонтанна поляризація визначається симетрією монокристалів. Модифікацію кристалів, в яких сегнетоелектрики є спонтанно поляризованими, називають полярною фазою.

З підвищенням температури вище деякого значення T_K , характерного для кожного сегнетоелектрика, відбувається фазовий перехід, внаслідок якого сегнетоелектричні властивості зникають і кристал переходить у звичайний неполярний діелектрик. Такий стан кристала називають параелектричним, а фазу - неполярною. Температуру T_K називають температурою Кюрі або точкою фазового переходу - точкою Кюрі. Здебільшого сегнетоелектрики мають одну точку Кюрі, нижче від якої діелектричні кристали є сегнетоелектриками, а вище звичайними полярними діелектриками. Але сегнетова сіль ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ - подвійна натрієво-калієва сіль винної кислоти з чотирма молекулами кристалізаційної води), а також солі AgH_3JO і AgD_3JO_6 та деякі інші мають дві точки Кюрі (нижню T_{K_n} і верхню T_{K_v}), тобто сегнетоелектричні властивості зникають із зниженням температури нижче від певної межі. Наприклад, для сегнетової солі $T_{K_n} = 255 \text{ K}$ (-18°C), а $T_{K_v} = 297 \text{ K}$ ($+24^\circ \text{C}$). Сегнетоелектричний стан зазвичай зникає вище деякої температури, яка називається *температурою переходу* (або *точкою Кюрі*); вище цієї температури сегнетоелектрик переходить в *параелектричний стан* (стає параелектриком). Назва "параелектрик" виникло за аналогією з терміном "парамагнетик". Перехід в параелектричний стан при підвищеній температурі супроводжується різким зменшенням діелектричної проникності.

Сегнетоелектрики мають ряд аномальних фізичних властивостей. У 1880 році французькі фізики Жан і П'єр Кюрі відкрили і дослідили явище аномально великої електричної поляризації кристалів сегнетової солі під дією механічних напруг (п'єзоефект). Аномально високі діелектричні властивості сегнетової солі були відкриті американським вченим Дж. Валашеком у 1921 р. Ґрунтовні дослідження аномалій сегнетової солі виконали в 1930 р. російські радянські фізики І. В. Курчатов і П. П. Кобеко. До речі,

від назви сегнетової солі походить термін «сегнетоелектрика», який вперше ввів у науку І. В. Курчатов. Дослідженнями Вула і Гольдмана та незалежно від них Вейнера і Соломона, а також С. Огави у 1944 р. були відкриті аномальні діелектричні властивості титанату барію (BaTiO_3 , $T_k = 393 \text{ K}$ (120°C)), який завдяки своїм фізико-хімічним властивостям набув широкого практичного застосування, що сприяло одночасно активізації теоретичних і експериментальних досліджень сегнетоелектриків.

У сегнетоелектричних кристалах спонтанна поляризація може бути зумовлена усіма трьома типами поляризації: електронною, йонною та орієнтаційною. Ці складові порізноmu впливають на сумарну поляризацію залежно від атомної будови кристалів, характеру хімічних зв'язків, фізичних характеристик складових атомів, а також від зовнішніх умов (електричних полів, температури, тиску тощо).

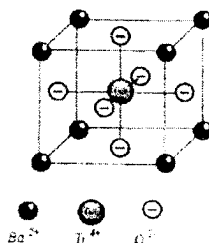


Рисунок 8.4 – Структура BaTiO_3

З усіх сегнетоелектриків BaTiO_3 має найпростішу кристалічну структуру. За температури, вищої за 120°C (неполярна фаза), він має кубічну ґратку типу перовскіту (мінерал перовскіт CaTiO_3) з центром симетрії (рис.8.4), внаслідок чого він неполяризований і не має сегнетоелектричних властивостей. У температурному інтервалі $5 - 120^\circ \text{C}$ кристали BaTiO_3 під час фазового переходу набувають тетрагональної модифікації з іншим порядком симетрії.

Під час цих переходів відбувається зміщення йонів (переважно катіонів Ti^{4+}) відносно симетрично розміщених у вершинах правильних октаєдрів аніонів кисню O^{2-} , внаслідок чого BaTiO_3 поляризується і набуває сегнетоелектричних властивостей. Полярний стан елементарних ґраток BaTiO_3 схематично зображено на рис.8.5 а і б; неполярний – на рис.8.5 в.

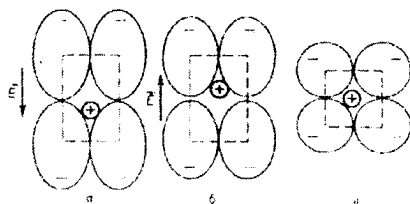


Рисунок 8.5 – Полярний (а і б) і неполярний (в) стани елементарних ґраток BaTiO_3

Кристали сегнетової солі для температур $T < T_{kH}$ і $T > T_{kv}$ (неполярна фаза) мають

ромбічну модифікацію. В інтервалі температур $T_{\text{кн}} < T < T_{\text{кв}}$ внаслідок фазових переходів вони набувають моноклінної модифікації, порядок симетрії зменшується і кристали переходять у полярну фазу. Дипольні моменти окремих елементарних ґраток завдяки дуже сильній взаємодії між собою переважно орієнтуються в тому самому напрямі, а отже, кристалічний діелектрик набуває спонтанної поляризації.

Аналогічна переважаюча орієнтація можлива і для інших полярних діелектриків. Оскільки сталі дипольні моменти значно перевищують індуковані, то їхня переважаюча орієнтація в одному напрямі може спричиняти дуже сильну поляризованість, а отже, діелектричну аномалію. Перехід у неполярну фазу зумовлений послабленням взаємодії між молекулярними диполями та їх дезорієнтацією.

У полярному інтервалі температур спонтанно поляризований стан сегнетоелектрика є статистично ймовірнішим, ніж неполяризований. Якби було навпаки, то сегнетоелектрик поступово переходив би в неполярну фазу в тому самому інтервалі температур, але реально цього не відбувається. Рівноважному станові макроскопічної системи відповідає мінімум енергії. Отже, спонтанно поляризований стан сегнетоелектрика, як рівноважний, повинен мати мінімум енергії, що можливо за умови, коли зовнішнє поле спонтанно поляризованого діелектрика прямуватиме до нуля, тобто за умови доменного характеру поляризації з однаковою орієнтацією диполів у межах кожного домену і різною просторовою орієнтацією поляризації окремих доменів. Схематичне зображення доменів тетрагональної модифікації BaTiO_3 показано на рис. 8.6.

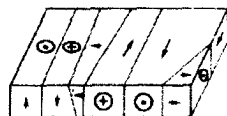


Рисунок 8.6 –
Схематичне зображення
доменів тетрагональної
модифікації BaTiO_3

Стрілки і знаки $\bullet$ та $+$ вказують напрям вектора P_s . У такому разі поля окремих доменів взаємно компенсуватимуться і сегнетоелектрик у цілому не виявлятиме електричного поля. Вільна енергія спонтанного поля діелектрика буде мінімальною. Збільшення кількості доменів через зменшення їх розмірів спричиняє збільшення поверхні поділу і відповідно вільної поверхневої енергії між доменами, що також стає енергетично невигідним. Процес поділу на домени звичайно припиняється тоді, коли повна енергія, яка

складається з внутрішньої енергії всіх доменів, енергії зовнішнього поля і поверхневої енергії між доменами, стає мінімальною. Доменна структура реального сегнетоелектрика визначається природою і характером розподілу дефектів, а також його попередньою історією. Кількість доменів та взаємна орієнтація їхньої спонтанної поляризації залежать від симетрії кристалів. Форма, орієнтація і розміри доменів змінюються зі змінами температури, тиску, зовнішнього електричного поля тощо. Отже, якщо у звичайних діелектриках спонтанна поляризація P_s по всьому об'ємі має один напрям, тобто елементарні диполі зорієнтовані в один бік (рис. 8.7 а), то у сегнетоелектриках однакова орієнтація диполів спостерігається лише в межах кожного окремого домену, а орієнтації диполів сусідніх доменів не збігаються (рис. 8.7 б). Існує окремий тип сегнетоелектриків, в яких у межах кожного домену орієнтація окремих диполів є антипаралельною. Їх називають антисегнетоелектриками (рис. 8.7 в).

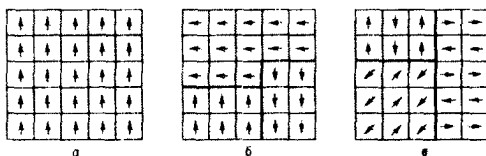


Рисунок 8.7 – Орієнтація диполів у звичайних діелектриках (а), сегнетоелектриках (б) і антисегнетоелектриках (в)

Створено ряд експериментальних методів дослідження доменної структури сегнетоелектриків. До них належить метод заряджених порошків. Метод декорування доменів полягає в нанесенні на поверхню кристалів частинок диму, дисперсної рідкої системи, вакуумному напиленні деяких металів і подібне. Визначають домени завдяки різниці в густині осідання речовини на різних ділянках поверхонь кристалів. Метод травлення, суть якого полягає в тому, що швидкість травлення частин кристалів, які мають протилежні знаки зв'язаних зарядів спонтанної поляризації, є різною. Це спричиняє виникнення рельєфу на гладенькій поверхні. Електролюмінесцентний метод полягає в дослідженні свідчення електролюмінофору ZnS у змінному електричному полі. На поверхню кристала наносять шар ZnS і поміщають між електродами плоского конденсатора. При накладанні змінної синусоїдної напруги

з'являється свічення ZnS у тих місцях, в яких діелектрик переполаризовується. Значного поширення останнім часом набули прямі методи спостереження доменів: оптичний у поляризованому світлі й електронно-оптичний.

У зовнішньому електричному полі напруженістю E межі доменів зміщуються. При цьому об'ємні розміри доменів, поляризованих за полем, збільшуються за рахунок доменів, поляризованих проти поля. У сильних полях зразки сегнетоелектриків практично стають моно-доменними (поляризація насичення). Після зняття зовнішнього поля поляризованість сегнетоелектриків може зберігатись протягом досить тривалого часу (подібно до постійних магнітів).

Вектори спонтанної поляризації P_s сегнетоелектриків можуть бути визначені макроскопічно лише за умови орієнтації диполів усіх доменів в одному напрямі. Най-

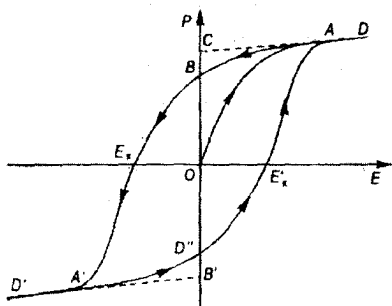


Рисунок 8.8 – Петля гістерезису – залежність $P(E)$ для сегнетоелектрика

частіше P_s визначають вимірюванням параметрів петель діелектричного гістерезису. (Встановлено, що лінійні розміри доменів складають від 10^{-4} до 10^{-1} см). Товщина стінок між сегнетоелектричними доменами порядку одного-двох міжатомних відстаней.

На рис.8.8 показано залежність $P(E)$ для сегнетоелектрика. Спочатку збільшення P залежно від напруженості електричного поля E відбувається вздовж кривої OA . У точці A поляризація всіх доменів виявляється орієнтованою вздовж поля напруженістю E . При наступному збільшенні напруженості E крива OA переходить у пряму лінію AD , тобто залежність P від E має лінійний характер. Якщо лінію AD продовжити до перетину з віссю ординат, то відрізок OC дає значення залишкової поляризації P_s . Зі зменшенням напруженості електричного поля зміна поляризації відбувається не по кривій DAO , а по новій кривій DAB . При досягненні $E=0$ поляризація має деяке залишкове значення P_s . Залишкова поляризація зникає тільки при накладанні певного електричного поля протилежного напрямку — E_k . Напруженість E_k

поля, за якої усувається залишкова поляризація даного діелектрика, називається його *коерцитивною силою*. Наступна зміна напруженості поля спричиняє зміну P вздовж кривої $BA'D'$, а зі зменшенням напруженості поля до нуля поляризація відбувається вздовж $D'A'D''$. Зміна напрямку напруженості та наступне її зростання зумовлюють утворення так званої діелектричної петлі гістерезису.

Стрілки на кривій рис.8.8 показують залежність P від зміни напруженості електричного поля E .

Вимірюючи параметри петлі гістерезису для різних температур, можна дослідити залежність $P_s(T)$.

Діелектрична проникність ϵ сегнетоелектриків залежить від напруженості зовнішнього електричного поля, тобто ϵ є функцією $\epsilon(E)$. Ця залежність має складний характер.

Якщо деформація решітки викликана зміною температури, то явище виникнення поляризації називається *піротехнічним ефектом* (турмалін, сегнетова сіль - піроелектрики); якщо при механічній деформації кристалічної решітки виникає поляризація - *п'єзоелектричний ефект*: сегнетова сіль, фосфат амонія. У деяких сегнетоелектриків і піроелектриків можна спостерігати явище фоторефракції під дією інтенсивних пучків світла (променів лазера). У тих точках, на які падає промінь, змінюється показник заломлення, і ця зміна зберігається тривалий час після опромінювання. Очевидно, це пов'язано дією опромінювання – вільні електрони затримуються поблизу дефектів кристала і створюють локальні електричні поля, а, отже, і локальні зміни показника заломлення. На цьому явищі можуть ґрунтуватися оптичні запам'ятовуючі пристрої.

Сегнетоелектрики широко застосовуються в різних галузях сучасної техніки: у виготовленні конденсаторів (великий ϵ), п'єзотехніці (великий п'єзоэффект), електро- і акустооптиці, нелінійній (велика нелінійність діелектричної сприйнятливості) та квантовій оптиці, системах обробки інформації. П'єзоелектричну кераміку використовують для виготовлення акустичних випромінювачів, високовольтних генераторів тощо. Застосування сегнетоелектриків швидко наростає. Темпи досліджень, розроблення і впровадження сегнетоелектриків зараз є більш високими, ніж феро- і напівпровідникових матеріалів.

8.3 П'єзоелектричний ефект

У природі існує багато кристалічних речовин, які при деформаціях у певних напрямках поляризуються. Явище виникнення на гранях кристалів зв'язаних електричних зарядів протилежних знаків внаслідок їх механічної деформації називають прямим п'єзоелектричним ефектом. Це явище відкрили і дослідили у 1880 р. Жак і П'єр Кюрі на кристалі кварцу. Подальші дослідження показали, що п'єзоелектричні властивості мають майже 1500 різних кристалічних речовин, у тому числі турмалін, цинкова обманка, хлорат натрію, виннокислий калій, сегнетова сіль, цукор, титанат барію та багато інших. П'єзоелектричний ефект притаманний лише іонним кристалам, які не мають центра симетрії. Якщо кристал має центр симетрії, то у разі однорідної механічної деформації центр симетрії зберігається, а центри позитивних і негативних іонів кристала збігаються, отже, в них не може виникати п'єзополаризація. Знак зв'язаних зарядів на гранях кристала при деформаціях однозначно визначається напрямом і характером деформації. Якщо при стисканні на певній грані виникає позитивний заряд, то при розтягуванні ця грань заряджається негативно. Після припинення деформації кристалічний діелектрик повертається в неполярний стан. Такі діелектрики називають п'єзоелектриками.

Механізм виникнення п'єзоелектричного ефекту розглянемо на прикладі кристала кварцу – найпоширенішого п'єзоелектричного матеріалу, який широко застосовується завдяки його унікальним механічним і електричним властивостям. За звичайних умов кварц має так звану а-модифікацію. Його кристал належить до тригональної системи з трьома осями симетрії другого порядку, які є полярними осями кристала. Оптична вісь кристала кварцу перпендикулярна до полярних осей. Під час механічної деформації на гранях, перпендикулярних до полярних осей, виникають заряди протилежних знаків. Хімічна формула кварцу SiO_2 . Його кристалічна ґратка складається з позитивних йонів силіцію Si^{4+} і негативних йонів кисню O^{2-} . Наближено можна припустити, що іони силіцію і кисню розміщені в шестигранних комірках рис. 8.9.

Оптична вісь перпендикулярна до площини рисунка. Йони силіцію розміщені по спіралі: йон 3 глибше від йона 2, а йон 2 глибше від йона 7. Відповідно розміщені й іони кисню. Для спрощення розгляду замінімо кожен пару сусідніх іонів кисню одним

негативним іоном з подвоєним зарядом. Одержимо спрощену модель комірки рис. 8.9 а.

У недеформованому стані «центр ваги» позитивних зарядів трьох іонів силіцію Si^{4+} і трьох подвоєних негативних іонів кисню 2O^{2-} збігаються в центрі правильного шестикутника. Тому в цілому комірка є електрично нейтральною і не має електричного дипольного

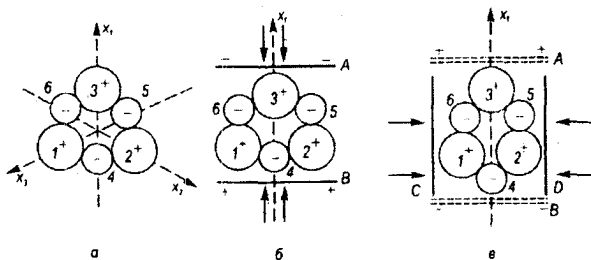


Рисунок 8.9 – Схема виникнення п'єзоелектричного ефекту в кварці

моменту. Якщо комірку стиснути в напрямі полярної осі X_1 рис. 8.9 б, то йон силіцію зміститься вниз усередину комірки і центр позитивних зарядів з центра шестикутника переміститься ближче до пластини В, яка зарядиться позитивно. Спарений йон кисню 4 переміститься вгору, що обумовить відповідно переміщення центра негативних зарядів, і пластина А зарядиться негативно. При розтягуванні комірки в напрямі осі X_1 центри позитивних і негативних зарядів перемістяться в протилежних до першого випадку напрямках: верхня пластина зарядиться позитивно, нижня - негативно. І так виникає повздовжній п'єзоелектричний ефект.

При стисненні в боковому напрямі рис. 8.9 в, йони силіцію 7 і 2, а також йони кисню 5 і 6 зміщуються на однакову відстань у протилежних напрямках. Симетрія розміщення цих зарядів відносно вертикальної площини, що проходить через центр шестикутника, не порушується, і на пластинах С і D не виникають заряди. Однак йони силіцію 7 і кисню 4 зміщуються назовні, що зумовлює відповідну поляризацію: грань А заряджається позитивно, а грань В негативно. При розтягуванні в боковому напрямі спостерігатиметься протилежна картина, грані А і В перезарядяться. У цьому причина виникнення поперечного п'єзоелектричного ефекту. Між деформацією і числовим значенням зв'язаних зарядів на гранях кристала існує пряма пропорційна залежність.

Максимальний п'єзоелектричний ефект спостерігається тоді, коли деформацію здійснюють у напрямі однієї з полярних осей кристала. Тому кварцеві пластини вирізають так, щоб пара площин, що утворюються при розрізанні, була перпендикулярна до однієї з полярних осей.

П'єзоелектричний ефект оборотний. Прикладання різниці потенціалів до граней кристала кварцу зумовлює його механічну деформацію (розтяг або стиск залежно від полярності напруги).

Явище деформації п'єзоелектричного кристала під дією прикладеної до його граней різниці потенціалів електричного поля називають оберненим п'єзоелектричним ефектом. Відносна деформація п'єзокристалу в змінному електричному полі є максимальною, якщо частота поля збігається з власною частотою його механічних коливань (явище резонансу).

Використовують п'єзоелектричні матеріали для виготовлення п'єзодатчиків, призначених перетворювати механічні коливання в електричні, та акустичних генераторів - для перетворення електричних змін у звукові коливання. З них виготовляють адаптери для відтворення звуку, різні прилади для вимірювання частоти й амплітуди вібрацій двигунів, турбін, літаків тощо; п'єзоелектричні сейсмографи для реєстрації коливань земної кори, прилади для вимірювання прискорень - акселерометри, п'єзоелектричні манометри (датчики тиску), стабілізатори частоти радіостанцій тощо. Отримання і дослідження нових п'єзоелектричних речовин є однією з прикладних проблем фізики діелектриків.

Контрольні запитання:

1. Як класифікуються діелектрики?
2. Які заряди називаються зв'язаними?
3. Що називається точкою Кюрі?
4. В чому полягає суть п'єзоелектричного ефекту?
5. Як залежить величина п'єзоелектричного ефекту від напрямку прикладання механічної напруги щодо орієнтації кристалу?

Тести для контролю засвоєння матеріалу:

1. Що відбувається з сегнетоелектриком в процесі підвищення його температури вище деякого значення T_k (точка Кюрі), характерного для кожного сегнетоелектрика?

А – відбувається фазовий перехід, внаслідок якого сегнетоелектричні властивості зникають і кристал переходить у звичайний неполярний діелектрик; Б – відбувається зникнення сильного внутрішнього магнітного поля; В – відбувається фазовий перехід, внаслідок якого сегнетоелектричні властивості зникають і кристал перетворюється у феромагнетик; Г – відбувається плавний перехід полярного діелектрика в неполярний.

2. Що таке п'єзоефект?

А – це явище виникнення на гранях кристалів зв'язаних електричних зарядів протилежних знаків внаслідок термічного впливу на них;

Б – це явище виникнення на гранях кристалів зв'язаних електричних зарядів протилежних знаків внаслідок їх механічної деформації;

В – це явище виникнення на гранях кристалів зв'язаних електричних зарядів протилежних знаків внаслідок їх руху в електростатичному полі;

Г – це явище виникнення на гранях кристалів зв'язаних електричних зарядів протилежних знаків внаслідок дії на них змінного магнітного поля.

3. Зв'язаними називаються заряди, які...

А – виникають в результаті термічної дії на напівпровідник – утворюється електрон, який не втрачає зв'язку із своїм позитивно зарядженим місцем (діркою) – екситон;

Б – під впливом електричного поля можуть переміщатись на макроскопічні відстані (більші за розміри атомів чи молекул);

В – це заряди що виникають в результаті руху тіла в магнітному полі;

Г – зв'язаними вважають заряди, які входять до складу нейтральних атомів чи молекул або розміщені у вузлах іонних кристалічних ґраток і під дією зовнішнього електричного поля можуть зміщатися лише на мікроскопічні відстані в межах своїх атомів чи елементарних ґраток, а по об'єму або по поверхні діелектриків вільно переміщатись не можуть.

4. Діелектрична проникність середовища визначається формулою:

$$\mathbf{A} - \varepsilon = \frac{E}{E_0}; \mathbf{B} - \varepsilon = \frac{E_0}{E}; \mathbf{B} - \varepsilon = \frac{E}{2E_0}; \mathbf{Г} - \varepsilon = \frac{2E}{E_0}.$$

5. Типова залежність поляризації від електричного поля в сегнетоелектричному стані називається:

A – петлею гістерезису; **Б** – петлею парамагнетика; **В** – сегнетоелектричним станом; **Г** – правильна відповідь відсутня.

6. Сегнетоелектрики – це:

A – речовини, в яких результуюче електричне поле дорівнює нулю; **Б** – речовини, які володіють спонтанною поляризацією; **В** – речовини, в яких в електричному полі виникає поперечна деформація; **Г** – речовини, в яких присутня Дебаївська релаксація.

7. Температура, за якої сегнетоелектрик перетворюється в парамагнетик, називається:

A – температурою релаксації; **Б** – абсолютний нуль; **В** – точкою Кюрі; **Г** – температурою Бардіна-Купера-Шріфера.

8. Відносна діелектрична проникність сегнетоелектриків....:

A – значно вища, ніж у інших речовин; **Б** – залежить від напруженості зовнішнього електричного поля, що викликає переорієнтацію диполів доменів; **В** – правильна відповідь **A** і **Б**; **Г** – така ж як і в діелектриків.

9. П'єзоелектричний ефект – це:

A – процес діелектричного гістерезису; **Б** – процес механічної деформації кристалічної решітки; **В** – процес переходу в параелектричний стан; **Г** – правильної відповіді немає.

Розділ 9 Магнітні властивості речовини

Магнітні характеристики є одними з основних, фундаментальних характеристик елементарних частинок, атомів та молекул. Їх значенням та характером залежності від індукції (чи напруженості) зовнішнього магнітного поля визначаються магнітні властивості речовини.

9.1 Речовини в магнітному полі. Вектор намагнічення

Єдиними джерелами магнітного поля у вакуумі є вільні електричні заряди, що рухаються, або струми в провідниках. У речовині, крім цього, магнітне поле створюється рухомими електрично зарядженими частинками всередині самих атомів та молекул. Електрони в атомах, в першому наближенні можна вважати такими, що обертаються замкненими орбітами навколо позитивно заряджених ядер. Водночас електрони здійснюють обертальні рухи навколо власних осей, і з цими внутрішніми рухами пов'язаний певний механічний момент імпульсу, який називають **спіном електрона**. Спіновий момент мають також і ядра атомів.

Згідно з сучасними поглядами **магнітні властивості речовини зумовлені трьома причинами**: 1) орбітальним магнітним моментом електронів, який виникає внаслідок їхніх рухів навколо ядер; 2) магнітним моментом електронів, який перебуває у певному співвідношенні з їхнім власним механічним моментом – спіном; 3) власним магнітним моментом атомних ядер. Магнітні моменти атомних ядер є на кілька порядків меншими від орбітальних і спінових магнітних моментів електронів, тому часто при розгляді магнітних властивостей речовини ними нехтують. Магнітні моменти електронів і ядер за принципом суперпозиції полів додаються і так одержують результуючий магнітний момент атома або молекули.

Залежно від внутрішньої структури і характеру забудови електронних оболонок атомів може трапитися так, що в атомах або молекулах окремих речовин орбітальні та спінові магнітні моменти електронів взаємно компенсуються і тоді їхній сумарний магнітний момент практично дорівнює нулеві. Для інших речовин суперпозиція полів визначає магнітний момент кожного атома або молекули, який має цілком визначене значення.

За відсутності зовнішнього магнітного поля речовини, атоми яких не мають власних магнітних моментів, і речовини, атоми яких мають власні магнітні моменти, не створюють додаткового

магнітного поля. У першому випадку це зрозуміло само собою, а у другому це відбувається внаслідок хаотичного теплового руху атомів або молекул. При цьому їхні магнітні моменти в кожний момент часу орієнтовані в просторі статистично рівномірно в усіх напрямках, тому збуджувані ними магнітні поля взаємно компенсуються.

Під час внесення будь-якої речовини у зовнішнє магнітне поле вона намагнічується. Для речовин, результуючі магнітні моменти атомів яких дорівнюють нулеві, у зовнішньому магнітному полі ці магнітні моменти наводяться (тобто виникають, появляються) і, отже, речовина в цілому намагнічується. Якщо в зовнішнє магнітне поле внести речовини, атоми яких мають магнітні моменти, то відбувається переважна орієнтація цих моментів атомів у напрямі зовнішнього поля і, як наслідок, речовина також стає джерелом додаткового магнітного поля. Отже, речовини в зовнішньому магнітному полі змінюються так, що самі стають джерелами магнітного поля, тому їх називають **магнетиками**. При цьому в кожній точці простору, де є речовина, індукція магнітного поля дорівнює векторній сумі індукцій зовнішнього магнітного поля і магнітного поля магнетика.

Набуття магнітних властивостей речовиною під дією зовнішнього магнітного поля називають **намагнічуванням магнетика**. Магнетики поділяють на три основних класи: **діамагнетики**, **парамагнетики** і **феромагнетики**. Більшість речовин у зовнішньому полі намагнічуються слабо (діа- і парамагнетики). Сильні магнітні властивості мають тільки феромагнітні речовини (залізо, нікель, кобальт, їхні сплави). Значна кількість магнетиків після припинення дії зовнішнього магнітного поля втрачає намагнічення. Однак є речовини, в яких намагнічення залишається на довгий час, і тільки механічними діями або нагріванням їх можна розмагнітити. Такі намагнічені тіла називають **постійними магнітами**.

Магнітні поля, збуджувані рухом електронів і атомних ядер, є еквівалентними відповідним полям струмів, які проявляються в атомах речовини. Ці струми називають **молекулярними**. Внаслідок хаотичного руху атомів значення і напрям молекулярних струмів безперервно і швидко змінюються в просторі і часі. Методів вимірювання молекулярних струмів і мікроскопічних параметрів збуджуваних ними магнітних полів не існує. Тому для характеристики магнітних полів у магнетиках вводять макроскопічні

параметри, які є усередненням відповідних мікроскопічних параметрів у фізично нескінченно малому об'ємі. Основною силовою характеристикою магнітного поля в речовині, як і у вакуумі, є вектор індукції поля $\vec{B}$, який одержують усередненням індукції мікроскопічного магнітного поля по фізично нескінченно малому об'єму магнетика. Аналогічне усереднення здійснюють і для молекулярних струмів, результатом якого є так звані струми намагнічення, густину їх позначають $\vec{j}_m$. У магнетиках можуть бути розміщені також і провідники зі струмами провідності $\vec{j}$. Тому в загальному випадку поле з індукцією $\vec{B}$ в магнетиках може збуджуватись струмами провідності $\vec{j}$ і струмами намагнічення $\vec{j}_m$. Якщо $\vec{j}$ і $\vec{j}_m$ є відомими, то значення $\vec{B}$ в магнетиках можна розрахувати за формулами:

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0; \quad (9.1)$$

$$\operatorname{rot} \vec{B} = \mu_0 (\vec{j} + \vec{j}_m). \quad (9.2)$$

Густину струму намагнічення безпосередньо експериментально також визначити не можна. Тому для характеристики намагніченості однорідного магнетика вводять новий параметр – **вектор намагніченості** $\vec{J}$, який чисельно дорівнює сумарному магнітному моментові одиниці об'єму намагніченої речовини:

$$\vec{J} = \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^n \vec{p}_m, \text{ або } \vec{J} = n \vec{p}_m, \quad (9.3)$$

де $\vec{p}_m$ – середній магнітний момент молекулярних струмів однієї молекули; n – середня кількість молекул (атомів, іонів) в одиниці об'єму магнетика. Одиницею вимірювання намагніченості $\vec{J}$ є:

$$[J] = \frac{A}{m}. \quad (9.4)$$

Для вектора $\vec{J}$ справедлива наступна формула:

$$\operatorname{rot} \vec{J} = \vec{j}_m \quad (9.5)$$

Формула (9.5) встановлює зв'язок між вектором намагніченості $\vec{J}$ і густиною струмів намагнічення $\vec{j}_m$. За цією формулою і визначеними експериментально значеннями $\vec{J}$ розраховують $\vec{j}_m$.

9.2 Вектор напруженості магнітного поля.

Магнітна сприйнятливість і проникність магнетиків

Магнітне поле в магнетиках можна описувати рівняннями для вакууму при врахуванні струмів намагнічення. Рівності (9.1) свідчать про те, що не тільки у вакуумі, а й у магнетиках магнітних зарядів

немає, і, потік вектора індукції магнітного поля крізь довільну замкнену поверхню дорівнює нулеві.

Рівності (9.2) є диференціальною формою закону повного струму з врахуванням струмів намагнічення в магнетиках. З урахуванням (9.5) рівність (9.2) запишеться так:

$$\operatorname{rot} \frac{\vec{B}}{\mu_0} = \vec{j} + \operatorname{rot} \vec{J}, \text{ або } \operatorname{rot} \left(\frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{J} \right) = \vec{j}. \quad (9.6)$$

Введемо вектор

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{J}. \quad (9.7)$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \vec{j} \quad (9.8)$$

Вектор $\vec{H}$ називають **напруженістю магнітного поля** в магнетиках. Напруженість не є силовою характеристикою поля, оскільки включає в себе намагніченість речовини $\vec{J}$.

У рівність (9.8) густина струмів намагнічення не входить. Тому при визначенні поля вектора $\vec{H}$ в однорідних ізотропних магнетиках, які заповнюють увесь простір, де існує магнітне поле за незмінної конфігурації струмів, немає потреби знати закон розподілу струмів намагнічення в середовищі, досить визначити густину струмів провідності, що практично не викликає затруднення. Поле вектора $\vec{H}$ у зазначених магнетиках таке саме, як і у вакуумі, тобто $\vec{H}$ визначає лише ту частину повного магнітного поля, яке збуджується струмами провідності.

Рівняння

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0, \operatorname{rot} \vec{H} = \vec{j} \quad (9.9)$$

є основними диференціальними рівняннями постійного магнітного поля в магнетиках. В інтегральній формі ці рівняння відповідно записуються так:

$$\oint_S \vec{B}_n dS = 0, \oint_L \vec{H} d\vec{l} = \oint_S \vec{j}_n dS. \quad (9.10)$$

Застосування рівнянь (9.9) або (9.10) для розв'язування конкретних задач можливе лише за умови, коли буде відомий характер залежності намагнічення магнетика від зовнішнього магнітного поля, тобто як залежить $\vec{J}$ від $\vec{H}$. Ця залежність в загальному має складний характер. Як показують досліди, для багатьох ізотропних магнетиків (діа- і парамагнетиків) залежність $\vec{J}$ від $\vec{H}$ в слабких зовнішніх магнітних полях має лінійний характер

$$\vec{J} = \chi \vec{H}, \quad (9.11)$$

де χ – безрозмірний коефіцієнт, який характеризує здатність речовини намагнічуватись у зовнішньому магнітному полі, його називають **магнітною сприйнятливістю речовини**. Для вакууму $\chi = 0$, а для будь-якої речовини $\chi \neq 0$, тобто **всі речовини здатні намагнічуватись** і тому є магнетиками. Для лінійних магнетиків, тобто тих, для яких справджується рівність (9.11), коефіцієнт χ мало відрізняється від нуля. При цьому для одних речовин (діамагнетиків) $\chi < 0$ (тобто напрям $\vec{J}$ протилежний $\vec{H}$ і зовнішнє поле в діамагнетиках послаблюється), для інших (парамагнетиків) $\chi > 0$ (напрямок $\vec{J}$ збігається з $\vec{H}$ і зовнішнє поле підсилюється). З рівності (9.11) видно, що $\vec{J}$ має розмірність $\vec{H}$. Фізичний зміст χ : магнітна сприйнятливість χ чисельно дорівнює намагніченості $\vec{J}$ за умови, що напруженість зовнішнього поля дорівнює одиниці. З рівності (9.7) випливає: $\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \mu_0 \vec{J}$, тобто що магнітне поле в магнетиках складається із зовнішнього магнітного поля $\mu_0 \vec{H}$ і магнітного поля намагніченого магнетика $\mu_0 \vec{J}$. З врахуванням (9.11) цю рівність можна переписати так:

$$\vec{B} = \mu_0 (1 + \chi) \vec{H}, \quad (9.12)$$

або

$$\vec{B} = \mu' \vec{H}, \quad (9.13)$$

де $\mu' = \mu_0 (1 + \chi)$ називається **абсолютною магнітною проникністю магнетика**. Відношення $\mu' / \mu_0 = (1 + \chi) = \mu$ називають **відносною магнітною проникністю магнетика** (величина μ є безрозмірною). Для магнетиків μ може бути більшою і меншою від одиниці, оскільки χ може бути додатною і від'ємною. Рівність (9.13) записують ще так:

$$\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H}, \quad (9.14)$$

Магнітна проникність μ – макроскопічний параметр, який характеризує магнітні властивості різних магнетиків і для кожного однорідного магнетика є матеріальною константою. Магнітну проникність μ визначають експериментально.

9.3. Магнітні властивості атомів

За моделлю атома Бора електрон, наприклад в атомі водню, обертається навколо ядра по коловій орбіті. **Орбітальний магнітний момент електрона**

$$\vec{\mu}_m = IS \vec{n}, \quad (9.15)$$

де I – середнє значення колового струму, створеного рухом електрона. Якщо частота обертання електрона ν (T – період обертання), то

$$I = -e\nu = -\frac{e}{T}, \quad (9.16)$$

де знак мінус вказує на від'ємний заряд електрона. Оскільки $T = 2\pi r / v$ і $S = \pi r^2$, то з формули (9.15) магнітний момент електрона

$$p_m = -evr/2, \quad (9.17)$$

Електрону, який обертається навколо ядра, притаманний також **механічний момент імпульсу**

$$L = mvr. \quad (9.18)$$

Відношення p_m до L називають **орбітальним магнітно-механічним відношенням** для електрона, а іноді **гіромагнітним відношенням** Γ . Для вищезгаданої моделі атома

$$\Gamma = \frac{p_m}{L} = -\frac{e}{2m}. \quad (9.19)$$

За теорією Бора момент кількості руху L атома квантується, тобто може мати тільки дискретний ряд значень:

$$L = n\hbar, \quad (9.20)$$

де n – ціле число, яке може мати значення 1, 2, 3, ...; $\hbar = h/2\pi = 1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – приведена стала Планка.

За квантовою теорією орбітальний магнітний момент електрона також квантується за законом

$$p_m = -\frac{e\hbar}{2m}n. \quad (9.21)$$

Найменше значення магнітного моменту електрон може мати для $n=1$:

$$p_0 = -\frac{e\hbar}{2m}. \quad (9.22)$$

Співвідношення (9.22) називають **магнетон Бора** ($p_0 = \mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24}$ Дж·Тл⁻¹).

Електрон також має **власний, або спіновий, момент імпульсу**. Проекція спіну на заданий напрям може набувати лише двох значень $L = \pm\hbar/2$. Спінові відповідає магнітний момент, значення якого дорівнює магнетону Бора. Отже, зі спіном пов'язане **гіромагнітне відношення** Γ_s

$$\Gamma_s = \frac{p_0}{L} = -\frac{e}{m}, \quad (9.23)$$

яке у два рази більше від орбітального. Магнітні моменти будь-якого атома є векторною сумою орбітальних і спінових магнітних моментів електронів

$$\vec{p}_a = \sum \vec{p}_m + \sum \vec{p}_{ms} . \quad (9.24)$$

9.4 Діамагнетики. Парамагнетики

Основними структурними частинками, які визначають магнітні властивості речовини, є електрони, які 1) рухаються навколо позитивно зарядженого ядра і 2) володіють спіном, тобто власним механічним моментом імпульсу. Враховуючи те, що рухомі заряди є, власне, елементарними струмами, то вищезгадані дві обставини мають своїм результатом те, що магнітними характеристиками електронів в атомі є механічний і магнітний орбітальні моменти , а також власні, спінові моменти.

9.4.1 Ларморівська прецесія. Незалежність діамагнітної сприйнятливості від температури

Речовини, в атомах яких орбітальні і спінові магнітні моменти електронів є взаємно скомпенсованими (за відсутності зовнішнього магнітного поля) називають **діамагнетиками**. Іншими словами, атоми діамагнетиків не мають власних магнітних моментів. Це має місце в атомах, йонах і молекулах з повністю заповненими електронними оболонками: в атомах інертних газів, в молекулах водню, азоту тощо. Магнітні моменти електронів повністю забудованих електронних оболонок взаємно компенсуються.

Під час внесення діамагнетиків у зовнішнє магнітне поле в електронних оболонках атомів, за законом електромагнітної індукції, виникають індуковані колові струми. Ці струми створюють додаткові магнітні моменти атомів, напрямлені, згідно із законом Ленца, проти напрямку зовнішнього магнітного поля. Властивість речовини намагнічуватись протилежно до зовнішнього магнітного поля називають **діамагнетизмом**. Діамагнетизм, або діамагнітний ефект, властивий всім речовинам, оскільки він пов'язаний з виникненням

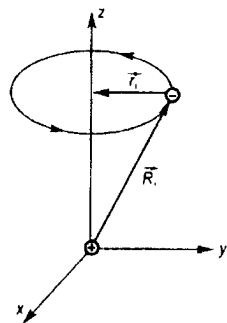


Рисунок 9.1 – Прецесія електрона в магнітному полі

додаткових колових рухів електронів в атомах речовин і зміною їхньої частоти обертання під час внесення в зовнішнє поле.

У магнітному полі на рух електронів накладається додаткове обертання з частотою

$$\bar{\omega}_n = -\frac{e\bar{B}}{2m}, \quad (9.25)$$

яку називають **ларморівською**. $\bar{\omega}_n \uparrow \bar{B}$, але у формулі (9.25) взято знак мінус, оскільки тут враховано від'ємний знак заряду електрона.

У 1895 р. англійський фізик Дж. Лармор (1857–1942), розглянувши більш загальний випадок довільної орієнтації векторів кутової швидкості обертання електронів відносно вектора зовнішнього магнітного поля, дійшов до висновку, що подібно до гіроскопа, атом у магнітному полі здійснює прецесійний рух, названий **ларморівською прецесією**, частоту якої визначають за формулою (9.25). З цим рухом пов'язаний додатковий магнітний момент атомів, напрямлений проти зовнішнього поля, що є причиною діаманітного ефекту. Внаслідок цього речовина в цілому намагнічується проти зовнішнього поля.

Розрахуємо магнітну сприйнятливість діаманетиків. Кожний електрон у магнітному полі здійснює ларморівську прецесію навколо напрямку магнітного поля. Припустимо, що $\bar{H} \uparrow O_z$. Магнітний момент i -го електрона (рис. 9.1)

$$p_{mi} = I_i S_i = \frac{e}{T} \pi r_i^2 = \frac{e r_i^2 \omega_n}{2}. \quad (9.26)$$

Вектор намагніченості з урахуванням формули (2.1)

$$J = -\frac{I}{\Delta V} \sum_{i=1}^n p_{mi} = -\frac{e^2}{4m} B n < \sum r_i^2 >, \quad (9.27)$$

де n – концентрація атомів у речовині. З рис. 9.1 маємо

$$R_i^2 = x_i^2 + y_i^2 + z_i^2, \quad (9.28)$$

де R_i – відстань i -го електрона від ядра. Враховуючи рівноправність орієнтації атомів у просторі:

$$< x_i^2 > = < y_i^2 > = < z_i^2 > = \frac{1}{3} < R_i^2 >. \text{ Тому } < r_i^2 > = < x_i^2 + y_i^2 > = \frac{2}{3} < R_i^2 > \text{ і, отже,}$$

$$< \sum r_i^2 > = \frac{2}{3} k < R_i^2 >, \text{ де } k - \text{кількість електронів у атомі. Тоді}$$

$$J = -\frac{e^2}{6m} k n < R_i^2 > \mu_0 H. \quad (9.29)$$

На основі $J = \chi_d H$, одержуємо

$$\chi_d = -\frac{e^2}{6m} kn < R_i^2 > \mu_0. \quad (9.30)$$

Звідси видно, що магнітна сприйнятливість діамagnetиків повністю визначається атомними характеристиками, які мало залежать від напруженості магнітного поля і температури. Незалежність χ_d від температури пояснюється тим, що енергія теплового руху за порівняно не дуже високих температур є недостатньою, щоб змінити внутрішній стан атомів. Цей теоретичний висновок підтверджується експериментальне. За абсолютним значенням χ_d для діамagnetиків є малою – близько $10^{-5} - 10^{-6}$.

Діамagnetні матеріали вивчають експериментально за їхньою поведінкою в магнітному полі. З неоднорідного магнітного поля діамagnetики виштовхуються, а в однорідному полі діамagnetний стрижень орієнтується перпендикулярно до вектора індукції поля $\vec{B}$.

Крім інертних газів, до діамagnetиків належать вода, мідь, цинк, ртуть, свинець, срібло, золото, вуглець, сурма, вісмут, телур, миш'як і деякі інші елементи та багато органічних (нафта, тканини тварин і рослин) і неорганічних сполук.

До найбільш цікавих діамagnetиків належать надпровідники. Вони мають дуже велику магнітну сприйнятливість. Це зумовлено тим, що магнітне поле виштовхується з надпровідника.

9.4.2. Парамагнетика. Механізм їх намагнічування

Речовини, частинки яких (атоми, молекули, йони) без наявності зовнішнього магнітного поля мають власний магнітний момент $\vec{p}_m$, називають **парамагнетиками**, а їхню властивість намагнічуватись у зовнішньому магнітному полі в напрямі, що збігається з напрямом цього поля, називають **парамагнетизмом**. Термін «парамагнетика» вперше ввів у 1845 р. М. Фарадей. Він поділив усі речовини (крім феромагнетиків) на діа- і парамагнітні.

Якщо немає зовнішнього магнітного поля, частинки парамагнітних речовин перебувають у невпорядкованому тепловому русі, а їхні магнітні моменти зорієнтовані в просторі рівномірно в усіх напрямках, причому орієнтація кожної частинки постійно змінюється. У цьому разі довільний елемент об'єму парамагнетика виявляється **ненамагніченим** через взаємну компенсацію магнітних полів окремих структурних одиниць речовини. У зовнішньому магнітному полі на елементарні носії магнітних моментів $\vec{p}_m$ діє

орієнтуюча сила, яка намагається зменшити кут між $\vec{p}_m$ і $\vec{B}$. Тому при внесенні парамагнетика в магнітне поле, згідно із законом розподілу Больцмана, магнітні моменти окремих частинок набувають переважаної орієнтації в напрямі індукції зовнішнього поля. і парамагнетик намагнічується. Напрямок індукції поля намагнічення магнетика збігається з індукцією зовнішнього поля і підсилює його. З ростом B зовнішнього поля збільшується орієнтуюча дія на елементарні магнітні моменти і намагніченість парамагнетиків зростає за законом $\vec{J} = \chi_n \vec{H}$, де χ_n – магнітна сприйнятливість одиниці об'єму парамагнетика (завжди $\chi_n > 0$).

У досить сильному зовнішньому полі всі магнітні моменти парамагнітних частинок набувають орієнтації по полю і настає магнітне насичення $\vec{J} = n\vec{p}_m$. З підвищенням температури T в заданому зовнішньому магнітному полі збільшується дезорієнтуючий тепловий рух частинок і магнітна сприйнятливість речовин зменшується. За класичною електронною теорією, яку вперше розробив П. Ланжевєн, парамагнітна сприйнятливість визначається за формулою

$$\chi_n = \frac{\mu_0 n p_m^2}{3kT} = \frac{C}{T}, \quad (9.31)$$

де C – стала Кюрі. Залежність $\chi_n \sim \frac{1}{T}$ вперше експериментально встановив у 1896 р. П. Кюрі ще до розробки відповідної теорії. Цю залежність називають **законом Кюрі**.

Атомні магнітні моменти парамагнетиків мають порядок $p_m \approx 10^{-23} \text{ А} \cdot \text{м}^2$. Тоді для кімнатних температур $\chi_n \approx 10^{-3} - 10^{-4}$, тобто приблизно на один-два порядки більша від магнітної сприйнятливості діаманетиків. Тому в парамагнетиків слабкий діаманетний ефект не проявляється і ним під час розрахунків нехтують.

Теорія Ланжевєна стосується парамагнітних газів, для яких взаємодія між атомами є слабкою через велику відстань між ними. Для газів експериментальні результати добре узгоджуються з теорією. У твердих і рідких речовинах взаємодія між частинками є великою і це може призвести до істотного порушення сферичної симетрії електронних оболонок. Для температурної залежності врахування цієї взаємодії приводить до **закону Кюрі—Вейса**:

$$\chi_n = \frac{C}{T - T_0}, \quad (9.32)$$

де C' – стала Кюрі; T_0 – характерна для кожної речовини температура, яка визначається їхніми властивостями і може бути додатною, від'ємною або дорівнювати нулеві.

Особливістю парамагнетиків порівняно з феромагнетиками є те, що після припинення дії зовнішнього магнітного поля впорядкована орієнтація магнітних моментів частинок через їхній тепловий рух порушується і намагніченість зникає. Існування у частинок парамагнітних речовин магнітних моментів пов'язують з рухом електронів в оболонках атомів (орбітальний парамагнетизм), із спіновими моментами електронів (спіновий парамагнетизм) та з магнітними моментами ядер (ядерний парамагнетизм). Магнітні моменти частинок (атомів, молекул) визначаються в основному електронами.

Експериментально парамагнітні речовини визначають за їхньою поведінкою в зовнішньому магнітному полі: в неоднорідному полі парамагнетики **втягуються** в область більш сильних полів, а в однорідному полі стрижні з парамагнітної речовини орієнтуються **паралельно** лініям індукції зовнішнього поля. До парамагнетиків належать магній, алюміній, кальцій, хром, марганець, кисень, літій, уран та ін.

9.4.3. Електронний парамагнітний резонанс

Електронний парамагнітний резонанс (ЕПР) полягає в резонансному поглинанні електромагнітної енергії речовинами, до складу яких входять парамагнітні частинки. Явище ЕПР відкрив у 1944 р. радянський вчений Є.К. Завойський. Якійсь суті явища ЕПР у загальних рисах можна пояснити на основі класичних уявлень.

При введенні речовини в зовнішнє магнітне поле в початковий момент його індукція в речовині наростає і внаслідок явища електромагнітної індукції виникає змінне електричне поле, що, у свою чергу, спричиняє виникнення магнітного поля, яке, діючи на магнітні моменти парамагнітних частинок, зміщує їх (**ларморовська прецесія**). Якщо після цього створити додаткове періодичне змінне магнітне поле, вектор індукції якого перпендикулярний до вектора індукції постійного поля, то внаслідок взаємодії магнітного моменту $\vec{p}_m$ атома з індукцією змінного поля $\vec{B}$ виникає момент сил $\vec{M}$, який намагається змінити кут між $\vec{p}_m$ і $\vec{B}$. Поки частота змінного поля не збігається з частотою ларморовської прецесії, доти в середньому момент сил $\vec{M}$ не змінює кут між $\vec{p}_m$ і $\vec{B}$, оскільки деяку частину часу

цей момент намагається збільшити кут, а решту часу зменшити, тому ефект дії $\vec{M}$ взаємно компенсується. Якщо ж частота зміни додаткового поля збігається з $\bar{\omega}_n$, то момент сил $\vec{M}$ залежно від співвідношення фаз $\bar{\omega}_n$ і $\vec{B}$ або протягом усього часу збільшує кут між $\vec{r}_m$ і $\vec{B}$, або ж, навпаки, зменшує його. В обох випадках змінюється кут, отже, змінюється намагніченість. Зміна орієнтації магнітних моментів атомів зумовлює зміну їхньої енергії в постійному магнітному полі: $w = -\vec{r}_m \vec{B}$. Ця зміна відбувається завдяки поглинанню енергії електромагнітної хвилі додаткового змінного поля.

Спостереження парамагнітного резонансу зводиться до вимірювання інтенсивності електромагнітної хвилі, яка проходить крізь магнетик з парамагнітними центрами, вміщений у постійне магнітне поле. У той момент, коли частота електромагнітної хвилі збігається з частотою ларморовської прецесії магнітних моментів парамагнітних частинок, настає **різке послаблення інтенсивності падаючої хвилі**. За цими спостереженнями судять про наявність парамагнітних центрів. Класичні уявлення про ЕПР не розкривають повної картини механізму явища. Більш строгий підхід можливий лише на основі квантової теорії, яка дає можливість встановити кількісні співвідношення між параметрами явища. ЕПР спостерігається лише для тих речовин, атоми яких мають власний магнітний момент.

Електронний парамагнітний резонанс належить до радіоспектроскопічних методів дослідження властивостей парамагнетиків в сантиметровому і міліметровому діапазонах довжин електромагнітних хвиль ($\lambda \approx 30 - 2$ мм). За спектрами ЕПР визначають валентність парамагнітних іонів та їхнє положення в кристалічній ґратці. Дані ЕПР використовують для розрахунку магнітної сприйнятливості парамагнетиків. Методом ЕПР визначають локалізацію різних дефектів кристалічної ґратки. Цей метод є надійним сучасним методом дослідження властивостей речовин і широко застосовується в хімії, біології, матеріалознавстві.

9.4.4. Ядерний магнітний резонанс

Ядерний магнітний резонанс (ЯМР) полягає у вибіркового поглинанні електромагнітної енергії речовиною, зумовленому ядерним парамагнетизмом. Метод ЯМР є одним із радіоспектроскопічних методів дослідження магнітних властивостей

ядер, коли на досліджуваній зразок діють двома взаємно перпендикулярними магнітними полями: сильним постійним полем $\vec{H}_0$ і слабким радіочастотним ($10^6 - 10^7$ Гц) полем $\vec{H}_1$.

Хоча ЯМР є чисто квантовим явищем, однак його особливості можна зрозуміти на основі класичних уявлень. Як відомо, протони і нейтрони, з яких складаються ядра атомів, мають власний механічний момент – спин. Більшість атомних ядер також має некомпенсований повний власний механічний (спіновий) момент кількості руху $\vec{L}$. Спин ядра зумовлює дипольний магнітний момент ядра $\vec{p}_{\text{мя}}$, причому $\vec{p}_{\text{мя}}$ і $\vec{L}$ можна вважати паралельними, тому

$$\vec{p}_{\text{мя}} = G\vec{L}, \quad (9.33)$$

де G – гіромагнітне відношення.

Магнітний момент ядра $\vec{p}_{\text{мя}}$, приблизно в 10^3 разів менший від електронного магнітного моменту. В зовнішньому магнітному полі $\vec{H}_0$ на магнітний момент ядра $\vec{p}_{\text{мя}}$ діє обертальний момент $\vec{M} = [\vec{p}_{\text{мя}} \cdot \vec{H}_0]$ і, як наслідок, $\vec{p}_{\text{мя}}$ виконує прецесійний рух навколо $\vec{H}_0$ з частотою ω_0 при незмінному куті φ . Прецесія $\vec{p}_{\text{мя}}$ створює змінний магнітний момент $\vec{p}_{\text{мя}} \sin \varphi$, який обертається в площині, перпендикулярній до $\vec{H}_0$ (рис. 9.2). Радіочастотне поле $\vec{H}_1$, обертальне в тій самій площині з частотою ω , взаємодіє з ядерним магнітним моментом $\vec{p}_{\text{мя}}$. Ця взаємодія наростає з наближенням частоти ω до ω_0 при однакових напрямках векторів $\vec{p}_{\text{мя}}$ і $\vec{H}_1$. При $\omega = \omega_0$ настає резонанс, що супроводжується максимальним поглинанням електромагнітної енергії речовиною з некомпенсованим парамагнетизмом ядер і це фіксується на ЯМР-спектрах.

Метод ЯМР для дослідження механічних, електричних і магнітних властивостей ядер атомів набув значного поширення у фізиці, хімії, біології, техніці. Застосовуючи цей метод, одержують відомості про будову молекул, властивості речовин у рідкому і кристалічному станах та поведінку речовин у живих організмах, з

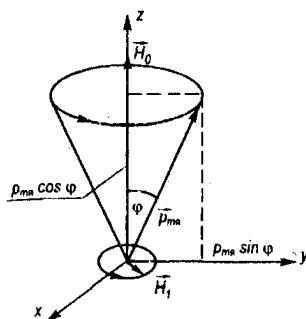


Рисунок 9.2 – Обертання $\vec{p}_{\text{мя}}$ ядра і $\vec{H}_1$ радіочастотного поля довкола напрямку $\vec{H}_0$

високою точністю визначають деякі фізичні константи, контролюють хід хімічних реакцій тощо.

9.5 Феромагнетики

9.5.1 Феромагнетики. Магнітний гістерезис

Речовини, які за певних умов мають самочинну (спонтанну) намагніченість, а їх магнітна сприйнятливість залежить від напруженості зовнішнього магнітного поля та попереднього їх стану, називають **феромагнетиками**. Цей термін походить від латинської назви основного їх представника – заліза. Особливістю феромагнетиків є те, що вони можуть мати макроскопічну намагніченість без зовнішнього магнітного впливу. Феромагнітні матеріали це – залізо, кобальт, нікель та їхні сплави. За низьких температур феромагнітні властивості мають також чисті хімічні елементи родини лантанідів: гадоліній, тербій, диспрозій, гольмій, ербій і тулій. Атоми феромагнетиків мають некомпенсовані власні магнітні моменти, які завдяки внутрішнім взаємодіям можуть набувати певної впорядкованої просторової орієнтації, внаслідок чого речовина намагнічується.

Магнітна сприйнятливість феромагнетиків $\chi \gg 0$ і може досягати значень 10^2 – 10^5 . Іншими словами, зовнішнє магнітне поле всередині підсилюється феромагнетиками в сотні і тисячі разів.

Дослідження феромагнетиків почалося з експериментальних робіт, які провів, починаючи з 1871 р., російський фізик О.Г. Столетов (1839–1896). Першу напівфеноменологічну кількісну теорію розробив французький фізик П. Вейс (1865–1940) у 1907 р. Явище гістерезису відкрив у 1880 р. німецький вчений Е. Варбург (1846–1931).

За гіпотезою Вейса, яка пізніше підтвердилася експериментально, внаслідок наявності внутрішнього молекулярного поля в стані повного розмагнічення феромагнетики складаються з великої кількості малих, розмірами від тисячних до десятих часток міліметра, мікроскопічних областей спонтанного намагнічення (**доменів**, або областей Вейса), кожна з яких намагнічена до насичення. Магнітний момент домену в середньому в 10^{15} разів більший від магнітного моменту атома. Якщо не має зовнішнього магнітного поля, то магнітні моменти різних доменів направлені в просторі хаотично. Тому феромагнетик в цілому **ненамагнічений**. Розпад феромагнетика на домени енергетично вигідний. Наявність

доменів підтверджується експериментально за допомогою магнітних порошків, які після нанесення на поліровану поверхню феромагнетика осідають переважно на межах доменів, окреслюючи їхні розміри і форму.

Намагнічення феромагнетиків у зовнішньому полі спричиняється переорієнтацією векторів намагнічення доменів у напрямі прикладеного поля, яке включає зміщення, обертання і парапроцес. **Зміщення** визначається зміною меж між доменами. Ті домени, напрям орієнтації магнітного моменту яких близький до напрямку зовнішнього магнітного поля, починають збільшуватись за рахунок доменів, енергетичне менш вигідних. Під час такого зміщення домени можуть змінювати розміри, форму і власну енергію.

Перешкоджають процесу зміщення дислокації, дефекти кристалічної ґратки, домішки, макротріщини тощо. **Процес обертання** означає, що вектор намагнічення окремих доменів повертається і орієнтується у напрямі поля. Фактором протидії таким поворотам може бути магнітна анізотропія феромагнетика, тобто залежність магнітних властивостей кристалів від на пряму намагнічення. Спочатку магнітні моменти доменів напрямлені вздовж осей легкого намагнічення, які взагалі можуть не збігатися з напрямом зовнішнього поля. Поворот намагніченості доменів пов'язаний із затратою енергії зовнішнього поля. **Парапроцес** (або справжнє намагнічування) полягає у збільшенні абсолютного значення спонтанної намагніченості $\vec{J}_s$ феромагнетиків під дією зовнішнього магнітного поля напруженістю $\vec{H}$. Парапроцес настає при $\vec{H} > \vec{H}_s$ ($\vec{H}_s$ – напруженість поля, створена феромагнетиком) і зумовлений орієнтацією в полі напруженістю $\vec{H}$ елементарних носіїв магнетизму (спінових і орбітальних магнітних моментів атомів або іонів), які залишилися незорієнтованими в напрямі зовнішнього магнітного поля внаслідок дії теплового руху.

Парапроцес є завершальним у намагнічуванні феромагнетиків, під час якого зі збільшенням напруженості $\vec{H}$ намагнічення $\vec{J}_s$ прямує до абсолютного насичення $\vec{J}_0$, тобто до намагнічення, яке мав би феромагнетик за абсолютного нуля температури, коли всі носії магнетизму повністю зорієнтовані. Загалом парапроцес робить малий внесок у намагнічування феромагнетиків.

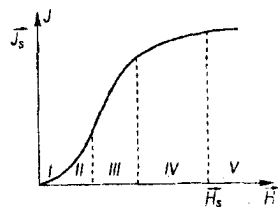


Рисунок 9.3 –
Крива першого
намагнічення

Коли ж ненамагнічений феромагнетик внести в зовнішнє магнітне поле, напруженість $\vec{H}$ якого буде зростати, то його вектор намагнічення $\vec{J}$ буде змінюватися нелінійно (рис. 9.3). Криву $\vec{J}(\vec{H})$ називають **кривою першого намагнічення**. На ній можна виділити п'ять ділянок. Ділянка I – це область оборотного намагнічення, для якої $\vec{J} = \chi \vec{H}$. Вона зумовлена пружним зміщенням меж доменів. Ділянка II спричиняється оборотним і необоротним зміщеннями меж доменів. Для неї спостерігається квадратична залежність $\vec{J}(\vec{H})$. Ділянка III є наслідком необоротного зміщення меж доменів і тут спостерігається швидкий ріст $\vec{J}(\vec{H})$, що відповідає найбільшій магнітній проникності феромагнетика. В області IV відбувається перехід до насичення намагнічення. Ця область зумовлена переважно обертанням магнітних моментів доменів. В області V спостерігається дуже слабе наростання кривої $\vec{J}(\vec{H})$, її називають областю парапроцесу. Отже, намагнічення феромагнетиків не збільшується безмежно зі збільшенням напруженості магнітного поля, а має межу, яку називають **намагніченістю насичення**. Існування такої межі свідчить про те, що намагніченість феромагнетиків, як і парамагнетиків, пов'язана з переорієнтацією магнітних моментів структурних одиниць речовини.

Як видно з рис. 9.3 намагніченість $\vec{J}$ має нелінійний характер залежності від напруженості поля $\vec{H}$. Тому для феромагнетиків магнітна сприйнятливість χ і магнітна проникність μ не є сталими величинами, а залежать від $\vec{H}$. Криві намагнічення феромагнетиків залежать не тільки від фізичних властивостей матеріалів і зовнішніх умов, а й від послідовності проходження різних магнітних станів, тобто від попередньої історії намагнічення зразків. Це явище називають **магнітним гістерезисом**. Розрізняють криві першого намагнічення, криві циклічного перемагнічення (залежності $\vec{J}(\vec{H})$ або $\vec{B}(\vec{H})$), які одержують внаслідок багаторазового проходження певного інтервалу значень $\vec{H}$ у прямому і зворотному напрямках – статичні петлі гістерезису) та основні криві як геометричне місце вершин симетричних петель перемагнічення. За кривими перемагнічення визначають основні характеристики феромагнетиків: намагніченість, магнітну проникність, залишкову намагніченість.

Розглянемо магнітний гістерезис на прикладі перемагнічення в періодичному магнітному полі спочатку ненамагніченого феромагнітного зразка. Поступово збільшуючи напруженість зовнішнього магнітного поля $\vec{H}$ до певного значення $\vec{H}_1$, одержуємо

криву намагнічення $\vec{B}(\vec{H})$ (рис. 9.4, лінія OA_1). Внаслідок зміни $\vec{H}$ від $+\vec{H}_1$ до $-\vec{H}_1$, крива намагнічення, як показують досліди, не збігається з

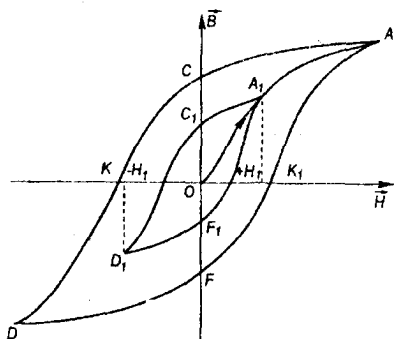


Рисунок 9.4 – Магнітний гістерезис

кривою A_1O , а відстає і проходить по лінії $A_1C_1D_1$. Якщо відбувається наступна зміна від $-\vec{H}_1$ до $+\vec{H}_1$, то крива намагнічення пройде вздовж лінії $D_1F_1A_1$. Замкнену криву $A_1C_1D_1F_1A_1$ називають **петлею гістерезису**. Якщо початкову криву намагнічення продовжити до насичення (точка A), то в процесі перемагнічення

одержимо граничну петлю гістерезису $ACKDFK_1A$. Із цієї петлі видно, що після одержання кривої першого намагнічення OA зменшення напруженості зовнішнього магнітного поля $\vec{H}$ до нуля не спричиняє зменшення індукції $\vec{B}$ до нуля, яка зображується відрізком OC і характеризує залишкову намагніченість $\vec{J}_s$. Феромагнетик у цьому стані є **постійним магнітом**.

Щоб ліквідувати залишкову намагніченість, треба змінити напрям намагнічення на протилежний, змінивши напрям зовнішнього поля $\vec{H}$. Напруженість, яка відповідає точці K і зумовлює повне розмагнічення феромагнетика, називають затримуючою або **коерцитивною силою феромагнетика** $\vec{H}_c$.

9.5.2 Класифікація феромагнітних матеріалів

Форма петлі гістерезису, залишкова намагніченість і коерцитивна сила – основні характеристики феромагнітних матеріалів, які є різними для різних феромагнетиків. За цими характеристиками феромагнетика поділяють, в основному, на дві групи: 1) **магнітно-м'які** з великою магнітною проникністю і малою коерцитивною силою та 2) **магнітно-тверді** з відносно великою магнітною проникністю і великою коерцитивною силою. Магнітно-м'які феромагнетика використовують у радіо- і електротехніці (різні осердя електромагнітів, трансформаторів тощо), магнітно-тверді – для виготовлення постійних магнітів. Площа петлі гістерезису пропорційна енергії, яка розсіюється у феромагнетик за один цикл його перемагнічення.

а) Магнітно-м'які матеріали застосовуються в якості магнітопровідників (сердечників) у пристроях і приладах, де магнітний потік постійний (полюсні черевики і сердечники вимірювального механізму) або перемінний (наприклад, магнітопровідник трансформатора). Вони мають низьке значення коерцитивної сили H_c (нижче 400 А/м), характеризуються високою магнітною проникністю і малими втратами від гістерезису. До цієї групи матеріалів відносяться: технічне залізо і низьковуглецеві сталі, листові електротехнічні сталі, залізонікелеві сплави з високою проникністю (пермаллої) і оксидні феромагнетики - ферити й оксифери.

Технічне залізо зі змістом вуглецю до 0,04%, вуглемісткі сталі і чавун широко застосовуються для магнітопровідників, що працюють в умовах постійних магнітних полів. Технічне залізо має високу індукцію насичення (до 2,2 Тл), володіє високою магнітною проникністю і низькою коерцитивною силою.

Електротехнічні сталі - це сплави заліза з кремнієм (1-4%). Шляхом зміни вмісту кремнію і застосуванням різних технологічних прийомів виходять сталі із широким діапазоном магнітних властивостей. Кремній поліпшує властивості технічного заліза: збільшуються початкова і максимальна магнітні проникності, зменшується коерцитивна сила, зменшуються втрати енергії від гістерезису, збільшується питомий електричний опір, що важливо для зменшення так званих вихрових струмів, що виникають під час циклічної зміни магнітного поля і нагрівають магнітопровідник.

Сталі, з низьким змістом кремнію, мають низьку магнітну проникність, велику індукцію насичення і великих питомих втрат, вони застосовуються в установках і приладах в колах постійного струму або змінного струму низької частоти. Сталі з високим змістом кремнію застосовуються в тих випадках, коли потрібно мати високу магнітну проникність у слабких і середніх полях і малі втрати від гістерезису і вихрових струмів, внаслідок чого вони можуть застосовуватися для магнітопровідників, що працюють із підвищеною частотою струму.

Розглянемо деякі види магнітно-м'яких матеріалів, що найбільше часто застосовуються в промисловості.

Пермаллої - це сплави різного процентного вмісту заліза і нікелю, а деякі з них, крім того, молібдену, хрому, кремнію, алюмінію. Пермаллої мають високу магнітну проникність, у 10-15 разів більшу,

ніж у листовій електротехнічній сталі. У цих сплавах індукція насичення досягається для малих значень напруженості поля (від десятих часток до декількох сотень амперів на метр). Одні з них мають низьку індукцію насичення B_s (близько 0,6 - 0,8 Тл), інші - відносно високу (1,3 - 1,6 Тл). До першої групи відносяться високонікелеві пермалої, що, наприклад, містять 79% нікелю і 3,8% молібдену, у якого $M_n=22000$; $M_{\max}=120000$; $B_s=0,75$ Тл. До другої групи відносяться низьконікелеві пермалої, що наприклад містять 45% нікелю, у якого $M_n=2500$; $M_{\max}=23000$; $B_s=1,5$ Тл.

У пермалоїв із прямокутною петлею гістерезису ступінь прямокутності петлі характеризується відношенням залишкової індукції B_r до максимальної індукції $B_{\max}$, під якою розуміють індукцію, коли напруженість поля, у 5-10 разів перевищує коерцитивну силу. Це відношення досягає 0,85-0,99. Коерцитивна сила таких пермалоїв лежить у межах від 1 до 30 А/м.

Магнітні властивості пермалоїв дуже сильно залежать від технології їхнього виготовлення.

б) Магнітно-тверді матеріали призначені для виготовлення постійних магнітів усілякого призначення. Ці матеріали характеризуються великою коерцитивною силою і великою залишковою індукцією.

До магнітно-твердих матеріалів відносяться: вуглецеві, вольфрамові, хромисті і кобальтові сталі; їхня коерцитивна сила 5000-8000 А/м, залишкова індукція 0,8 - 1Тл. Вони мають ковкість, легко піддаються прокатуванню, механічній обробці і випускаються промисловістю у вигляді смуг або аркушів.

До магнітно-твердих матеріалів, що володіють кращими магнітними властивостями, відносяться сплави: альни, альніси, альніко й ін. Вони характеризуються коерцитивною силою $H_c=(20\ 000-60\ 000)$ А/м і залишковою індукцією $B_r=(0,4-0,7)$ Тл.

9.5.3 Закон Кюрі-Вейса

Важливою характеристикою феромагнетиків є наявність для кожного з них своєї критичної температури, за якої відбувається фазовий перехід другого роду, внаслідок чого феромагнетик перетворюється в парамагнетик або навпаки, залежно від того, в якому напрямі йде процес зміни температури. Цю властивість феромагнетиків вперше вивчив експериментальне П. Кюрі. Тому температуру їх фазового переходу називають температурою або

точкою Кюрі T_K . Феромагнітні властивості можуть зберігатися лише для $T < T_K$. З підвищенням температури спонтанне намагнічення зменшується і для $T = T_K$ зовсім зникає. Залежність магнітної сприйнятливості феромагнетиків від температури T речовин у феромагнітному стані ($T < T_K$) наближено описують законом Кюрі:

$$\chi = C(T - T_K)^{-1}, \quad (9.34)$$

де $\gamma \neq 1$ і набуває різних значень для різних температур.

Намагніченість насичення $\bar{J}_s$ має найбільше значення для $T = 0$ К і монотонно зменшується до нуля для температури, що дорівнює температурі Кюрі. Для $T > T_K$ речовина з феромагнітного стану переходить у парамагнітний і її магнітну сприйнятливість при цьому описують законом Кюрі–Вейса:

$$\chi_p = \frac{C}{T - T_0}, \quad (9.35)$$

де C – константа, значення якої залежить від роду речовини. Температура Кюрі для заліза – 1042 К, кобальту – 1394 К, нікелю – 631 К.

9.5.4 Гіромагнітні явища. Досліди Бернетта та Ейнштейна і де Гааза

До магнітомеханічних, або **гіромагнітних**, належать явища, зумовлені взаємозв'язком магнітних і механічних моментів мікрочастинок – носіїв магнетизму. Будь-яка мікрочастинка (електрон, протон, атомне ядро, молекула, йон), яка має механічний момент кількості руху, має також і певний магнітний момент. Магнітний момент орбітального руху електрона пов'язаний з його моментом імпульсу гіромагнітним відношенням (9.19). У свою чергу, власний (спіновий) магнітний момент електрона пов'язаний з його механічним спіновим моментом аналогічним співвідношенням (9.23). Механічний і магнітний моменти складних частинок (атомів, молекул, йонів) зумовлені переважно орбітальним та спіновим рухами електронів і визначаються векторною сумою відповідних моментів електронів. Для будь-яких складових мікроскопічних структурних одиниць речовини між магнітним і механічним моментами існує співвідношення, аналогічне (9.19). У зовнішньому магнітному полі разом із переорієнтацією магнітних моментів мікрочастинок відбувається певна переорієнтація і їхніх механічних моментів. Оскільки гіромагнітні відношення для орбітального і спінового рухів електронів є різними, то сумарний магнітний момент $\bar{p}_m$ структурної частинки речовини є неколінеарним з відповідним

сумарним механічним моментом $\vec{L}$ цієї частинки. Між ними існує певний кут α . Згідно із законом збереження механічний момент імпульсу ізольованої системи не змінюється. Тому в ізольованому атомі напрям $\vec{L}$ зберігає свою орієнтацію в просторі, а магнітний момент $\vec{p}_m$ виконує прецесійний рух з великою кутовою швидкістю навколо напрямку механічного моменту. У взаємодії магнітного моменту $\vec{p}_m$ із зовнішнім магнітним полем ефективну роль відіграє не $\vec{p}_m$, а його складова $\vec{p}'_m$ у напрямі повного механічного моменту атома $\vec{L}$. Співвідношення між магнітним і механічним моментами для будь-яких мікрочастинок речовини матиме вигляд

$$\vec{p}_m = \gamma \frac{e\vec{L}}{2m} \quad (9.36)$$

де γ – множник Ланде, який дорівнює одиниці для орбітального і двом для спінового рухів електрона, а для атома $1 \leq \gamma \leq 2$.

Збільшення внаслідок зовнішніх впливів сумарного механічного моменту кількості руху мікрочастинок, які складають фізичне тіло, зумовлює виникнення в ньому додаткового магнітного моменту, або, що те саме, додаткового намагнічення. І навпаки, в результаті намагнічування зразка він набуває додаткового механічного моменту, що проявляється в його макроскопічній поведінці.

Збільшення магнітного моменту (намагнічення) у феромагнітних зразках під час їх обертання, якщо магнітного поля немає, вперше виявив у 1909 р. американський фізик С. Барнетт (1873–1956). Це явище називають **ефектом Барнетта** або **механомагнітним явищем**. Суть його така. Атоми магнетика – це своєрідні гіроскопи, які мають властивість зберігати напрям своїх осей обертання в просторі. Тому й проекції магнітних моментів атомів на напрям їхніх механічних моментів також зберігаються незмінними. Під час обертання магнетика як цілого магнітні моменти атомів здійснюватимуть прецесійний рух у кристалічній ґратці відносно осі обертання з частотою обертання магнетика. Така впорядкована прецесія атомів відносно осі обертання магнетика зумовлює його додаткове намагнічення. Зауважимо, що в результаті обертання магнетика в ньому виникає лише діаманітна намагніченість, значення якої є досить малим і потрібен точний експеримент для її виявлення. За допомогою ефекту Барнетта визначають магнітомеханічне (гіромагнітне) відношення – відношення магнітного моменту електронів до їхнього механічного моменту.

Обернений ефект – виникнення механічного моменту феромагнетика в результаті його намагнічування в зовнішньому магнітному полі називають **магнітомеханічним явищем**. Це явище в 1915 р. вперше дослідили експериментально і пояснили теоретично А. Ейнштейн і нідерландський фізик В. де Гааз (1878–1960). Суть досліду така. Тіло циліндричної форми із пара- або феромагнітної речовини розташовують всередині котушки зі струмом. При цьому тіло намагнічується. Співвідношення (9.36) показує, що намагнічування феро- або парамагнітного циліндричного тіла вздовж його осі супроводжується не тільки тим, що магнітні моменти атомів орієнтуються в напрямі дії зовнішнього магнітного поля вздовж осі, а й тим, що атоми, а разом з ними і тіло в цілому, набувають відповідного механічного моменту. Механічний момент тіла складається із суми механічних моментів атомів і механічного моменту циліндра як цілого. До намагнічування повний механічний момент тіла дорівнює нулеві.

Для ізольованої системи повний механічний момент кількості руху зберігається. При намагнічуванні повороти магнітних моментів атомів зумовлюють виникнення у них додаткових механічних моментів. Звідси випливає, що кристалічна ґратка магнетика в процесі намагнічування має одержати механічний момент, що дорівнює сумарному механічному моментові атомів, але протилежного напрямку. Отже, якщо до намагнічування тіло перебувало у стані спокою, то внаслідок намагнічування воно має повернутися на певний кут. Ефект повороту є дуже малим.

На основі даного досліду можна було розрахувати γ . Для феромагнетиків експериментальне було отримано $\gamma = 2$. Це значення виявилось у два рази більшим, ніж у випадку, коли б магнітні властивості феромагнетиків визначались орбітальним рухом електронів. Ці результати були одержані ще до відкриття спіну електрона і тому не могли бути пояснені. Після відкриття спіну стало зрозумілим, що феромагнетизм зумовлений наявністю **спінових**, а не орбітальних магнітних моментів електронів. Для інших магнетиків значення γ коливались між 1 і 2, тобто їхні магнітні властивості визначались як орбітальним, так і спіновим рухом електронів, внесок яких для різних матеріалів є різним. Знак гіромагнітного відношення в усіх випадках свідчив про те, що магнітні властивості всіх магнетиків визначаються рухом електронів.

9.6 Теорія феромагнетизму. Види феромагнетиків

9.6.1. Феромагнетизм

Першу напівфеноменологічну кількісну теорію феромагнетизму розробив П. Вейс. Він виходив із того, що атоми феромагнетиків, як і парамагнетиків, мають магнітні моменти, які взаємодіють між собою із силою, що залежить від кута між напрямками їхніх моментів. Ці сили намагаються зорієнтувати магнітні моменти атомів у певному напрямі, завдяки чому феромагнетик намагнічується. Сили взаємодії між магнітними моментами атомів зводяться до певного **ефективного магнітного поля**, яке складається з **макроскопічного** поля в речовині з індукцією $\vec{B}$ та **молекулярного поля**. На основі таких уявлень феромагнетик має бути спонтанно намагніченим навіть тоді, коли зовнішнього магнітного поля немає, оскільки паралельна орієнтація магнітних моментів енергетично вигідна через взаємодію між атомами. Справді, якщо в певний момент часу всі магнітні моменти атомів орієнтовані хаотично, але внаслідок флуктуацій випадково магнітні моменти двох атомів набудуть паралельної орієнтації в певному напрямі, то з'являється локальний надлишок молекулярного поля, яке змушує магнітні моменти інших атомів прийняти таку саму орієнтацію. Через наявність магнітної анізотропії кристалів спонтанне намагнічення відбувається в напрямі осей легкого намагнічення. Змінити переважаючу орієнтацію магнітні диполі самостійно не можуть, оскільки їм при цьому потрібно було б пройти ряд менш енергетичне вигідних станів. Протидіє такій орієнтації тепловий рух. Однак за температури, нижчої від точки Кюрі, енергії теплового руху недостатньо для руйнування спонтанного намагнічення. У точці Кюрі відбувається фазовий перехід, і феромагнетик переходить з упорядкованого стану в неупорядкований. Отже, теорія Вейса формально пояснює спонтанну намагніченість, існування температури Кюрі, закон Кюрі–Вейса.

Однак розрахунки показали, що магнітні поля, необхідні для спонтанної намагніченості феромагнетиків, у 10^3 – 10^4 разів більші від полів, які можуть створити зорієнтовані магнітні моменти атомів цих речовин. Отже, поле Вейса не можна звести до магнітної взаємодії елементарних магнітних моментів. Цей висновок був підтверджений прямими дослідженнями, які в 1927 р. провів радянський фізик Я.Г. Дорфман (1898–1974).

Природу магнітного поля Вейса пояснили у 1928 р. радянський фізик Я.І. Френкель і німецький фізик В. Гейзенберг (1901–1976) на основі квантової механіки.

Якщо розглянути рух електронів на основі квантової теорії, а їхню взаємодію за законом Кулона, то результат буде таким самим, як і при описанні руху електронів на основі класичної механіки. Для характеристики взаємодії електронів крім сил Кулона потрібно ввести ще додаткові сили, які називають **обмінними**. Обмінні сили короткодійчі (діють на відстанях атомних розмірів), і є силами електричного, а не магнітного походження. Енергія електростатичної взаємодії елементарних зарядів є достатньою для самочинного намагнічування. Однак класична фізика не могла пояснити, як електростатичне поле може впливати на магнітні властивості речовини. Це питання було вирішене на основі квантової фізики. Електрони різних атомів є тотожними, тобто атоми можуть обмінюватись ними без змін. Енергію обміну електронами називають **обмінною**. Для певним чином забудованих електронних оболонок атомів або структур кристалічних ґраток обмінні сили намагаються встановити спіни електронів сусідніх атомів паралельно між собою, що й стає причиною спонтанного намагнічення феромагнетиків. Обмінна взаємодія може бути замінена еквівалентним молекулярним полем Вейса. Отже, теорія Вейса на основі поняття обмінних сил набуває фізичного обґрунтування.

Теорія молекулярного поля добре узгоджується з дослідями для високих температур ($T \sim T_K$). У випадку низьких температур опис властивостей феромагнетиків можливий лише на основі квантово-механічної теорії спінових хвиль. Слід зазначити, що в теорії феромагнетизму ще багато незавершеного і вона продовжує розвиватись. Зв'язок феромагнетизму з багатьма немагнітними властивостями речовини дає можливість (за даними вимірювання магнітних властивостей) одержувати інформацію про різні тонкі специфічні особливості електронної структури кристалів. Тому феромагнетизм інтенсивно досліджується на електронному і ядерному рівнях з використанням сучасних точних методів дослідження.

9.6.2 Антиферомагнетики. Ферромагнетизм

Антиферомагнетизмом називають магнітовпорядкований стан речовини, характерний тим, що спінові магнітні моменти сусідніх

частинок речовини зорієнтовані **назустріч один одному**. Тому намагніченість у межах доменів і речовини в цілому взаємно компенсується. Макроскопічно речовина виявляється ненамагніченою. Такі речовини називають **антиферомагнетиками**. Явище антиферомагнетизму має квантову природу. У найпростішому випадку, коли немає зовнішнього намагнічувального поля, можна уявити, що електронні спіни атомів утворюють ніби дві просторові магнітні підґратки з протилежною орієнтацією спінів. Якщо спонтанне намагнічення обох підґраток є однаковим за значенням, то магнітний момент кожного домену дорівнює нулеві. Такий стан називають **антиферомагнітним**, а речовину – **скомпенсованим антиферомагнетиком**. У зовнішньому полі вони намагнічуються подібно до парамагнетиків слабо. Явище антиферомагнетизму теоретично передбачив французький фізик Л. Неель у 1932 р. і незалежно від нього радянський фізик Л.Д. Ландау в 1933 р. Антиферомагнітний стан речовини руйнується за температури, вищої від певної критичної, характерної для кожної речовини, і речовина з антиферомагнітного стану переходить у парамагнітний. Цю температуру називають точкою Нееля. До антиферомагнетиків належать деякі сполуки марганцю (MnO , MnS , MnF_2), заліза (FeF_2 , $FeCl_2$, FeO), хрому ($CrSb$, CrO_3) тощо.

За неоднакової спонтанної намагніченості підґраток речовини (підґратки складаються з неоднакових видів магнітних іонів) настає неповна компенсація магнітних моментів у межах кожного домену і, отже, спостерігається результуюча спонтанна намагніченість. Такі речовини називають **нескомпенсованими антиферомагнетиками** або **феримагнетиками**. За зовнішніми ознаками магнітні властивості цих речовин майже не відрізняються від магнітних властивостей феромагнетиків. Однак іншою є температурна залежність магнітної сприйнятливості, і вони, як правило, мають низьку температуру фазового переходу (точку Кюрі). Якщо феримагнетики мають ще й напівпровідникові властивості, то їх називають **феритами**.

Феримагнетизм є найбільш загальним випадком магнітовпорядкованого стану речовини. У цьому разі феромагнетизм можна розглядати як окремий випадок феримагнетизму, коли в речовині є лише одна підґратка. У свою чергу, антиферомагнетизм можна вважати окремим випадком феримагнетизму, коли всі підґратки складаються з однакових сортів магнітних іонів, тому їхня спонтанна намагніченість взаємно компенсується.

До феримагнетиків належать MgO , Fe_2O_3 та ін. Вони широко застосовуються в радіотехніці (магнітні схеми, осердя тощо), в обчислювальній техніці (магнітні комірки пам'яті).

9.6.3 Ферити, їх властивості

Як вже говорилося, феримагнетики з напівпровідниковими властивостями називають **феритами**.

Ферити являють собою тверді розчини, що складаються з окислу заліза (Fe_2O_3) і окислів одного чи декількох металів. До складу феритів можуть входити окисли літію, цинку, нікелю, кадмію, свинцю, міді, магнію, марганцю й інших металів. Крім простих феритів, бувають подвійні, до складу яких входять два окисли металу, крім окислу заліза. Спрощена узагальнена хімічна формула простого фериту може бути зображена так: $M_xFe_yO_z$, де M – один з перерахованих металів.

У феритах магнітоактивні йони (які мають некомпенсовані спіни електронів, що знаходяться на внутрішніх оболонках) не можуть безпосередньо брати участь в обмінній взаємодії, тому що вони оточені йонами кисню, що не мають магнітного моменту. В таких речовинах здійснюється непряма обмінна взаємодія за посередництвом йонів кисню.

Ферити отримують спіканням в інтервалі температур 900–1400 С° дрібно роздроблених і добре перемішаних окислів. Змінюючи сполуку і режим обробки феритів, можна в дуже широких межах змінювати їхні магнітні властивості.

Основна перевага феритів перед металевими феромагнетиками полягає в тому, що вони, будучи напівпровідниками, володіють високим питомим опором. І тому, ферити практично не мають втрат енергії на вихрові струми. Ця властивість дозволяє використовувати ферити як сердечники котушок індуктивності для високих частот.

Магній-марганцеві ферити і деякі інші матеріали, що володіють петлею гістерезису, близькою до прямокутної, застосовуються як елементи логічних і запам'ятовуючих пристроїв в електронних обчислювальних машинах.

В даний час у зв'язку з бурхливим розвитком техніки високих і надвисоких частот ферити знаходять усе більш широке застосування. Вони використовуються в багатоканальній телефонії, у радіолокації, в електроакустиці, у швидкодіючих електронно-обчислювальних машинах і т.п. Застосування феритів дозволяє скоротити габарити і

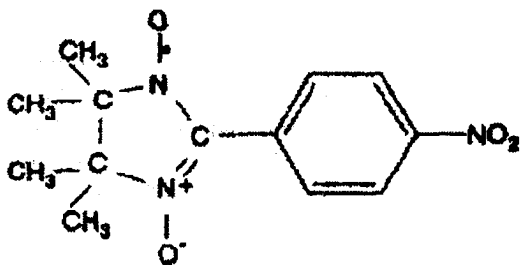
зменшити масу апаратури, що має дуже важливе значення для авіаційної і ракетної техніки.

9.7 Новинки:

1. Феромагнетики без металів? Відомо, що магнітними властивостями володіє так названа тріада: залізо - кобальт - нікель, ще деякі метали і сплави. Властивість феромагнетизму, власне, і одержало назву від заліза, що очолює цю групу. Однак у металів істотний недолік: вони важкі! І хто б відмовився від набагато легших магнітних матеріалів? Стабільні за звичайної кімнатної температури і такі, що зберігають магнітні властивості тривалий час, вони могли б знайти широкий спектр застосування: від створення "невагомих" електромоторів до розробки нових методів збереження інформації.

За останні роки експериментатори не раз виявляли слабкі феромагнітні властивості в органічних полімерів. Звичайно, для практичного застосування в якості "магнітів" такі з'єднання не годилися б, однак, як говориться, слід був узятий... І от у 1991 році дві групи вчених практично одночасно (з інтервалом у якусь пару місяців) опублікували отримані ними цікаві результати.

Хімікам Токійського університету на чолі з Мінорові Кіносіта вдалося синтезувати феромагнітну органічну сполуку тільки з легких елементів! У його склад входять: вуглець, водень, азот і кисень. Це органічний кристал, за структурою відноситься до гетероциклічних сполук. Виразна назва "паранітрофенилнітронілніроксид", на щастя у побутовому хімічному вжитку скорочують до скромного символу р-NPNN. На думку Куніо Авага, одного з творців нової речовини, його *феромагнітні властивості спричиняються наявністю в молекулах р-NPNN так званих непарних електронів*, внаслідок чого ці молекули - з хімічної точки зору - поведуться аналогічно до йонів металів. У результаті взаємодії спінів непарних електронів останні вступають у "феромагнітне спарювання", орієнтуючи молекули речовини в одному напрямку. Таким чином, магнітні властивості отриманого органічного кристала залежать від способу "упакування" складових його молекул. Узагалі ж для більшості твердих органічних речовин характерно зовсім інше - їхні молекули вступають у "антиферомагнітне спарювання", так що р-NPNN у своєму роді унікальний магнітний матеріал.



Хімічна формула феромагнетику без металу. Відзначено непарні електрони, взаємодія яких додає речовині магнітні властивості (зв'язок N-O).

Але... завжди є своє "але". По-перше, магнітні властивості р-NPNN виявляються за температури нижче 0,65 К (кімнатною її не назвеш). По-друге, його феромагнетизм усе-таки слабкий. Розроблювачі кажуть, що створити сильний магніт тільки з органічного матеріалу, без включення металів, "у принципі досить складно".

Група хіміків зі США, очолювана Джоелем Міллером, синтезувала органометалічний феромагнетик на основі ванадію й органічної групи тет-раціаноетилenu. Він зберігає магнітні властивості майже до 350 К, що відповідає 77° С, і температурний критерій, отже, дотриманий... На жаль, без "але" не обійшлася й тут: речовина виявилось вкрай нестабільною і в результаті взаємодії з повітрям швидко розкладається навіть за звичайної кімнатної температури.

Проте перші кроки по шляху до органічного магніту зроблені. І в цьому напрямку поспішно кинулися багато хімічних лабораторій світу...

2. Циліндричні магнітні домени. Останнім часом у зв'язку з мікромініатюризацією радіoeлектронної апаратури виявляється великий інтерес до вивчення і використання для обробки інформації специфічних доменних структур - смугових, циліндричних доменів (ЦМД) і ряду інших. Довгий час мікромініатюризація магнітних елементів і пристроїв значно відставала від мікромініатюризації напівпровідникових пристроїв. Однак, в останні роки тут досягнуті великі успіхи. Вони зв'язані з можливістю використання одиничного магнітного домену як елементарного носія інформації. Звичайно

таким носієм інформації є ЦДМ. Він формується за певних умов у монокристалічних чи полікристалічних плівках деяких феритів.

Доменна структура таких тонких феритових плівок дуже специфічна. Характер доменів і границь між ними істотно залежить від товщини плівки. Для малої товщини через те, що фактор, що розмагнічує, у площині плівки на багато порядків менший, ніж у напрямку нормалі до неї, намагніченість розташовується паралельно до площини плівки. У цьому випадку утворення доменів із протилежними напрямками намагнічування по товщині плівки не відбувається. У плівках, товщина яких більше деякої критичної, можливе утворення доменів смугової конфігурації. Плівка розбивається на довгі вузькі домени шириною від часток мікрметра до декількох мікрметрів, причому сусідні домени намагнічені в протилежних напрямках уздовж нормалі до поверхні. Такі магнітні плівки одержали назва «закритичних», їхня товщина знаходиться в межах 0,3-10 мкм.

Накладання зовнішнього магнітного поля, спрямованого перпендикулярно до площини плівки зі смуговими доменами, приводить до зміни розмірів і форми доменів. При збільшенні поля відбувається зменшення довжини смугових доменів, а потім найменший домен перетворюється в циліндричний. У деякому інтервалі значень зовнішнього магнітного поля в плівці можуть існувати як смугові домени, так і ЦДМ. Подальше збільшення поля приводить до того, що ЦДМ зменшуються в діаметрі, а смугові домени перетворюються в циліндричні. ЦДМ можуть зникнути (колапсувати) при досягненні деякого значення поля і, таким чином, уся плівка намагнітиться однорідно. Уперше ЦДМ спостерігалися в плівках ортоферитів – речовинах, що мають хімічну формулу RFe_3 , де R- рідкоземельний елемент.

ЦДМ можуть використовуватися для створення запам'ятовуючих і логічних пристроїв. При цьому наявність домену в даній точці плівки відповідає значенню «1», а відсутність – значенню «0». Для збереження і передачі інформації за допомогою ЦДМ потрібно уміти формувати домени, зберігати їх, переміщати в задану точку, фіксувати їхню присутність чи відсутність (тобто зчитувати інформацію), а також руйнувати непотрібні ЦДМ.

Висновки:

♦ Магнітний момент елементарного струму електрона який рухається по орбіті радіусом r є

$$M_0 = \frac{I \cdot S}{C} = \frac{-eS}{Tc} = \frac{-e\pi r^2}{2\pi \cdot c} = -\frac{e3r}{2c}$$

$$\Gamma = \frac{M_0}{L} = -\frac{e}{2mc} \text{ - гіромагнітне число.}$$

Але звідси виходить, що допустимими будуть значення L : $L = n\hbar$, $n=1,2,3,\dots$

$$\text{Тоді } M_0 = -\frac{en\hbar}{2mc}.$$

Найменше значення $M_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ - називають **магнетоном Бора**.

♦ Електрон має ще спіновий момент кількості руху (спіном). Проекція спіна на обраний напрямок може приймати тільки два значення $-\frac{\hbar}{2}$ і $+\frac{\hbar}{2}$. Спіну відповідає магнітний момент, проекція якого на обраний напрямок дорівнює M_B , отже

$$\Gamma = -\frac{e}{mc}.$$

Механічний і магнітний моменти будь-якого атома векторно складаються із орбітальних і спінових моментів.

♦ Феромагнетиками називають тверді тіла, які можуть мати спонтанну намагніченість, тобто бути намагніченими вже за відсутності магнітного поля. У цьому відношенні вони аналогічні до сегнетоелектриків. Перехідні метали: залізо, кобальт, нікель та їх сплави.

♦ Характерною особливістю феромагнетиків є складна нелінійна залежність між I та H , або між $\vec{B}$ та $\vec{H}$.

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{I}$$

$$\vec{I} = \chi\vec{H}$$

$$\vec{B} = \mu\vec{H}, \mu H = H + 4\pi\chi H, \mu = 1 + 4\pi\chi$$

♦ Друга особливість феромагнетиків – магнітний гістерезис $B(H)$.

♦ Для кожного феромагнетика існує певна $T \equiv T_k$, яка називається температурою Кюрі, під час переходу через яку у речовині феромагнетика відбувається фазовий перехід (другого роду). Нижче

точки Кюрі магнетик зберігає феромагнітні властивості, вище цієї точки стає парамагнетиком.

♦ Між атомами (електронами і ядрами) діють не тільки кулонівські (дальнодіючі), але й обмінні (короткодіючі) сили. За певних умов, що відносяться до електронної будови атомів, структури кристалічної ґратки і т.п., обмінні сили намагаються встановити спіни електронів сусідніх атомів паралельно один одному, чим і пояснюється намагнічування феромагнетиків.

Феромагнетики нижче точки Кюрі розпадаються у магнітному відношенні на велику кількість надзвичайно малих, але макроскопічних областей, кожна з яких намагнічена (домени). Їх ні у якому випадку не слід порівнювати з невеликими кристаликами, із яких звичайно складаються феромагнітні тіла (полікристали).

♦ У звичайних умовах напрямок магнітних моментів доменів хаотично розподілений у просторі, так що тіло в цілому макроскопічно не намагнічене. В результаті накладання зовнішнього магнітного поля домени, орієнтовані за полем, зростають за рахунок доменів, орієнтованих проти поля, тобто виникає зміщення границь доменів. Таке зміщення у слабких полях носить оборотний характер. У більш сильних полях виникає переорієнтація магнітних моментів у межах всього тіла. Перемагнічування здобуває необоротний характер – з'являється гістерезис.

♦ При наближенні до точки Кюрі конкурентом спонтанної намагніченості є тепловий хаотичний рух атомів, який і руйнує “впорядкований магнітний стан” речовини, що характеризується спонтанною намагніченістю.

Контрольні запитання:

1. Чому більшість речовин називають магнетиками?
2. Чому в одних речовин сумарний магнітний момент атомів практично дорівнює нулеві, а в інших - ні?
3. Яка фізична величина характеризує стан намагніченості речовини і від чого залежить її значення?
4. Що характеризує абсолютна та відносна магнітні проникності речовини?
5. Які характеристики частинок визначають значення ларморовської частоти?
6. В чому суть явища феромагнетизму?

7. Що таке домен і як впливає на нього зовнішнє магнітне поле?

8. Що таке ферити?

9. За якими ознаками феромагнітні матеріали поділяють на два основні класи?

10. Які нові магнітні матеріали Ви знаєте?

Тести для контролю засвоєння матеріалу:

1. Магнітна сприйнятливість діамагнетиків повністю визначається...

А. індукцією зовнішнього магнітного поля;

Б. індукцією внутрішнього магнітного поля магнетика;

В. напруженістю зовнішнього магнітного поля;

Г. атомними характеристиками магнетика.

2. Речовини, в атомах яких орбітальні і спінові магнітні моменти електронів є взаємно скомпенсованими, називаються...

А. феритами; Б. феромагнетиками; В. парамагнетиками;

Г. діамагнетиками.

3. Під час намагнічування феромагнітних монокристалів спостерігається зміна їхніх лінійних розмірів – це явище називається...

А. магнітоіндукцією; Б. магнітострикцією; В. магнітопровідністю; Г. п'єзоефектом.

4. Певну для даного феромагнетика температуру, вище за яку його феромагнітні властивості зникають, називають температурою ...

А. Брегга; Б. Барроу; В. Купера; Г. Кюри.

5. Особливості магніто-м'яких матеріалів:

А. низьке значення коерцитивної сили, висока магнітна проникність, малі втрати від гістерезису;

Б. велика коерцитивна сила, велика залишкова індукція, малі значення магнітної проникності;

В. великий питомий опір, велика діелектрична проникність, незначна електронна електропровідність;

Г. максимальна площа петлі гістерезису.

6. Ферити – це:

А. магнітна кераміка з великою електропровідністю, що характеризується малими значеннями питомого опору;

Б. системи з окислів заліза й двовалентних (рідше одновалентних) металів Me , що відповідають загальній формулі $MeO \cdot Fe_2O_3$;

В. магнітна кераміка з незначною електропровідністю;

Г. правильні відповіді Б і В.

7. Речовини, у яких обмінні сили викликають протилежно спрямовану орієнтацію спінових магнітних моментів електронів, називають:

А. діамagnetиками; Б. антиферомagnetиками; В. парамагнетиками; Г. феритами.

8. Вказати, яку речовину відносять до феромagnetиків:

А. залізо; Б. азот; В. бензол; Г. алюміній.

9. В результаті нагрівання феромagnetика до температури Кюрі:

А. тепловий рух збільшує області спонтанної намагніченості і у речовини підсилюються особливі магнітні властивості;

Б. тепловий рух руйнує області спонтанної намагніченості і у речовини підсилюються особливі магнітні властивості;

В. тепловий рух збільшує області спонтанної намагніченості і речовина втрачає свої особливі магнітні властивості;

Г. тепловий рух руйнує області спонтанної намагніченості і речовина втрачає свої особливі магнітні властивості.

10. Парамагнетиками називають речовини, в яких магнітна проникність:

А. $\mu \ll 1$; Б. $\mu \gg 1$; В. $\mu \geq 1$; Г. $\mu \leq 1$.

Розділ 10 Фізика металів

10.1 Електропровідність металів. Теорія Друде

Численні експерименти з електрики, виконані різними вченими в XIX ст., дали багатий матеріал для створення науково обґрунтованої теорії електричної провідності металів.

Перші досліди із з'ясування механізму електропровідності металів виконав Е. Рікке. В електричне коло постійного струму було увімкнено три послідовно з'єднані циліндри з хімічно чистих алюмінію і міді, які щільно притискувались один до одного (рис. 10.1).

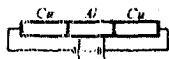


Рисунок 10.1 – хема досліді Рікке

Через коло протягом року пропускали електричний струм. Через циліндри пройшов електричний заряд, що дорівнює $3,5 \cdot 10^6$ Кл. Проте ніяких ознак перенесення речовини (Cu, Al) не було виявлено. Це було експериментальним доказом того, що йони в металах не беруть участі в перенесенні електрики, а перенесення заряду в металах здійснюється частинками, які є загальними для усіх металів. Такими частинками можуть бути електрони.

Завдяки методам Г.Лоренца (він досліджував природу носіїв струму в металах) було експериментально доведено, що носіями струму в металах насправді є електрони.

Класичну електронну теорію провідності металів створив П. Друде, а розвинув у своїх працях Г. Лоренц.

Класична електронна теорія провідності металів, яка створена П.Друде і Г.Лоренцом ґрунтується на таких фундаментальних положеннях:

- ♦ усі метали мають кристалічну будову. У вузлах кристалічної ґратки розташовуюються йони металу;

- ♦ простір між вузлами кристалічної ґратки заповнений електронним газом, який утворюється валентними електронами, що порівняно слабо зв'язані з атомними ядрами і відриваються від атомів під час створення кристалічної ґратки, вільні електрони рухаються хаотично між йонами металу;

- ♦ в середньому кожен атом металу втрачає один електрон і концентрація електронів провідності в металах дорівнює кількості

атомів в одиниці об'єму металу. Концентрацію носіїв заряду в металах можна обчислити за формулою

$$n = \frac{N_A}{A} \rho \quad (10,1)$$

де ρ - густина металу, A - його атомна маса.

♦ до електронного газу в металах можна застосовувати всі закони молекулярно-кінетичної теорії газів, тобто електронний газ розглядається як ідеальний газ.

Під час руху електрони стикаються з йонами кристалічної ґратки металу. Середня довжина вільного пробігу електронів $\langle \lambda \rangle$ за порядком величини дорівнює періоду кристалічної ґратки, тобто 10^{-10} м.

За теорією Друде - Лоренца електрони мають таку ж енергію теплового руху, як і молекули одноатомного газу. Середня швидкість теплового руху електронів

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} \quad (10,2)$$

(для $T=300$ К, $\langle v \rangle = 1,08 \cdot 10^2$ км/с).

Тепловий рух електронів, який є хаотичним, не може привести до виникнення струму.

При накладанні зовнішнього електричного поля на металевий провідник, крім теплового руху електронів, виникає їх впорядкований рух, тобто електричний струм. Середню швидкість $\langle u \rangle$ впорядкованого руху електронів можна оцінити на основі формули: $j = ne \langle u \rangle$.

Для міди допустима густина струму

$$j = 10^7 \text{ А/м}^2, \quad n = 8,5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$$

Тоді

$$\langle u \rangle = \frac{10^7}{8,5 \cdot 10^{28} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} \frac{\text{м}}{\text{с}} \approx 8 \cdot 10^{-4} \frac{\text{м}}{\text{с}} \quad (10,3)$$

Отже, $\langle u \rangle \ll \langle v \rangle$. Незначна величина $\langle u \rangle$ пояснюється досить частими зіткненнями електронів з йонами кристалічної ґратки.

Здавалось би, отриманий результат суперечить тому відомому факту, що швидкість поширення електричного струму величезна і дорівнює швидкості світла c . Швидкість c є швидкістю поширення електромагнітного поля вздовж провідника.

Рух електронів під дією зовнішнього електричного поля виникає по всій довжині дроту практично одночасно з подачею сигналу.

Найважливішим завданням класичної електронної теорії провідності металів є теоретичне виведення основних законів електричного струму, які були встановлені на досліді.

Найпереконливішими дослідими, які підтверджують електронний характер провідності металів, є досліди з визначення знака заряду та інертності заряджених частинок, що створюють струм. Можливість проведення таких дослідів впливає з простих розрахунків. Нехай металевий стрижень рухається поступально зі швидкістю v_0 в напрямі власної осі. З такою самою швидкістю рухаються і носії заряду внаслідок взаємодії з кристалічною ґраткою. Припустимо, що стрижень раптово гальмується і в цей момент кінці його з'єднують нерухомим провідником з балістичним гальванометром. Оскільки носії заряду не зв'язані жорстко з кристалічною ґраткою, то вони продовжують напрямлений рух за інерцією вздовж стрижня, поки взаємодія з йонами ґратки не зупинить їх. Переміщення заряджених частинок у нерухомому стрижні створить короточасний струм у замкненому колі, і гальванометр зареєструє заряд q , перенесений крізь поперечний переріз стрижня за час гальмування. За напрямом цього струму можна визначити знак носіїв заряду. Крім того, за даними досліду можна визначити відношення заряду до маси (питомий заряд) носіїв у металевому стрижні.

При гальмуванні стрижня кінетична енергія носіїв заряду витрачається на роботу сили струму в нерухомому замкненому колі. За законом Джоуля — Ленца сила струму I в колі з опором R протягом часу dt виконує роботу

$$dA = I^2 R dt = jSR I dt = jSR dq, \quad (10,4)$$

де j — густина струму; S — площа поперечного перерізу стрижня; dq — заряд, перенесений крізь площу S за час dt . Позначимо через e заряд носіїв, v — швидкість носіїв у момент часу t , n — кількість усіх носіїв у стрижні завдовжки l . Тоді $j = en_0 v = (e v / Sl) n$ і попередній вираз набуває вигляду

$$A = n(e v / l) R dq$$

Елементарна робота струму виконується завдяки зменшенню кінетичної енергії всіх носіїв за час dt , тобто

$$dA = -nmv dv \quad (10,5)$$

де m — маса носія заряду. Зрівнявши праві частини рівнянь, маємо

$$eRdq = -mldv.$$

Інтегруючи це рівняння справа по v від v_0 до 0, визначаємо повний заряд q , який проходить крізь гальванометр при гальмуванні стрижня:

$$q = (m/e) * (lv_0/R). \quad (10,6)$$

Існування інерційного руху носіїв заряду в металевому провіднику було підтверджено експериментально в 1913 р. російськими фізиками Л. І. Мандельштамом (1879—1944) і М. Д. Папалексі (1880—1947). У проведеному досліді вони використовували шпулю з намотаним тонким дротом, кінці якого були з'єднані з телефонною трубкою. При швидких крутильних коливаннях котушки навколо її геометричної осі в колі з'являвся змінний струм, який спричиняв потріскування в телефоні. Проте в цьому досліді неможливо було визначити напрям струму і, відповідно, знак заряду його носіїв.

Досконаліший дослід провели в 1916 р. англійські фізики Ч. Стюарт і Р. Толмен (1881—1948), замінивши телефон чутливим балістичним гальванометром, а крутильні коливання - швидким обертанням котушки з великою кількістю витків тонкого дроту навколо власної осі, причому використовували по черзі дріт мідний, алюмінієвий та срібний. Довжина дроту дорівнювала приблизно 500 м, а лінійна швидкість витків під час обертання котушки досягала 300 м/с. Під час рівномірного обертання котушки гальванометр не виявляв електричного струму, а під час раптового гальмування спостерігались відхилення стрілки гальванометра. Напрямок відхилення стрілки вказував на те, що струм у металах зумовлений рухом негативно заряджених частинок. Питомий заряд частинок визначили на підставі дослідних даних. При цьому виявилось, що для досліджуваних металів відношення e/m у межах точності вимірювань збігається зі значенням питомого заряду електрона, визначеного раніше іншими методами.

Друге з'ясував, до яких результатів приводить надзвичайно спрощена модель, основана на припущенні, що кожний електрон володіє кінетичною енергією, яка відповідає трьом класичним ступеням вільності поступального руху, тобто кожен із n електронів володіє кінетичною енергією $(3/2)kT$. Таким чином в моделі Друде всі електрони рухаються з середньоквадратичною швидкістю.

З цього припущення випливає, що електронний газ повинен володіти повною енергією $(3/2)nkT$ і питомою електронною теплоємністю $(3/2)nk$. Відповідно в такому металі (наприклад в міді),

в якого густина атомів і електронів однакова, електрони повинні приблизно на 50% збільшувати питому теплоємність в порівнянні з непровідником. Це для реальних металів не виконується. Питома теплоємність електронів в металі насправді дуже мала і лінійно залежить від температури, а не є константою. Таким чином ми можемо зразу вказати на серйозний недолік теорії Друде (і всіх наступних класичних теорій).

Друде припустив, що електрони які рухаються, розсіюються в результаті хаотичних ударів з атомними решітками. Термін «хаотичні» вказує на те, що середня швидкість електронів безпосередньо після любого зіткнення рівна 0. Це означає що будь-яка дрейфова швидкість в напрямі зовнішнього поля знищується в результаті розсіюючого зіткнення. В проміжках між ударами поле може змінювати швидкість руху електрона за величиною і напрямком, але результат його дії ліквідується кожний раз, коли відбувається зіткнення. Таким чином чим більший середній час вільного пробігу між зіткненнями τ , тим більший вплив зовнішнього поля.

Можна визначити середній час вільного пробігу τ як величину, обернену ймовірності зіткнення за одиницю часу. Розглянемо групу із n_0 електронів в момент часу $t=0$. Тоді число електронів які не вдарялися в момент часу t , складає

$$n_t = n_0 \exp(-t/\tau) \quad (10,7)$$

Припустим тепер, що рух і зіткнення електронів відбувається в електричному полі E . Після часу t електрон, який не зазнав зіткнень, набуває крім теплової швидкості ще й дрейфової швидкості

$$v_t = -eEt/m \quad (10,8)$$

Відповідно відстань, яку електрон проходить в напрямі поля, складає

$$X_t = -eEt^2/2m. \quad (10,9)$$

Такий дрейф накладається на хаотичний тепловий рух. Формула (10,9) є звичайним наслідком другого закону Ньютона для відстані, пройденої з постійним прискоренням.

Якщо припустити, що в 1 м^3 металу міститься n електронів, які володіють в електричному полі E однією і тієюж дрейфовою швидкістю Δv , то густина електричного струму дорівнюватиме:

$$J = -en\Delta v = ne^2\tau m E/m = \sigma E, \quad (10,10)$$

де скалярна величина $\sigma = ne^2 \tau m / t$ є питомою електропровідністю. Така залежність електропровідності зберігається і в більш складних квантових моделях, а також в зонній теорії.

Рівність (10,10) представляє собою добре відомий закон Ома, який полягає в тому, що прикладена напруга і результуючий струм пов'язані лінійною залежністю.

Електропровідність часто виражають через інші величини, наприклад:

$$\sigma = \mu e n, \quad (10,11)$$

де величина $\mu = v/E$ представляє собою дрейфову рухливість електронів (дрейфова швидкість, яку отримує електрон в полі з одиничною напруженістю).

Так як у майже всіх звичайних металів електропровідність в широкому інтервалі температур зменшується з ростом температури як T^{-1} , Друде був змушений припустити, що зіткнення електронів з нерухомими йонами приводить якимось чином до того що середня довжина вільного пробігу змінюється з температурою як $T^{-1/2}$. Чому повинна бути така залежність, було зовсім не зрозуміло. Це слабке місце в теорії послужило стимулом створення нових теорій, кінетичних моделей електронного газу. При подальшому охолодженні електропровідність типового металу збільшується як T^{-5} , а потім виходить на низькотемпературне насичення; ці особливості температурної залежності σ ще важче пояснити з точки зору класичних моделей вільних електронів.

За допомогою кінетичної теорії Друде, використаної тут для визначення σ , можна аналогічним чином визначити електронну теплопровідність

$$\chi_e = 2/3 \tau m S^2 C_{кл}. \quad (10,12)$$

Величина $C_{кл}$ в формулі позначає класичну питому теплоємність електронного газу за постійного об'єму.

10.2 Ефект Холла та його застосування

Явище виникнення у твердих провідниках зі струмом, вміщених у магнітне поле, електричного поля в напрямі, перпендикулярному до напрямку струму й індукції магнітного поля, називають *ефектом Холла*. Це явище, яке відкрив у 1879 р. американський фізик Е. Холл (1855—1938) у тонких пластинах золота, належить до так званих поперечних гальваноманітних ефектів. Гальваноманітними називають сукупність явищ, пов'язаних з дією магнітного поля на

електричні властивості твердих провідників, по яких проходить електричний струм. Якщо вектор $\vec{B}$ перпендикулярний вектору $\vec{j}$, то явища називають поперечними гальваномагнітними, а для $\vec{B} \uparrow \uparrow \vec{j}$ — поздовжніми. Основною причиною виникнення цих явищ є викривлення траєкторій рухомих заряджених частинок (у твердих тілах електронів і дірок) в магнітному полі внаслідок дії на них сили Лоренца.

Механізм ефекту Холла розглянемо на такому прикладі. Візьмемо твердий провідник прямокутної форми з електронним типом провідності, пропустимо по ньому струм силою I і вмістимо в однорідне магнітне поле з індукцією B , перпендикулярне до напрямку струму. На електрони, що рухаються зі швидкістю v , у магнітному полі з індукцією B діє сила Лоренца $\vec{F}_M = e[\vec{v} \times \vec{B}]$, яка відхиляє електрони до грані A провідника. Ця грань заряджається негативно. Протилежна грань провідника C заряджається позитивно внаслідок того, що від неї відходять електрони і там спостерігається нестача негативних зарядів. Між гранями A і C виникає електричне поле напруженістю E_x , яку називають *холлівською напруженістю*. З формули для магнітної складової сили Лоренца F_M видно, що сила, яка діє на рухомі електрони, збільшується з ростом j і B . Природно припустити, що розділення зарядів збільшиться з ростом F_M , а отже, і E_x має бути прямо пропорційною j та B :

$$\vec{E}_x = R_x [\vec{j} \times \vec{B}] \quad (10,13)$$

або в скалярній формі $E_x = R_x j B \sin \alpha$, де α — кут між j і B . Якщо вектор $\vec{B}$ перпендикулярний вектору j , то $\sin \alpha = 1$ і напруженість електричного поля Холла E_x є максимальною: $E_x = R_x j B$.

Коефіцієнт R_x називають *сталю Холла*, яка є основною кількісною характеристикою ефекту Холла, неоднаковою для різних провідників і напівпровідників. Сталу R_x вважають позитивною, якщо j , B і E_x становлять правогугову трійку векторів. Знак R_x збігається зі знаком носіїв заряду.

З'ясуємо, від яких параметрів залежить R_x . Для постійного струму $I = \text{const}$ і заданого магнітного поля $B = \text{const}$ рівновага в розподілі носіїв зарядів настає у разі, коли $F_M = F_e$ тобто $e v B = e E_x$. Звідси

$$E_x = v B = j B e n$$

Тут взято до уваги, що $v = j / e n$. Зрівнявши праві частини рівностей, одержимо

$$R_x = 1 / e n. \quad (10,14)$$

Для металів $n \sim 10^{28} \text{ м}^{-3}$, $R_x \sim 10^{-9} \text{ м}^3/\text{Кл}$. Для напівпровідників $R_x \sim 10 \text{ м}^3/\text{Кл}$. Отже, і холлівська напруженість електричного поля в напівпровідниках у стільки ж разів більша, ніж у провідниках, тому спостерігати ефект Холла в напівпровідниках простіше, ніж у металах. Вивчаючи ефект Холла, дослідно вимірюють не E_x , а холлівську різницю потенціалів U_x ; не густину струму j , а силу струму I . Тому формули для описання ефекту Холла можна подати в іншій формі.

Якщо виразити $E_x = U_x/a$ і $j = I/ab$, то формула запишеться у вигляді $U_x/a = R_x B(I/ab)$, де a і b — відповідно ширина і товщина пластинки в напрямі магнітного поля. Параметри U_x , I , B і b вимірюють експериментально і розраховують сталу Холла

$$R_x = b U_x / B I \quad (10,15)$$

Знаючи R_x , обчислюють концентрацію носіїв заряду у твердих провідниках

$$n = 1/e R_x$$

Сталу Холла можна пов'язати також з рухливістю носіїв заряду u . Оскільки за електронною теорією провідності $u = \sigma/(ne)$, то $R_x \sigma = u$ (σ — питома електропровідність). З урахуванням того, що $\sigma = 1/(Rab)$, де R — опір провідника, можна записати

$$u = U_x l / B I R a, \quad (10,16)$$

де U — різниця потенціалів, під дією якої проходить струм силою I в провіднику завдовжки l . Всі параметри у правій частині рівності (10,16) легко вимірюють експериментально і так обчислюють рухливість носіїв заряду. Отже, вивчаючи ефект Холла, експериментально визначають важливі мікроскопічні характеристики провідників: концентрацію, рухливість і знак носіїв заряду.

У напівпровідниках в електропровідності беруть участь одночасно електрони провідності та дірки. Сталу Холла для напівпровідників обчислюють через парціальні провідності електронів σ_e і дірок σ_d та їхні концентрації n_e і n_d .

Ефект Холла використовують також для вивчення енергетичних спектрів зарядів у металах і напівпровідниках, для контролю за якістю металів та напівпровідників, у вимірювальній та обчислювальній техніці, автоматичі та радіоелектроніці.

10.3 Магнітоопір

Для електронів і напівпровідників, так як і для електронів в класичній моделі металу Лоренца, електропровідність в магнітному

полі повинна зменшуватись, тому що напівпровідник має максимальний магнітоопір (пропорційний B^2), коли B і j взаємно перпендикулярні, і його магнітоопір перетворюється в нуль, коли B і j паралельні.

Фактично електропровідність будь-якого металу в магнітному полі зменшується. Цей ефект магнітоопору був відкритий Томсоном в 1856 році. Якщо рівняння Больцмана для моделі Лоренца розв'язати шляхом розкладу по степенях B з врахуванням більш високих степеней B , то з нього слідує, що повинна спостерігатися зменшення електропровідності, котре залежить від квадрата магнітного поля.

В моделі, в котрій припускається, що всі електрони мають однакову теплову швидкість (як в моделі Друде), ефект магнітоопору повинен бути відсутнім. Але насправді існує розподіл електронних швидкостей, магнітне відхилення під дією сили Лоренца точно компенсується електростатичним полем Холла тільки для електрона, котрий володіє деякою “середньою” швидкістю. Електрон котрий має високу або малу швидкість, повинен рухатися від одного кінця зразка до другого по криволінійній траєкторії. Із-за криволінійності траєкторії багатьох електронів макроскопічна електропровідність має меншу величину.

Таким чином магнітний опір максимальний тоді, коли магнітне поле перпендикулярне до напрямку струму, і в моделі вільних електронів він повинен бути рівним нулю, коли поле B паралельне j .

В результаті складних особливостей, котрі можна пояснити тільки в рамках зонної теорії, для деяких металів поздовжній магнітоопір (B паралельна до j) не перетворюється в нуль. Для деяких металів експериментальне значення коефіцієнта Холла виявляється позитивним. Тим не менше для різноманітних гальваномагнітних ефектів результати Лоренца були великим кроком вперед. Виявляється, що типові значення постійної Холла дійсно узгоджуються з уявленням про один або декілька вільних електронів на атом.

10.4 Теплопровідність

Теплова енергія в металічному середовищі переноситься як фононами (які розсіюються на інших фононах, електронах і дефектах), так і електронами (котрі розсіюються на фононах і дефектах). В чистому металі відношення частоти електрон-фононних зіткнень до частоти фононних процесів таке, що електронний вклад в

загальну теплопровідність складає звичайно 90%. Ймовірно тільки в металах з високим вмістом домішків або в різномірних сплавах середня довжина вільного пробігу електрона настільки мала, що при звичайних температурах може переважати фононна теплопровідність.

Ми не будемо тут розглядати більш докладно теорію електронної провідності, тому що перенос електронів в металах і напівпровідниках приводить безпосередньо до питань переносу електронами як енергії так і заряду. В металах в процесі перенесення тепла, крім вузлів кристалічної ґратки, беруть участь ще й “колективізовані” електрони, які одночасно є носіями електричного заряду, і забезпечують високу електропровідність металів.

В чистих металах основними носіями тепла є валентні електрони, а не фонони. За досить високих температур фононна теплопровідність складає 1-2% від електронної теплопровідності. Цим пояснюється висока теплопровідність чистих металів в порівнянні з діелектриками.

В сильно забруднених металах середня довжина вільного пробігу фононів і електронів приблизно однакові і вклад фононів і електронів в теплопровідність буде одного порядку.

Більш серйозні дослідження показали, що може спостерігатися ізотопний ефект розсіювання фононів, тобто при повній відсутності хімічних забруднень фонони всеж таки будуть розсіюватися на структурних неоднорідностях решітки.

В даний час ведуться роботи по отриманню моноізотопних зразків металічних монокристалів, в яких довжина вільного пробігу електронів і фононів досягає декількох сантиметрів.

Інтересно додати, що в стані надпровідності, коли електрони без опору переносять електричний струм, теплопровідність надпровідника чисто решіткова, так як електрони зовсім не беруть участь в переносі тепла.

10.5 Термоелектричні ефекти і матеріали

За законом послідовних контактів Вольти, у замкнутому колі, що складається з кількох металів або напівпровідників з однаковою температурою, електричного струму немає. Якщо ж температура в місцях контакту різна, то в колі виникає струм, який називають *термоелектричним*. Електрорушійну силу, що зумовлює цей струм, називають *термоелектрорушійною силою* (термо-ЕРС).

Явище термоелектричного струму відкрив у 1821 р. німецький фізик Т. Зеєбек (1770—1831). Для спостереження цього явища досить приєднати до мілівольтметра два мідних дроти і замкнути їх константовим або залізним дротом. При нагріванні одного зі спаїв у колі виникає термо-ЕРС. Якщо цей спай охолодити, а другий спай нагріти, то знак термо-ЕРС змінюється і стрілка мілівольтметра відхиляється в протилежний бік. Систему з двох різних контактуючих металів, металу і напівпровідника або двох напівпровідників з провідностями різних типів називають *термопарою*.

Електрорушійна сила диференціальної термопари складається з електрорушійних сил обох її спаїв. Електрорушійна сила спаю залежить як від природи металів, що перебувають у контакті, так і від температури спаю $\varepsilon = f(T)$. Якщо температура більш нагрітого спаю T_1 , а холоднішого — T_2 , то термоелектрорушійна сила термопари

$$\varepsilon = f(T_1) - f(T_2). \quad (10,17)$$

Термоелектричні властивості пари двох металів при малій різниці температур спаїв характеризує величина $\alpha = d\varepsilon/dT$, яку називають *коефіцієнтом термо-ЕРС*. Для різних металів значення α є неоднаковим. Тому для зручності на практиці коефіцієнт α різних металів визначають відносно свинцю. Тоді коефіцієнт α_{12} металу 1 відносно металу 2 визначається так:

$$\alpha_{12} = \alpha_1 - \alpha_2, \quad (10,18)$$

де α_1 і α_2 — коефіцієнти термо-ЕРС відповідно першого і другого металів відносно свинцю.

Існують такі пари металів, для яких функціональна залежність $f(T)$ у певному інтервалі температур має лінійний характер, тобто $f(T) = f_0 + \alpha T$.

Тоді

$$\varepsilon = \alpha(T_1 - T_2). \quad (10,19)$$

Виникнення термоелектричного струму в металах можна пояснити на основі формул для внутрішньої контактної різниці потенціалів, оскільки ε_{F1} і ε_{F2} залежать від температури. Щоб з'ясувати механізм виникнення термо-ЕРС у парі двох напівпровідників, контакти яких мають різні температури, спочатку розглянемо процеси, що відбуваються в напівпровідниках *n*- і *p*-типу окремо, кінці яких мають різні, але постійні температури.

Нехай напівпровідник *n*-типу має форму стрижня, лівий кінець якого нагріто до температури T_1 , а правий підтримується за постійної температури T_2 ($T_1 > T_2$). З підвищенням температури

напівпровідника *n*-типу концентрація електронів провідності збільшується. Концентрація електронів у напівпровіднику *n*-типу ліворуч виявиться більшою, ніж праворуч. Виникає градієнт концентрації електронів, який зумовлює їхню дифузію зліва направо. Ліва частина (більш нагріта) збіднюється електронами і заряджається позитивно, а права – негативно. Внаслідок цього всередині напівпровідника виникає електричне поле, напруженість якого E напрямлена від нагрітого кінця до холодного. Це поле гальмуватиме дифузію електронів і за певного значення E дифузія припиняється і встановлюється стаціонарний стан. Формально можна вважати, що в напівпровіднику градієнт концентрації електронів, який збуджує електричний струм, еквівалентний напруженості поля сторонніх сил $E_{\text{ст}}$. У стаціонарному стані E і $E_{\text{ст}}$ зрівноважуються. Отже, поле сторонніх сил у напівпровіднику *n*-типу напрямлене від холодного кінця до нагрітого.

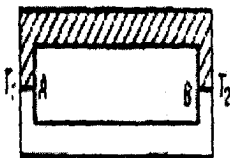


Рисунок 10.1 – Контакт метал-напівпровідник

Якщо нагрівати один кінець напівпровідника *p*-типу, то матиме місце дифузія дірок і нагрітий кінець зарядиться негативно, холодний – позитивно, а електричне поле, що відповідає стаціонарному стану, буде напрямлене від холодного кінця до гарячого. Поле сторонніх сил у цьому разі напрямлене від гарячого до холодного кінця напівпровідника.

У напівпровідниках змішаної провідності внаслідок дифузії електронів і дірок можуть бути випадки, коли електричні поля компенсують одне одного. Тоді різниця потенціалів між кінцями напівпровідникового стрижня не виникає. Саме це властиво для свинцю, тому коефіцієнт термо-ЕРС α виражають відносно нього.

Якщо з'єднати кінці стрижня напівпровідника *n*- або *p*-типу із свинцевим провідником (рис. 10.1) і нагрівати контакт *A*, а контакт *B* підтримувати при температурі $T_2 < T_1$ то на основі попередніх уявлень про механізм виникнення термо-ЕРС у першому випадку струм у контакті *A* проходить від напівпровідника до свинцю, а в другому — навпаки.

На основі наведеного механізму виникнення термо-ЕРС можна зробити висновок, що термоелектричні властивості мають проявлятися більше в напівпровідниках, ніж у металах, що й підтверджується дослідом. Це можна пояснити тим, що електрони в металах перебувають у виродженому стані, їхня енергія мало залежить від температури, а концентрація електронів практично однакова як при низьких, так і при високих температурах. У металів також незначна залежність рівня Фермі від температури, тому й коефіцієнт термо-ЕРС α для металів і сплавів значно менший, ніж для напівпровідників. Про це переконливо доводять наведені в табл. 10.1 значення α . Знак коефіцієнта термо-ЕРС вказує на природу носіїв заряду в напівпровіднику: знак плюс – на діркову провідність, мінус – на електронну.

Таблиця 10.1 Термоелектричні властивості металів та напівпровідників

Метал, сплав	α , мкВ/К	Напівпровідник	α , мкВ/К
Вісмут	-68,0	TiS	-780
Нікель	-20,8	V2O5	-750
Калій	+13,8	FeO	-500
Натрій	-6,5	Fe3O4	-430
Платина	-4,4	Bi—Te—Se	-170
Алюміній	-0,4	Bi—Sb—Te	+160
Константан	-38,0	Ti2S	+800
Копель	-38,0	Se	+1000
Ніхром	+18,0	CuO	+1120
Алюмель	-17,3	Cu2O	+1200

Явище термо-ЕРС широко застосовується для вимірювання температур. Це зумовлено тим, що для переважної більшості пар металів (метал і напівпровідник, два напівпровідники) термо-ЕРС має однозначну і лінійну функцію температури. Крім цього, для вимірювання термо-ЕРС існують досить точні методи. Все це дає підстави взяти термо-ЕРС за *термометричний параметр*. Термопарні методи вимірювання охоплюють досить широкий інтервал температур. Для кожної пари існує певний інтервал температур, в якому залежність $\varepsilon = f(T)$ має лінійний характер. Так, в інтервалі 73 – 673 К використовують мідно-константанову термопару, 73 – 1273 К – залізо-константанову, 73 – 1673 К –

хромель-алюмельову. Досить високу відтворюваність результатів вимірювання має платиново-плати-нородієва термопара (Pt – 90%, Rh – 10%). Така термопара є еталонною для реалізації Міжнародної температурної шкали в інтервалі 630,5 — 1063,0 °C. В області температур рідкого водню застосовують термопари золото-нейзильберові і платино-нейзильберові. Для ще нижчих температур, аж до температури рідкого гелію, використовують термопари (99 ат. % Au + 1 ат. % Co) – (99 ат. % Ag + 1 ат. % Au) і золотосрібні. Нині для роботи для високих температур застосовують напівпровідникові термопари, які мають високу хімічну і термічну стійкість.

Для вимірювання різниці температур використовують так звану диференціальну термопару. Її спаї поміщають у ті середовища (тіла), різницю температур яких вимірюють. Щоб підвищити чутливість термопари, використовують батарею, тобто кілька з'єднаних послідовно диференціальних термопар (рис. 10.2). Спаї B₁, B₂, B₃ мають однакову температуру, а спаї A₁, A₂, A₃ – іншу; ЕРС такої батареї дорівнює сумі ЕРС окремих елементів.

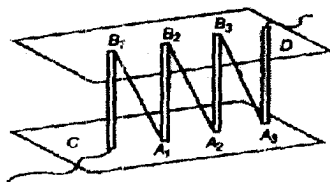


Рисунок 10.2 – Батарея кількох з'єднаних послідовно диференціальних термопар

Явище виникнення термо-ЕРС використовується для прямого перетворення теплової енергії в електричну, ККД напівпровідникових термоелементів сягає 15–20 %. Створено ряд термоелектрогенераторів для прямого перетворення в електричну теплової, сонячної та ядерної енергій. Досить зручними виявились термоелектрогенератори на «ізотопному паливі». Такі генератори можуть працювати десятки років без заміни джерела теплоти і термобатареї. Вони використовуються для живлення автоматичних радіометеорологічних станцій, маяків тощо.

10.6 Теорія провідності металів Зоммерфельда

Ми вже розглянули внесок, що вніс Зоммерфельд у теорію теплоємності, застосувавши до електронного газу статистику Фермі – Дірака. Тепер звернемося до його аналізу провідності такого газу.

Зоммерфельд використав вираз для щільності станів і вираз для функції заповнення. Таким чином, відповідальними за провідність можуть бути тільки електрони з енергією, близької до рівня Фермі. В іншому випадку Зоммерфельд, розглядаючи електронний перенос за допомогою кінетичного рівняння Больцмана, використав ті ж припущення, що й Лоренц. Це наближення приводить для електропровідності до співвідношення у вигляді інтеграла:

$$\sigma = \frac{-4\pi e^2}{3m} \int_0^\infty \lambda s^2 \left(\frac{\partial f_0}{\partial s} \right) ds = \frac{-8\pi e^2}{3m^2} \int_0^\infty \lambda \varepsilon \left(\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (10.20)$$

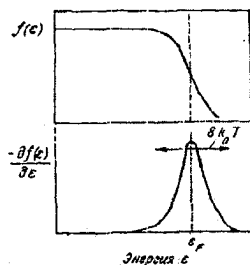


Рисунок 10.3 – Функція $f(\varepsilon)$ і її похідна для кінцевої температури

Функція розподілу Фермі-Дірака тепер нормована так, що вона дає розподіл зайнятих станів у просторі швидкостей. Нова функція розподілу має вигляд

$$f_0 = \frac{2(m/2\pi\hbar)^3}{1 + \exp\left(\frac{m\varepsilon^2 - 2\varepsilon_F}{2k_0T}\right)} = 2(m/2\pi\hbar)^3 f(\varepsilon) \quad (10.21)$$

де $f(\varepsilon)$ - імовірність заповнення.

Підставивши (10.21) в (10.20), запишемо електропровідність у вигляді

$$\delta = \frac{-2e^2 m}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \lambda \varepsilon \left(\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon = \frac{-ne^2}{ms(\varepsilon_F)} \int_0^\infty \lambda \varepsilon \left(\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (10.22)$$

Друга форма запису в (10.22) наведена для того, щоб повернути читача до відправного пункту. Це перетворення було виконано за допомогою виразу для швидкості електрона з енергією Фермі, що має вид $s(\varepsilon_F) = (2\varepsilon_F / m)^{1/2}$.

Внесок в інтеграл (10.22) може дати тільки енергетичний інтервал порядку декількох k_0T поблизу енергії Фермі ε_F , оскільки величина $(df/d\varepsilon)$ як для більших, так і для менших енергій звертається в нуль. На рис.10.1 представлена функція $f(\varepsilon)$ і її похідна для кінцевої температури. Максимальне значення похідної становить $(-1/4k_0T)$ при $\varepsilon = \varepsilon_F$. З огляду на те, що функція $(df/d\varepsilon)$ близька до дельта-функції, можна стверджувати, що для будь-якої функції, що повільно змінюється, енергії $\beta(\varepsilon)$ виконується рівність

$$-\int_0^{\infty} \beta(\varepsilon) \left(\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon = \beta(\varepsilon_F) \quad (10.23)$$

Отже, вираз

$$-\int_0^{\infty} \varepsilon \lambda \left(\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon = \lambda(\varepsilon_F) \quad (10.24)$$

визначає середню довжину вільного пробігу для електрона з енергією, яка точно дорівнює енергії Фермі. Підставивши (10.24) в (10.23), одержимо електропровідність, виражену тільки через повну щільність електронів і характеристики електронів з енергією Фермі:

$$\delta = \frac{ne^2 \lambda(\varepsilon_F)}{ms(\varepsilon_F)} \quad (10.25)$$

Електропровідність можна виразити через середній час вільного пробігу електронів між двома зіткненнями. Для електронів, що рухаються зі швидкістю Фермі, він дорівнює

$$\tau_m = \lambda(\varepsilon_F) / s(\varepsilon_F) \quad (10.26)$$

Електропровідність, відповідно, дорівнює

$$\delta = ne^2 \tau_m / m \quad (10.27)$$

Зауважимо, що цей вираз за формою в точності збігається з виразом, отриманим у самій ранній моделі Друде. Якщо ми займемося висновком з моделі Друде, то помітимо, що відмінність більше пізніх теорій полягає тільки у визначенні таких величин, як τ_m . Тепер зрозуміло, що для виродженого електронного газу має

значення середній час вільного пробігу тільки для малої частини всіх електронів. Уже було відзначено, що Зоммерфельд *провів істотне розходження між більшим числом «вільних електронів» і набагато меншим числом «провідних електронів».*

Наближення Зоммерфельда дає також вираз для електронної теплопровідності й значення $(\pi^2 k_0^2 / 3e^2)$ для числа Лоренца, які при звичайних температурах перебувають у гарній згоді з експериментом. Для виродженого електронного газу коефіцієнт Холла дорівнює

$$R_H = -1/ne, \quad (10.28)$$

що на 15% менше класичного результату. Подібним же чином Зоммерфельд одержав розв'язок рівняння Больцмана для магнітоопору й різних гальваномagnetних і термоелектричних ефектів у сильно виродженому електронному газі. Ці розв'язки з більшим або меншим успіхом можуть бути застосовані до простих і складних металевих кристалів.

Відповідний квантовомеханічний розрахунок дає, що у разі ідеальної кристалічної решітки електрони провідності не випробовували б при своєму русі ніякого опору і електропровідність металів була б нескінченно великою. Проте кристалічна решітка ніколи не буває здійсненою. Порушення строгої періодичності ґраток обумовлені наявністю домішок або вакансій (тобто відсутності атомів у вузлі), а також тепловими коливаннями ґраток. Розсіяння електронів на атомах домішки і на фонах приводить до виникнення електроопору металів. Чим чистіше метал і нижче температура, тим менше цей опір. Питомий електричний опір металів можна представити у вигляді

$$\rho = \rho_{\text{кол}} + \rho_{\text{дом}}$$

де $\rho_{\text{кол}}$ - опір, зумовлений тепловими коливаннями ґраток, $\rho_{\text{дом}}$ - опір, обумовлений розсіянням електронів на домішкових атомах. Доданок $\rho_{\text{кол}}$ зменшується з пониженням температури і зветрається в нуль при $T = 0\text{K}$. $\rho_{\text{дом}}$ для невеликої концентрації домішок не залежить від температури і утворює так званий залишковий опір метала.

Нехай в одиниці об'єму металу є n вільних електронів. Назвемо середню швидкість напрямленого руху цих електронів дрейфовою швидкістю $v_{\text{др}}$. За визначенням

$$v_{\text{др}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n v_i, \quad (10.29)$$

У відсутність зовнішнього поля дрейфова швидкість рівна нулю,

і електричний струм в металі відсутній. При накладенні на метал зовнішнього електричного поля E дрейфова швидкість стає відмінною від нуля - в металі виникає електричний струм. Згідно закону Ома дрейфова швидкість є кінцевою і пропорційною силі $-eE$.

З механіки відомо, що швидкість сталого руху виявляється пропорційною прикладеній до тіла зовнішній силі P у тому випадку, коли, окрім сили P , на тіло діє сила опору середовища, яка пропорційна швидкості тіла (прикладом може служити падіння маленької кульки у в'язкому середовищі). Звідси робимо висновок, що, окрім сили $-eE$, на електрони провідності в металі діє сила тертя, середнє значення якої дорівнює

$$F_{mp} = -rv_{dr}, \quad (10.30)$$

(r - коефіцієнт пропорційності).

Рівняння руху для "середнього" електрона має вигляд

$$m^* \cdot \frac{dv_{dr}}{dt} = -eE - rv_{dr}, \quad (10.31)$$

де m^* - ефективна маса електрона. Це рівняння дозволяє знайти стає значення v_{dr} .

Якщо після встановлення стаціонарного стану вимкнути зовнішнє поле E , дрейфова швидкість почне зменшуватись і після досягнення стану рівноваги між електронами і ґратками звертається в нуль. Знайдемо закон зменшення дрейфової швидкості після виключення зовнішнього поля. Підставивши в (10.31) $E = 0$, одержимо рівняння

$$m^* \cdot \frac{dv_{dr}}{dt} + rv_{dr} = 0$$

Рівняння такого вигляду нам добре знайомо. Його розв'язок має вигляд

$$v_{dr}(t) = v_{dr}(0) \cdot \exp\left(-\frac{r}{m^*}t\right), \quad (10.32)$$

де $v_{dr}(0)$ - значення дрейфової швидкості у момент виключення поля.

З (10.32) витікає, що за час

$$\tau = \frac{m^*}{r} \quad (10.33)$$

значення дрейфової швидкості зменшується в e раз. Таким чином, величина (10.33) є часом релаксації, що характеризує процес встановлення рівноваги між електронами і ґратками, порушеного дією зовнішнього поля E .

З врахуванням (10.33) формула (10.30) може бути написана таким чином:

$$F_{др} = -\frac{m^*}{\tau} v_{др} \quad (10.34)$$

Стале значення дрейфової швидкості можна знайти, прирівнявши нулю суму сили $-eE$ і сили тертя (10.34):

$$-eE - \frac{m^*}{\tau} v_{др} = 0$$

Звідси

$$v_{др} = -\frac{eE \tau}{m^*}.$$

Сталого значення щільності струму можна набути, помноживши це значення $v_{др}$ на заряд електрона $-e$ і концентрацію електронів n :

$$j = -\frac{eE\tau}{m^*} (-e)n = \frac{ne^2\tau}{m^*} E.$$

Коефіцієнт пропорційності між E і j є питомою електропровідністю σ . Таким чином,

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} \quad (10.35)$$

Виходячи з фізичних міркувань, вдається провести оцінку величин, що входять у вираз (10.35), і тим самим обчислити порядок величини провідності. Її значення знаходиться в хорошій згоді з дослідними даними. Також у згоді з дослідом виходить, що σ змінюється з температурою із законом $1/T$. Нагадаємо, що класична теорія дає, що σ обернено пропорційна $\sqrt{T}$.

Відзначимо, що допущення, що привели до формули (10.35), однаково придатні як для класичного трактування руху електронів провідності в металі, так і для квантовомеханічного. Відмінність цих двох трактувань полягає в наступному. При класичному розгляді передбачається, що всі електрони збуджуються зовнішнім електричним полем, відповідно до чого кожен доданок у формулі (10.29) одержує добавку в напрямі, протилежному E . При квантовомеханічному трактуванню доводиться брати до уваги, що, хоча електричним полем також обурюються всі електрони, проте їх колективний рух сприймається в досвіді як обурення полем лише електронів, що займають стани поблизу рівня Фермі. Відповідно тільки ці електрони вносять внесок в суму (10.29). Крім того, у випадку класичного трактування в знаменнику формули (10.35) повинна стояти звичайна маса електрона m , а для

квантовомеханічного трактування замість звичайної маси повинна бути узята ефективна маса електрона m^* .

10.7 Надпровідність

В 1911 р. голландський фізик Камерлінг-Оннес, вимірюючи електричний опір ртуті за дуже низьких температур, виявив, що при температурі 4,2 К опір ртуті зникає. Також за температури близько декількох Кельвін електричний опір ряду металів і сплавів стрибком звертається в нуль - речовина переходить в надпровідний стан. Температура, за якої відбувається цей перехід, носить назву критичної температури і позначається T_k . Найбільше значення T_k , що спостерігалось, складає $\sim 20\text{K}$ для сплавів вісмута з золотом, карбідів молибдену і вольфраму, ніобія з оловом та германієм (18 і 23,2 К, відповідно). В лантанових та ітрієвих (з включенням міді, барію і стронцію) зразках спостерігалась так звана *високотемпературна надпровідність* з $T_k \sim 40\text{--}120\text{ K}$.

Експериментально надпровідність можна спостерігати двома способами:

1) включивши в загальний електричний ланцюг, по якому йде струм, ланку з надпровідника. У момент переходу в надпровідний стан різниця потенціалів на кінцях цієї ланки звертається в нуль;

2) помістивши кільце з надпровідника в перпендикулярне до нього магнітне поле. Охолодивши потім кільце нижче за T_k , вимикають поле. В результаті в кільці індукуються незгасаючий електричний струм. Струм в такому кільці циркулює необмежено довго.

Голландський учений Г. Камерлінг-Оннес, що відкрив явище надпровідності, продемонстрував це, перевізши надпровідне кільце з протікаючим по ньому струмом з Лейдена до Кембріджа. У ряді експериментів спостерігалась відсутність загасання струму в надпровідному кільці на протязі приблизно року. У 1959 р. Коллінз повідомив про відсутність зменшення струму, що спостерігалось ними, протягом двох з половиною років.

Окрім відсутності електричного опору, для надпровідного стану характерним є те, що магнітне поле не проникає в товщу надпровідника. Це явище називається **ефектом Мейснера**. Якщо надпровідний зразок охолоджується, будучи поміщеним в магнітне поле, у момент переходу в надпровідний стан поле виштовхується із зразка, і магнітна індукція в зразку звертається в нуль. Формально

можна сказати, що надпровідник володіє нульовою магнітною проникністю ($\mu = 0$). Речовини з $\mu < 1$ називаються діамагнетиками. Таким чином, надпровідник є ідеальним діамагнетиком.

Достатньо сильне зовнішнє магнітне поле руйнує надпровідний стан. Значення магнітної індукції, при якому це відбувається, називається **критичним полем** і позначається B_k . Значення B_k залежить від температури зразка. Для критичної температури $B_k = 0$, з пониженням температури значення B_k зростає, прямуючи до B_{k0} - значення критичного поля для нульової температури. Зразок цієї залежності показаний на рис. 10.4.

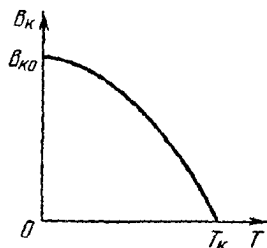


Рисунок 10.4 – Залежність критичного значення магнітної індукції від температури

Якщо підсилювати струм, який протікає через надпровідник, включений в загальний ланцюг, то за деякого значення сили струму I_k надпровідний стан руйнується. Це значення називають **критичним струмом**. Значення I_k залежить від температури. Вид цієї залежності аналогічний залежності B_k від T .

Надпровідність є явищем, в якому квантовомеханічні ефекти виявляються не в мікроскопічних, а в крупних, макроскопічних масштабах. Теорія надпровідності була створена в 1957 р. Дж. Бардіном, Л. Купером і Дж.Шриффером. Ця теорія дуже складна. Суть її полягає в наступному.

Розгадка надпровідності полягає в тому, що електрони в металі, окрім кулонівського відштовхування, випробовують особливий вид взаємного тяжіння, яке в надпровідному стані переважає над відштовхуванням. В результаті електрони провідності об'єднуються в так звані **куперівські пари**. Електрони, що входять в таку пару, мають протилежно направлені спіни. Тому спін пари дорівнює нулю, і вона є бозоном. Бозони схильні накопичуватися в основному енергетичному стані, з якого їх порівняно важко перевести в

збуджений стан. Отже, куперівські пари, прийшовши в узгоджений рух, залишаються в цьому стані необмежено довго. Такий узгоджений рух пар і є струм надпровідності.

Пояснимо сказане детальніше. Електрон, що рухається в металі, деформує (поляризує) кристалічну решітку, що складається з позитивних йонів. В результаті цієї деформації електрон виявляється оточеною “хмарою” позитивного заряду, що переміщається по гратці разом з електроном. Електрон і оточуюча його хмара є позитивно зарядженою системою, до якої притягуватиметься інший електрон. Таким чином, кристалічна решітка грає роль проміжного середовища, наявність якого приводить до притягання між електронами.

На квантовомеханічній мові притягання між електронами пояснюється як результат обміну між електронами квантами збудження гратки -фононами. Електрон, що рухається в металі, порушує режим коливань гратки - збуджує фонони. Енергія збудження передається іншому електрону, який поглинає фонон. В результаті такого обміну фононами виникає додаткова взаємодія між електронами, яке має характер притягання. За низьких температур це притягання у речовин, що є надпровідниками, перевищує кулонівське відштовхування електронів.

Взаємодія, зумовлена обміном фононами, найсильніше виявляється у електронів, що володіють протилежними імпульсами і спінами. В результаті два такі електрони об'єднуються в куперівську пару. Цю пару не слід уявляти собі як два злиплі електрони. Навпаки, відстань між електронами пари вельми велика, воно складає приблизно 10^{-4} см, тобто на чотири порядки перевищує міжатомні відстані в кристалі. Приблизно 10^6 куперівських пар помітно перекриваються, тобто займають загальний об'єм.

У куперівські пари об'єднуються не всі електрони провідності. При температурі T , відмінній від абсолютного нуля, є деяка вірогідність того, що пара буде зруйнована. Тому завжди разом з парами є “нормальні” електрони, рухомі по кристалу звичайним способом. Чим ближче T до T_k , тим частка нормальних електронів стає більшою, звертаючись в 1 для $T = T_k$. Отже, для температур вище T_k надпровідний стан неможливий.

Утворення куперівських пар приводить до перебудови енергетичного спектру металу. Для збудження електронної системи, що знаходиться в надпровідному стані, треба зруйнувати хоч би одну пару, на що потрібна енергія, рівна енергії зв'язку $E_{зв}$ електронів в

парі. Ця енергія є мінімальною кількістю енергії, яку може сприйняти система електронів надпровідника. Отже, в енергетичному спектрі електронів, що знаходяться в надпровідному стані, є щілина шириною $E_{зв}$, розташована у області рівня Фермі. Значення енергії, що належать цій щілині, заборонені. Існування такої своєрідної «забороненої зони» було доведено експериментально.

Отже, збуджений стан електронної системи, що знаходиться в надпровідному стані, відокремлено від основного стану енергетичною щілиною шириною $E_{зв}$. Тому квантові переходи всередині цієї системи не завжди будуть можливими. Для малих швидкостей свого руху (що відповідають силі струму, меншій I_k) електронна система не збуджуватиметься, а це і означає рух без тертя, тобто без електричного опору.

Ширина енергетичної щілини $E_{зв}$ із зростанням температури зменшується і звертається в нуль для критичного значення температури T_k . Відповідно всі куперівські пари руйнуються, і речовина переходить в нормальний (не надпровідний) стан.

З теорії надпровідності виходить, що магнітний потік Φ , пов'язаний з надпровідним кільцем (або циліндром), по якому циркулює струм, повинен бути цілим кратним величини $2\pi\hbar/q$, де q - заряд носія струму:

$$\Phi = n \frac{2\pi\hbar}{q},$$

Величина

$$\Phi_0 = \frac{2\pi\hbar}{q} \quad (10.36)$$

є квантом магнітного потоку.

Квантування магнітного потоку було експериментально виявлено в 1961 р. Дівером і Фейрбенком і незалежно від них Доллом і Небауером. У дослідях Дівера і Фейрбенка зразком служив поясок олова, нанесений на мідний дріт діаметром біля 10^{-3} см. Дріт відігравав роль каркаса і в надпровідний стан не переходив. Виміряні значення магнітного потоку в цих дослідях, як і в дослідях Долла і Небауера, виявилися цілими кратними величини (10.36), в якій в якості заряду треба узяти подвоєний заряд електрона ($q = -2e$).

Розрізняють *надпровідники першого й другого роду*.

Надпровідниками *першого роду* є чисті метали, усього їх налічується більше 20. Серед них немає металів, які при кімнатній температурі є гарними провідниками (срібло, мідь, золото), а, навпаки, надпровідниками є метали, що володіють порівняно

поганою провідністю при кімнатній температурі (ртуть, свинець, титан й ін.).

Надпровідниками *другого роду* є хімічні сполуки й сплави, причому не обов'язково це повинні бути сполуки або сплави металів, які у чистому виді є надпровідниками першого роду. Наприклад, сполуки MoN, WC, CuS є надпровідниками другого роду, хоча Mo, W, Cu й тим більше N, C і S не є надпровідниками. Число надпровідників другого роду становить кілька сотень і продовжує збільшуватися. Перехід речовини в надпровідний стан відбувається в дуже вузькому температурному інтервалі (соті частки градуса) і тому вважають, що перехід здійснюється за певної температури T_k .

Зовнішнє магнітне поле зовсім не проникає усередину надпровідника першого роду. Він є ідеальним діамagnetиком. Але якщо напруженість зовнішнього магнітного поля досягне деякої величини H_k , яка називається критичною напруженістю, то надпровідник стрибком перейде в нормальний стан і поле проникне у весь його об'єм. У надпровідник другого роду магнітне поле починає проникати поступово у вигляді «струменів», як тільки напруженість його стане більше *нижньої критичної напруженості*. Ці «струмені» при збільшенні напруженості зовнішнього магнітного поля зближаються, середнє значення напруженості збільшується й надпровідник поступово переходить у нормальний стан. Величина напруженості магнітного поля, за якої надпровідник другого роду повністю переходить у нормальний стан, називається *верхньою критичною напруженістю*. При цьому надпровідник зберігає нульовий опір аж до верхньої критичної напруженості. Критична напруженість для надпровідників першого роду становить величину порядку 10^5 А/м (кілька тисяч ерстед), для надпровідників другого роду верхня критична напруженість досягає величини порядку 10^7 А/м (сотні тисяч ерстед).

У надпровідниках електричний струм тече в тонкому ($\approx 10^{-5}$ см) поверхневому шарі, але, незважаючи на це, припустима (критична) щільність струму в них досягає величини 10^4 А/мм², тобто на кілька порядків вище, ніж у нормальному стані. Величина припустимої щільності струму обмежена тим, що струм може зруйнувати надпровідний стан, якщо сила його перевищить деяке критичне для даного надпровідника значення I_k . Якщо струм у надпровіднику першого роду перевищить критичний, то опір його стає кінцевим, і струм починає йти по всьому перетині провідника. У надпровідники

другого роду струм проникає поступово, як тільки сила його стане більше нижнього критичного значення, але опір надпровідника залишається нульовим доти, поки струм не перевищить верхнього критичного значення. Величина критичного струму в надпровідниках першого роду пропорційна величині критичної напруженості H_k , а в надпровідниках другого роду ця залежність не виконується.

Поділ речовин за їх надпровідними властивостями не є абсолютним. Будь-який надпровідник першого роду можна перетворити в надпровідник другого роду, якщо створити в ньому достатню концентрацію дефектів кристалічної решітки. Наприклад, у чистого олова $T_k = 3,7$ К, а якщо викликати в олові різко неоднорідну механічну деформацію, то критична температура зростає до 9 К, а величина критичної напруженості збільшується в 70 разів. Введення в чистий метал сторонніх атомів, порожніх вузлів, атомів у міжвузлях й інших дефектів з концентрацією в кілька відсотків теж перетворює надпровідник першого роду в надпровідник другого роду.

Критична температура надпровідника T_k залежить від ізотопної його сполуки: при зміні ізотопної сполуки надпровідника його критична температура змінюється обернено пропорційно кореню квадратному із середнього масового числа. Але також змінюється залежно від ізотопної сполуки й температура Дебая Θ , тому між температурами T_k й Θ для надпровідників різної ізотопної сполуки існує зв'язок

$$\frac{T_k}{\Theta} = \text{const}, \quad (10.37)$$

який прямо говорить про те, що надпровідність пов'язана із взаємодією надпровідних електронів з коливаннями кристалічної решітки.

Теплопровідність речовини, яка переходить в надпровідний стан, помітно зменшується. Це можна пояснити тим, що електрони провідності при цьому переходять в особливий стан, у якому вони перестають брати участь у теплопровідності.

У надпровідниках першого роду для всіх надпровідних електронів ширина енергетичної щілини однакова й тому вони або всі перебувають у надпровідному стані (зв'язані в пари), або всі одночасно переходять у нормальні стани. У надпровідниках другого роду може існувати кілька груп надпровідних електронів. Ширина енергетичної щілини в цих груп може лежати в інтервалі від нуля до деякої максимальної для даного надпровідника величини.

Руйнування надпровідності (перехід окремих груп електронів у нормальний стан) у надпровіднику другого роду відбувається поступово, однак нульовий опір він зберігає доти, поки в ньому існує хоча б одна група надпровідних електронів.

На границі двох надпровідників, розділених тонкою діелектричною плівкою (наприклад, окисною) спостерігається цікаве явище. Якщо товщина діелектричної плівки становить кілька міжатомних відстаней, то електронні пари проникають через неї завдяки тунельному ефекту й плівка виявляється надпровідною. Але критичний струм у плівці дуже малий і надпровідність у ній можна зруйнувати, пропускаючи через надпровідники струм, більший критичного для діелектричної плівки, але менший критичного для металевих надпровідників. У діелектрику при проходженні електричного струму по колу виникає різниця потенціалів. При цьому струм через контакт стає змінним і супроводжується електромагнітним випромінюванням, частоту ν якого можна знайти за допомогою формули:

$$h\nu = 2q_e U \quad (10.38)$$

де U — різниця потенціалів у діелектрику. Пояснюється це явище тим, що електронні пари проходять через тонкий шар діелектрика, не розпадаючись. В електричному полі, що існує в діелектрику, пара здобуває енергію $2qe$, а входячи знову в надпровідник, вона випромінює цю енергію у вигляді фотона електромагнітного випромінювання з енергією $h\nu$. Це явище може бути використане для генерації електромагнітних коливань дуже високої частоти (для $U = 0,1$ мВ $\nu \approx 5 \cdot 10^{10}$ Гц).

У теорії надпровідності було зазначено, що критична температура для відомих у цей час речовин не може бути вище 20 К. Однак розглянутий раніше механізм утворення надпровідних електронних пар дає можливість припускати, що більше високі критичні температури можуть бути отримані в штучно створених речовинах із заданою структурою.

Незважаючи на дуже низькі температури, за яких існують надпровідники, вони усе ширше застосовуються на практиці. Укажемо на деякі приклади їхнього застосування.

Порушення надпровідності матеріалу зовнішнім магнітним полем ($H > H_c$) використовується в конструкції приладу, що називається **кріотроном**. Працюючи за температури трохи нижче критичної, олов'яна плівка залишається надпровідною доти, поки магнітне поле,

створюване струмом, пропущеним через свинцеву плівку, не перевищить критичного для олов'яної плівки значення. Постійна часу такого кріотрона – $5 \cdot 10^{-9}$ секунди. Кріотрон мініатюрний і виготовляється штампованим методом.

Використовуються надпровідники й для виготовлення надчутливих вимірювальних приладів. Якщо надпровідну плівку охолодити тільки до критичної температури, то досить потужності порядку 10^{-12} Вт, щоб перевести її в нормальний стан. Різкий стрибок опору при цьому легко зареєструвати.

Найбільш широке застосування надпровідники одержать, мабуть, там, де потрібні дуже сильні магнітні поля. Це насамперед МГД-генератори й МГД-двигуни, у яких витрачається дуже багато енергії для створення сильних магнітних полів. Сильні магнітні поля можуть бути використані й для захисту космічного корабля від йонізуючого випромінювання й для гальмування його при вході в щільні шари атмосфери. Гальмування виникає в результаті взаємодії магнітного поля, що рухається разом з кораблем, з іонізованим газом, що виникає в результаті тертя обшивки корабля об повітря.

Надпровідні соленоїди можуть створювати дуже сильні поля, які дозволять у значній мірі зменшити габарити й споживання енергії в синхрофазотронах й інших прискорювачах елементарних часток. Те ж можна сказати й по поводу магнітних посудин для зберігання плазми. Надпровідний соленоїд можна використати як нагромаджувач енергії для одержання дуже потужних енергетичних імпульсів. Магнітне поле з напруженістю $H = 10^7$ А/м має об'ємну щільність енергії $62,5$ МДж/м³, у той час як у батареях конденсаторів можна нагромаджувати енергію з об'ємною щільністю $0,3$ МДж/м³.

Контрольні запитання

1. На яких фундаментальних положеннях ґрунтується теорія провідності металів, яка створена П.Друде і Г.Лоренцом ?
2. Як у майже всіх звичайних металів змінюється електропровідність в широкому інтервалі температур?
3. Яка причина виникнення термоелектрорушійної сили ?
4. В напівпровідниках чи в металах термоелектричні властивості мають проявлятися в більшій мірі?
6. В чому полягає відмінність теорії провідності металів Зоммерфельда і Друде?
7. Яку інформацію про кристал несе холлівська стала?

8. В чому полягає суть ефекту магнітоопору?
9. Як утворюються куперовські пари?
10. Які фактори можуть руйнувати надпровідний стан?

Тести для контролю засвоєння матеріалу

1. Найпереконаливішими дослідками, які підтверджують електронний характер провідності металів, є...

А. експериментальне дослідження температурної залежності провідності; **Б.** досліди з визначення знака заряду та інертності заряджених частинок, що створюють струм; **В.** дослідження магнітоопору; **Г.** вимірювання холлівської сталої; **Д.** Серед відповідей А-Г немає правильної.

2. Питомий електроопір є структурно чутлива величина. Від яких параметрів він залежить?

А. від форми і розмірів провідника; **Б.** від зовнішнього тиску та наявності поблизу даного провідника інших провідників; **В.** від температури, домішок, форми та розмірів зерна і ступеня досконалості кристалічної решітки речовини; **Г.** серед вищенаведених немає правильної відповіді.

3. Що таке ефект Холла?

А. явище виникнення в твердих провідниках із струмом, поміщених в магнітне поле, електричного поля в напрямі, паралельному до напрямку струму й магнітної індукції; **Б.** явище виникнення в твердих провідниках із струмом, поміщених в магнітне поле, електричного поля в напрямі, перпендикулярному до напрямку струму й магнітної індукції; **В.** явище виникнення в твердих провідниках із струмом, поміщених в електричне поле, магнітного поля, напрямленого паралельно до напрямку струму й електричної напруженості; **Г.** явище виникнення в твердих провідниках із струмом, поміщених в електричне поле, магнітного поля, напрямленого перпендикулярно до напрямку струму й електричної напруженості.

4. Явище надпровідності виникає в процесі...

А. нагрівання напівпровідників до дуже високих температур; **Б.** охолодження провідників до дуже низьких температур; **В.** досягання речовиною температури 0°C ; **Г.** досягання речовиною температури 0 K .

5. Ефект Купера полягає в:

А. пришвидшенні руху електронів провідності під дією магнітного поля; Б. об'єднанні електронів провідності в металах у пари в результаті обмінної взаємодії; В. утворенні взаємозв'язаної пари електрон-дірка в напівпровідниках; Г. виникненні механічних напруг в металах в результаті гамма-опромінення.

6. Термoeлектронна емісія – це:

А. вибивання електронів з катода позитивними йонами; Б. випускання катодом електронів під дією світла; В. випускання електронів поверхнею розжарених тіл; Г. втрата електронів атомами внаслідок їх зіткнення з іншими частинками.

7. Температурний коефіцієнт опору провідника – це:

А. зміна питомого опору провідника, поділена на зміну його температури; Б. величина, яка показує швидкість зростання опору провідника з температурою; В. зміна питомого опору провідника внаслідок зміни його температури на 1К; Г. відносна зміна питомого опору провідника внаслідок зміни його температури на 1К.

8. Які частинки є носіями електричного струму в металах?

А. позитивні і негативні йони; Б. вільні електрони і позитивні йони; В. вільні електрони; Г. негативні йони.

9. Вкажіть правильне твердження:

А. кількість теплоти, що виділяється в провіднику внаслідок проходження струму в ньому, прямо пропорційна прикладеній напрузі, силі струму і часу проходження струму через провідник; Б. кількість теплоти, що виділяється в провіднику внаслідок проходження струму в ньому, прямо пропорційна квадрату сили струму, прикладеній напрузі і часу проходження струму через провідник; В. кількість теплоти, що виділяється в провіднику внаслідок проходження струму в ньому, прямо пропорційна прикладеній напрузі, обернено пропорційна опору провідника і часу проходження струму через провідник; Г. для послідовного з'єднання провідників кількість теплоти, що виділяється в них, обернено пропорційна до опорів цих провідників.

10. Питома електропровідність металів:

А. більша ніж в діелектриків; Б. менша ніж в діелектриків; В. менша ніж в напівпровідників; Г. правильна відповідь відсутня

11. Надпровідниками є:

А. свинець і ртуть; Б. напівпровідники охолоджені до 4.2 К; В. більшість металів за досить низьких температур; Г. речовини з правильною кристалічною ґраткою; Д. лужні метали.

12. Ефект Мейсснера – це:

А. для надпровідного стану характерним є те, що магнітне поле не проникає в товщу надпровідника; Б. для надпровідного стану характерним є те, що магнітне поле проникає в товщу надпровідника; В. для надпровідного стану характерним є те, що електричне поле не проникає в товщу надпровідника; Г. правильна відповідь відсутня.

13. Достатньо сильне зовнішнє магнітне поле руйнує надпровідний стан. Значення магнітної індукції, за якої це відбувається, називається:

А. точкою Кюрі; Б. критичним значенням поля; В. коерцитивною силою; Г. точкою біфуркації.

14. Яке значення називають критичним струмом для надпровідника?

А. якщо підсилювати струм, який протікає через надпровідник, то надпровідний стан руйнується для деякого значення сили струму I_k ; Б. якщо підсилювати струм, який протікає через надпровідник, включений в загальний ланцюг, то для будь-якого значення сили струму надпровідний стан не руйнується; В. якщо підсилювати струм, який протікає через надпровідник, включений в загальний ланцюг, то для значення сили струму I_k надпровідний стан руйнується; Г. правильна відповідь відсутня.

15. В результаті чого електрони провідності об'єднуються в так звані куперівські пари?

А. електрони в металі, окрім кулонівського відштовхування, зазнають особливого виду взаємного притягання (обмінна), яке в надпровідному стані переважає над відштовхуванням;

Б. електрони в металі притягаються один до одного;

В. електрони в металі притягаються один до одного, причому на них діє сила взаємного тяжіння;

Г. правильна відповідь відсутня.

Розділ 11 Експериментальні методи вивчення ТТ

11.1 Методи вивчення хімічного зв'язку

Сьогодні не існує якогось методу, за допомогою якого можна було б кількісно або хоча б якісно вивчати основні особливості хімічного зв'язку твердих тіл. Є досить багато різних фізичних, фізико-хімічних методів дослідження твердих тіл, за допомогою яких можна дістати певні характеристики якогось одного типу хімічного зв'язку.

Найбільш загальне уявлення про хімічний зв'язок у твердих тілах дає вивчення просторового розподілу електронної густини в твердому тілі. Електронні густини спарованих електронів можна вивчити безпосередньо *методом фотоелектронної спектроскопії*, тобто вимірюванням кінетичної енергії фотоелектронів. Установка для таких вимірювань відносно проста. Джерело фотонів генерує випромінювання, що має широкий суцільний спектр, а за допомогою монохроматора можна виділити потрібну вузьку смугу. Високочутливим детектором фотонів вимірюють енергію електронів.

Є й інший метод вимірювання, в якому використовується одна вузька смуга падаючого випромінювання з енергією більшою, ніж енергія йонізації речовини, яку належить виміряти. Для цього використовуються резонансні лінії вимірювання гелієвого, неонових чи аргонного джерел. Для вимірювання високих потенціалів йонізації можна використовувати рентгенівське випромінювання – *метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії*.

Внаслідок дії фотонів високої енергії виникають електрони, їх аналізують за допомогою високочутливих фотоелектронних аналізаторів. Точність енергетичних вимірювань становить $\pm 0,02$ еВ.

У деяких випадках електронну густину можна вимірювати *методом гамма-спектроскопії*. Деякі дані про розподіл зарядів можна добути із ядерного магнітного резонансу (ЯМР) високої роздільної здатності.

11.2 Методи вивчення структури кристалів

Основні дані про симетрію кристалів можна одержати на підставі багатьох різноманітних фактів. До їхнього числа відносяться і виміри зовнішніх граней кристалів, що спостерігаються візуально, і дослідження об'ємних фізичних властивостей (наприклад, електричного опору і пружних констант). Однак ці способи

визначення симетрії не дозволяють точно установити положення атомів у кристалічній ґратці і виміряти відстані між ними. Тут справа зовсім не в експериментальних помилках чи у невмінні кристалографів точно розшифрувати дослідні дані. Атоми в кристалах розташовані настільки близько один від одного, що їх не можна знайти за допомогою звичайних грубих спостережень. Видиме світло з довжиною хвилі порядку 500 нм не дозволяє визначити розташування атомів. Тобто для вивчення структури кристалів випромінювання повинно мати малу довжину хвилі, порівнянну з міжатомними відстанями. Оскільки відстані між атомами складають усього декілька ангстрем, тобто $\sim 10^{-10}$ м, то для цієї мети підходять рентгенівські промені.

Використання рентгенівських променів для визначення структур порівняно просте в теоретичному відношенні, хоча деталі цього методу досить складні. Незавжди зрозуміти, як взаємодіє з атомом електромагнітна хвиля рентгенівського випромінювання. В однорідному електричному полі на нейтральний атом не діють ніякі результуючі сили, хоча окремі заряджені частки атома і випробують дію сил. На позитивно заряджені ядра діє сила в напрямку поля. Негативно заряджені електрони зрушуються в протилежному напрямку. У результаті орбіти електронів здобувають деякий ексцентриситет. Атом у такому стані стає *поляризованим*. У постійному полі поляризація незмінна. Однак у перемінному полі поляризація змінюється через півперіод. У цих умовах атом поводить себе як електричний осцилятор, що має таку ж частоту, як і хвиля. При визначених частотах може відбутися особливе явище: повне поглинання рентгенівського випромінювання. При цьому електрон переходить на більш високий енергетичний рівень. Атом у такому стані називається *збудженим*. Однак, за винятком цих критичних частот, а також явищ, що викликають повну йонізацію, величина орбітального ексцентриситету невелика.

Атом розсіює електромагнітне випромінювання завдяки зазначеному вище індукованому коливальному руху зарядів. Коли заряди коливаються один відносно одного, вони випромінюють електромагнітну хвилю з такою ж частотою, з якою відбуваються коливання самих зарядів. Випромінювана хвиля має сферичний фронт, у центрі якого знаходиться осцилюючий диполь. Таким чином, енергія розсіюється в усіх напрямках. Весь процес поглинання енергії падаючого випромінювання і віддачі цієї енергії під час випромінювання

сферичної хвилі тієї ж довжини називається *розсіюванням* падаючих променів. Реальні кристали тривимірні і не мають гіпотетичного лінійного порядку. Принциповим наслідком появи двох додаткових координат є виникнення нових геометричних вимог, що обумовлюють можливість дифракції даної падаючої хвилі. У підсумку ці додаткові вимоги накладають дуже жорсткі обмеження на падаючу хвилю. Дифракція стає можливою лише в тих випадках, коли напрямок променя, що падає на кристал, збігається з твірною конуса, строго орієнтованого певним чином щодо системи атомних площин кристала. Отже, геометричні умови дифракції від тривимірного розташування атомів є більш жорсткими, ніж у випадку одномірного ланцюга, від якої може дифрагувати будь-яка хвиля, якщо тільки її довжина менша d . Загальні умови дифракції в реальних ґратках сформулював Брегг.

Для вивчення атомної будови кристалів використовують дифракцію та розсіяння рентгенівського випромінювання, електронів і нейтронів. Розвиток структурного аналізу почався від появи праці М. Лауе (1912 р.). Лауе показав, що коли пучок рентгенівського випромінювання проходить через кристал, то відбувається дифракція, причому розподіл дифракційних максимумів точно відповідає симетрії кристала. Це зумовлено тим, що звичайний тривимірний кристал з періодичною структурою являє собою дифракційну решітку для рентгенівського випромінювання, оскільки його довжина хвиль порівнянна з міжатомною відстанню в кристалах.

На основі експериментальних результатів за дифракційною картиною можна зробити висновок про геометрію решітки, а за інтенсивністю дифракції — про розподіл атомів у комірці. Інтенсивність дифракційних максимумів вимірюється за ступенем почорніння фотопластинки або за допомогою електронних методів. Можна її виміряти і за допомогою автоматичних дифрактометрів. За відносною інтенсивністю дифракційних максимумів проявляється розподіл електронної густини, тобто ймовірність знаходження електронів в тій чи іншій точці решітки.

Зазначимо ще, що за інтенсивністю розсіяння рентгенівського випромінювання в кристалі визначають швидкості поширення пружних хвиль, і пружні модулі, спектр пружних коливань. Останнім часом методи структурного аналізу широко використовуються для дослідження структури реальних кристалів. Методи дослідження, які використовуються в рентгеноструктурному аналізі, розглянуті в розділі 4.

Для дослідження структури тонких плівок (на пропускання) і поверхневих дефектів (на відбивання) використовується *дифракція електронів*. Можна також контролювати процес зростання кристалів, структуру тонких плівок, вплив на структуру поверхні і, нарешті, природу процесів полірування і травлення поверхні кристалів.

Енергію, яку повинен мати електрон, щоб дифракційні ефекти мали місце, знаходять із співвідношення де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (11.1)$$

де m і v – маса і швидкість частинки.

Для того щоб довжина хвилі була порядку атомних відстаней у кристалах, різниця потенціалів V має бути близько 150 В:

$$\lambda = 12.25\sqrt{V}.$$

Тут λ виражається в нанометрах, а V – у вольтах.

До установки для вивчення дифракції електронів входять: вакуумна камера, електронна пушка, держак зразка (плівок) і фотопластинка або флюоресціюючий екран для реєстрації картини дифракції.

Для дослідження структури кристалів використовується також *дифракція нейтронів*. Нейтрони розсіюються в основному ядрами і незначно електронами, за винятком тих випадків, коли електрони неспарені і створюють навколо атомів магнітне поле, оскільки нейтрон має магнітний момент і розсіюється магнітним полем неспарених електронів. Це дає змогу визначити ймовірність розподілу неспарених електронів у кристалах, а також напрям магнітних дипольних моментів відносно осей кристала.

Метод дифракції нейтронів виявився дуже корисним при визначенні локалізації окремих атомів (наприклад, атомів водню) у молекулах і є більш точним, ніж рентгенівський метод.

Таким чином, дифракційні методи – це сьогодні основні експериментальні методи дослідження структури твердих тіл.

11.3 Дослідження механічних властивостей

Вивчення механічних властивостей твердих тіл поділяється на визначення механічних характеристик під час пружних і не пружних деформацій.

Для вимірювання пружних сталей (констант) кристалів застосовується *метод вивчення поширення ультразвукових імпульсів*. У цьому методі ультразвуковий імпульс від перетворювача

(пластинки із монокристала кварцу, що вирізані певним способом) проходить через досліджуваний кристал, доходить до задньої грані, відбивається і знову повертається до перетворювача. За допомогою стандартної електронної методики вимірюється час між випусканням імпульсу і його детектуванням після повернення. Розділивши загальний шлях, який проходить імпульс, на час проходження, визначають швидкість поширення ультразвукового імпульсу. В експериментальних умовах, як правило, використовуються мікрохвильові частоти. Лінійні розміри зразків беруть порядку кількох сантиметрів.

Вимірявши швидкості поширення хвиль в основних кристалографічних напрямках, можна визначити сталі пружної жорсткості кристала.

В межах виконання закону Гука густина пружної енергії квадратична відносно компонентів деформації. За його межами появляються добутки деформацій більш високого порядку, оскільки проявляються нелінійні ефекти, які описують, наприклад, взаємодію фононів з термічним розширенням. Сталі третього порядку можна визначити, вимірявши швидкості звукових хвиль з малими амплітудами при статичному напруженні.

Експерименти по деформаціях ґрунтуються на розтягу, якому піддаються монокристали циліндричної форми, що мають круглий або прямокутний поперечний переріз. Пластичний розтяг відбувається як статично, так і динамічно, коли постійною є швидкість зсуву. Деформація здійснюється в спеціальних машинах, де зразок закріплюють спеціальними утримувачами. До одного кінця прикладається відповідна деформуюча сила, а на другому вимірюється навантаження (наприклад, тензодатчиками).

Розтяг кристала визначають вимірюванням його видовження. Зв'язок між силою і видовженням (розтягом) дає криву зміцнення.

За методами стиску чи розтягу досліджують тверді тіла на міцність.

Якщо до кінців зразка прикладати рівні і протилежно напрямлені крутильні моменти в площинах, перпендикулярних до поздовжньої осі, можна вимірювати кручення твердих тіл. Кручення є реверсійним типом випробувань залежно від розтягу чи стиснення, тоді як напруги руйнування твердих тіл для розтягу і стиснення нерівнозначні.

Механічні властивості твердих тіл можна досліджувати випробуванням на прогин. Цей метод дає змогу досягати досить значних пружних деформацій.

Серед методів вивчення механічних властивостей крихких твердих тіл особлива роль належить методам випробування на мікровдавлювання, тобто методам випробування на мікротвердість.

Мікротвердість — це фізико-хімічна характеристика твердого тіла, яка дає інформацію, наприклад, про характер і міцність хімічного зв'язку, його напрямленість у просторі. Є зв'язок між мікротвердістю і пружними модулями твердих тіл, оскільки мікротвердість визначається пружними і пластичними властивостями твердих тіл. Методика визначення мікротвердості твердих тіл відносно проста і доступна для звичайних експериментальних умов.

11.4 Дослідження теплових властивостей

До основних теплових властивостей твердих тіл належать: коливання решітки, теплоємність і теплопровідність.

Одним із експериментальних методів вивчення фононного спектра твердих тіл є *метод непружного розсіювання рентгенівського випромінювання* на фононах. Коли рентгенівське випромінювання непружно розсіюється, взаємодіючи з кристалами, то в результаті виникають або поглинаються фонони. На основі закону збереження хвильового вектора можна експериментально виміряти хвильовий вектор фонона. Проте експериментально важко безпосередньо визначити дуже незначні зміни частоти рентгенівського випромінювання, зумовленого його розсіюванням. Тому перспективнішим є вивчення розсіювання нейтронів, оскільки можна безпосередньо вимірювати зміну їхньої енергії, а отже, і частоти. Нейтрони взаємодіють з кристалічною решіткою в основному внаслідок взаємодії з ядрами атомів. Отже, *вивчення розсіювання нейтронів кристалічною решіткою* дає інформацію про фононний спектр твердих тіл. Нейтронне розсіювання не можна використовувати тоді, коли поглинання нейтронів ядрами атомів кристала велике.

Певну інформацію про фонони в твердих тілах можна також добути із вивчення розсіювання світла.

Оскільки теплоємність речовини

$$C(T) \approx \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}, \quad (11.2)$$

то вимірюючи підвищення температури зразка при підведенні до нього відомої кількості теплоти, можна безпосередньо визначити

теплоємність. На цьому співвідношенні ґрунтуються *калориметричні методи* вимірювання теплоємності. Калориметр, який містить досліджувану речовину, ізольований від навколишнього середовища високим вакуумом. Вимірюваною величиною є приріст температури ΔT , зумовлений підведенням відомої кількості теплоти ΔQ . Безпосередньо вимірюється теплоємність всього калориметра в цілому, а для визначення теплоємності зразка потрібно окремо виміряти теплоємність кожної частини калориметра.

Розроблено досить різноманітні конструкції калориметрів, за допомогою яких можна вимірювати теплоємності різних твердих тіл у широких межах температур.

Методи вимірювання теплопровідності твердих тіл поділяються на *статичні* і *динамічні*. У першому випадку вимірювання проводиться після встановлення рівноваги. Це має істотне значення для досягнення високого ступеня точності, проте встановлення рівноваги, особливо для поганих провідників теплоти, може бути дуже тривалим процесом. Процедура вимірювання при цьому також дуже тривала. При використанні динамічного методу, в якому потоки теплоти вимірюються залежно від температури, можна значно швидше і докладніше провести вимірювання в широкому інтервалі температур. Проте динамічні методи мають меншу точність вимірювання.

Крім цього, розроблено абсолютні та *порівняльні методи* вимірювання. В абсолютному методі безпосередньо вимірюється теплота, що проходить через зразок. Як правило, теплота передається зразку через один його кінець. В порівняльному методі та сама кількість теплоти проходить через досліджуваний зразок і зразок з відомою теплопровідністю, розташований послідовно з досліджуваним зразком. Потік теплоти обчислюється за градієнтом температури на еталонному зразку. При цьому теплопровідності еталонного і досліджуваного матеріалів мають бути величинами однакового порядку. Експериментальні установки розробляються в залежності від значення теплопровідності конкретних твердих тіл.

11.5 Дослідження магнітних властивостей

Основною фізичною характеристикою магнітних властивостей твердих тіл є магнітна сприйнятливість χ , яка характеризує ступінь намагніченості речовини в зовнішньому магнітному полі.

Одним із широко використовуваних методів дослідження властивостей магнітних матеріалів є застосування датчиків Холла. По-перше, вони застосовуються в магнітометрах – приладах, що вимірюють напруженість магнітного поля. Так як холлівська різниця потенціалів є пропорційна напруженості магнітного поля H :

$$E = RH/d, \quad (11.3)$$

То, вимірюючи ε , тим самим знаходимо значення H . Магнітометр складається із датчика Холла і вимірювального потенціометра. Датчик Холла – це невелика за величиною напівпровідникова пластинка прямокутної форми з припаяними до неї чотирма дрітними електродами, із яких два струмових, а два – холлівські. Існують також, крім кристалічних, плівкові датчики.

Невелика інерційність таких датчиків дозволяє вимірювати як постійні, так і змінні магнітні поля до частот 10^{12} Гц, в широкому інтервалі значень напруженості (від 10^{-3} до 10^8 А/м).

Необхідно зауважити, що діапазон застосування датчиків Холла надзвичайно широкий. Вони використовуються для: створення дуже точних амперметрів; створення різноманітних типів захисних реле; вимірювання тисків; вимірювання кутів; сумування (накладання) електричних і магнітних величин; вимірювання різниці фаз (фазометр); вимірювання градієнта магнітного поля; записування звуку; автоматичного знаходження сторін світу (компас) і багато іншого.

Методи вимірювання магнітної сприйнятливості слабо-магнітних речовин можна поділити на дві групи. *Методи першої групи* ґрунтуються на вимірюванні механічної сили, яка діє на зразок, якщо його помістити в неоднорідне магнітне поле, а *другої групи* – на визначенні коефіцієнта взаємо-або самоіндукції контуру, коли в нього вводять досліджуваний зразок.

Методи вимірювання χ другої групи поки що не дістали належного поширення, хоча вони є дуже перспективними для вивчення впливу тиску на магнітні властивості речовини.

На тіло, з магнітним моментом M , поміщене в неоднорідне магнітне поле, діє сила, складова якої вздовж горизонтальної осі 2, перпендикулярної до прямої, проведеної через центри полюсних наконечників,

$$f_z = M \frac{dH}{dz} = m\chi H \frac{dH}{dz} = V\chi_{\text{об}} H \frac{dH}{dz} \quad (11.4)$$

де χ і χ_0 — відповідно питома і об'ємна магнітна сприйнятливості тіла; m і V — його маса і об'єм; $\frac{dH}{dz}$ — градієнт напруженості магнітного поля в напрямі осі z . Вимірявши механічну силу f_z і знаючи $H \frac{dH}{dz}$, можна обчислити магнітну сприйнятливості досліджуваного зразка. Для вимірювання сили f_z Фарадей застосовував крутильні терези. Нині є багато різновидів цього методу. Слід зазначити, що установки такого типу високочутливі, для них характерна простота будови. Трудностей, пов'язаних із знаходженням величини $H \frac{dH}{dz}$ — можна уникнути, застосовуючи відносні вимірювання. У цьому разі для градування установки використовують речовину з відомою магнітною сприйнятливості, для якої, згідно з (11.4),

$$(f_z)_0 = m_0 \chi_0 H \frac{dH}{dz}. \quad (11.5)$$

З формули (11.4) і останнього співвідношення знайдемо

$$\chi = \chi_0 \frac{m_0}{m} \frac{f_z}{(f_z)_0}. \quad (11.6)$$

Де χ і χ_0 — відповідно питома сприйнятливості речовини і еталона, m і m_0 — їхні маси.

Силу f_z визначають компенсаційним методом.

Для вивчення магнітних властивостей твердих тіл широко використовуються *резонансні методи*. Найпоширеніший метод — це метод електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Частоти, для яких спостерігається електронний парамагнітний резонанс, порядку 10^9 Гц. Вимірювання резонансних властивостей твердих тіл проводять, вміщуючи, зразок у хвилевод або в резонансну порожнину. Резонатор з'єднують із стабільним високочастотним генератором і за допомогою детектора вимірюють енергію високочастотного поля, поглинуту кристалом. Значення напруженості зовнішнього магнітного поля підбирають з умови резонансу. Сучасна промисловість випускає стандартні установки ЕПР.

Вивчаючи ядерний магнітний резонанс (ЯМР), в твердих тілах також вимірюють поглинуту енергію. Схему, що ілюструє ідею вимірювання ЯМР, наведено на рис. 11.1. Зразок 2 вміщують у зовнішнє магнітне поле H_0 1; змінне високочастотне поле створюється спеціальною котушкою 3. Важливо, щоб поле H_x 4 було

точно перпендикулярне до H_z . Сама схема вимірювання досить складна, тому використовують переважно заводські установки.

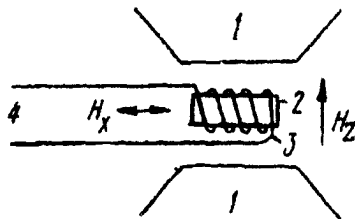


Рисунок 11.1 – Схема вимірювання спектрів ЯМР в твердих тілах

На основі теорії і конструктивних розрахунків Дж.Ціммермана і А.Сілвера були створені магнітметри на НКВІДах (надпровідних квантових інтерференційних датчиках), які володіють надзвичайно високою чутливістю – біля 10^{-14} Тл. НКВІД складається із двох джозефсонівських переходів, з'єднаних паралельно в надпровідній петлі. Нагадаємо, що джозефсонівський перехід складається із двох тонких плівок із надпровідного металу, розділених дуже тонким шаром діелектрика ($\sim 10^{-7}$ см). За таких умов надпровідний струм може протікати через діелектрик за рахунок квантово-механічного тунельного ефекту. Висока чутливість магнітметрів пов'язана з тим, що величина кванту магнітного потоку $\Phi_0 = h/2e = 2.07 \cdot 10^{-15}$ Вб дуже мала, завдяки чому інтерференційна картина може служити тонко „каліброваною” шкалою для вимірювання магнітного потоку. Якщо спочатку наукові розробки були націлені на таку унікальну чутливість НКВІДів, то наступне їх застосування в інтегральних схемах використовувало надзвичайну швидкість цих пристроїв – можливість забезпечувати відклик за час $\sim 10^{-10} - 10^{-11}$ с.

11.6 Дослідження оптичних властивостей

Основними оптичними характеристиками твердих тіл є показник заломлення n і показник поглинання k , а тому вивчення оптичних властивостей твердих тіл зводиться до вивчення n і k : окремо, або $n^2 - k^2$ і $2nk$ в широкому інтервалі довжин хвиль, при різних температурах кристала, а також впливу зовнішніх полів (магнітного, електричного, ультразвуку та інших) на ці величини.

Основні методики визначення n і k поділяють на дві групи: в першій n і k : визначають за спектрами відбивання, а в другій — спектрами пропускання.

Якщо $n^2 \gg k^2$, тобто для області спектра, де показник поглинання малий порівняно з показником заломлення (область прозорості), коефіцієнт відбиття

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2. \quad (11.7)$$

Отже, для даної області спектра визначення n зводиться до вимірювання тільки коефіцієнта відбиття випромінювання при нормальному його падінні на кристал.

В області довжин хвиль із слабким поглинанням n можна знайти, наприклад, вимірявши кут Брюстера, за співвідношенням

$$\operatorname{tg} \varphi_B = n. \quad (11.8)$$

Якщо досліджуваний зразок з речовини, що має показник заломлення n , оточений повітрям ($n_0 = 1$), то прозорість зразка T (коефіцієнт пропускання) без врахування інтерференції має вигляд

$$T = \frac{1-R}{1+R} = \frac{2n}{n^2+1}, \quad (11.9)$$

звідки

$$n = \frac{1+[(1-T)(1+T)]^{1/2}}{1-[(1-T)(1+T)]^{1/2}}. \quad (11.10)$$

Якщо досліджувана речовина має досить хорошу прозорість, то показник заломлення зручно визначити методом призми, тобто зразок роблять у вигляді призми із заломлюючим кутом A . Паралельний пучок світла з довжиною хвилі λ , пройшовши через призму, відхилиться під кутом ψ . Тоді

$$n = \frac{\sin[(A+\psi)/2]}{\sin A/2}. \quad (11.11)$$

Це один з найточніших експериментальних методів визначення n .

У загальному випадку, коли немає інтерференції, коефіцієнти пропускання T для зразка у вигляді пластинки товщиною d записують так:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}}, \quad (11.12)$$

де α — коефіцієнт поглинання.

За формулою (11.12), знаючи K і T , тобто вимірявши відношення інтенсивності світла, що пройшло через пластину, і відбитого, до падаючого ($I_0(T = I_t/I_0$ і $R = I_r/I_0)$) можна визначити α . Але ця формула

потребує громіздких розрахунків. Можна використовувати спеціальні таблиці або монограми для різних значень R .

Часто користуються спрощеною формулою з врахуванням відбивання світла від першої і другої граней кристалічної пластинки:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2}{T}. \quad (11.13)$$

Для визначення α потрібно виміряти окремо T і R .

Отже, експериментальне завдання визначення n і k (або α) в твердих тілах зводиться до вимірювання інтенсивності світла, що пройшло через пластинку товщиною d , а також відбитого і падаючого світла як функції довжини хвилі. Для цього необхідно мати спектральний прилад, який давав би змогу одержувати розподіл інтенсивності світла залежно від довжини хвилі в тому чи іншому діапазоні спектра і фотоелектричну реєстрацію інтенсивності світла. Апаратура для фотоелектричної реєстрації має бути високочутливою, що важливо для досягнення належної точності вимірювань.

Для вимірювання оптичних характеристик тіл застосовують спектрометри як на видиму, так і на інфрачервону ділянку спектру.

Фазово контрастні мікроскопи

Звичайні мікроскопи застосовують для спостереження мікрооб'єктів, які відрізняються від навколишнього середовища прозорістю. Але існують і такі об'єкти, які відрізняються від середовища лише показником заломлення або товщиною. Проходження крізь них світла не супроводиться зміною інтенсивності, внаслідок чого поле спостереження здається однорідним. Такі прозорі об'єкти часто зустрічаються в біології та медицині. Для спостереження їх доводиться вдаватися до методу забарвлення. Але забарвлення може негативно вплинути на живі об'єкти. Тому важливого значення набувають *методи фазового контрасту* в мікроскопії, розроблені Ф.Церніке в 1935 році. Методи фазового контрасту дають можливість зробити видимими неоднорідні за показником заломлення об'єкти.

За наявності фазової неоднорідності (наприклад, прозорої бактерії в прозорому середовищі), яка освітлюється паралельним пучком променів, утворюється дифракція світла, причому кут розходження дифрагованих променів тим більший, чим менший об'єкт.

На практиці, щоб добитись високого розрізнення, об'єкт

освітлюють порожнистим конусом світла. При цьому центральний максимум у фокальній площині мікрооб'єктива має вигляд кільця. У це місце вміщують пластинку з нанесеним на неї кільцем з прозорої речовини, оптична товщина якого становить $\lambda/4$. При цьому потрібно, щоб конденсор і фазова пластинка відповідали одне одному. Дія пластинки зводиться до утворення додаткового фазового зсуву між прямим пучком і пучком дифрагованим.

Метод фазового контрасту – не єдиний метод спостереження прозорих об'єктів. Якщо нульовий дифракційний порядок у фокальній площині закрити непрозорим екраном (*метод темного поля*), то прозорі об'єкти стануть видимими. На практиці доцільно користуватись комбінованими методами.

Голографія

Головне практичне застосування голографії полягає в утворенні об'ємних зображень, істотною перевагою яких є висока якість зображення по всій глибині, чого не дають звичайні оптичні системи.

Голографія містить у собі незвичайну можливість – „бачення” у звукових і радіохвилях. Розв'язання таких завдань полягає в тому, щоб утворювати голограми в звукових або радіохвилях, а розглядати їх у видимому світлі. Така голографія дасть змогу бачити крізь непрозорі для видимої ділянки світлового спектру перепони.

За принципом об'ємної голографії можна створити гідролокацію, радіолокацію і *ультразвукову дефектоскопію*.

Сьогодні *голографічна мікроскопія* базується на утворенні голограм у рентгенівських променях, а відтворення зображення – у видимих. Перевагою голографічних мікроскопів поряд із утворенням об'ємного зображення є ще й те, що вони зберігають фазову інформацію про предмет. Цілком можливо, що голографічні мікроскопи знайдуть застосування для вивчення ракових тканин, а також рухливих, що живуть протягом короткого часу, мікрооб'єктів.

Контрольні запитання:

1. Якими методами можна вивчити електронні густини спарованих електронів?
2. За допомогою чого можна одержати основні дані про симетрію кристалів?
3. Для яких цілей використовується дифракція електронів?

4. Які характеристики кристалів дозволяє визначити метод поширення ультразвукових імпульсів?

5. Коли не можна використовувати нейтронне розсіяння?

6. Як виміряти магнітну сприйнятливість слабо-магнітних речовин?

7. Які додаткові можливості дає використання магнітометрів на НКВІДах (надпровідних квантових інтерференційних датчиках)?

8. На чому базується експериментальне визначення n і k (або α) в твердих тілах?

Тести для контролю засвоєння матеріалу

1. Яке випромінювання з перерахованих нижче має найкоротшу довжину хвилі: 1 – ультрафіолетові промені, 2 – інфрачервоні промені, 3 – видиме світло, 4 – радіохвилі, 5 – рентгенівські промені?

А. 1. **Б.** 2. **В.** 3. **Г.** 4. **Д.** 5.

2. Як змінюється частота світла, яке переходить з вакууму в прозоре середовище з абсолютним показником заломлення 2?

А. Збільшується в 2 рази. **Б.** Залишається незмінною. **В.** Зменшується в 2 рази. **Г.** Зміна залежить від кута падіння. **Д.** Зміна залежить від кута заломлення.

3. Один з найточніших експериментальних методів визначення n є...

А. метод вимірювання кута Брюстера; **Б.** метод призми; **В.** метод голографічної мікроскопії; **Г.** метод вимірювання спектрів пропускання.

4. Для спостереження мікрооб'єктів, які не відрізняються від навколишнього середовища прозорістю, використовують...

А. метод вимірювання кута Брюстера; **Б.** метод фазового контрасту; **В.** метод голографічної мікроскопії; **Г.** метод вимірювання спектрів пропускання.

5. Для досягнення високого ступеня точності використовують...

А. статичні методи вимірювання теплопровідності; **Б.** динамічні методи вимірювання теплопровідності; **В.** абсолютні методи вимірювання теплопровідності; **Г.** порівняльні методи вимірювання теплопровідності;

ЛІТЕРАТУРА

Основна література

1. Болеста І.М. Фізика твердого тіла. Навч. пос. – Львів: Видавн. центр ЛНУ імені Івана Франка. 2003. – 480с.
2. Курик М.В., Цмось В.М. Фізика твердого тіла. Навч. посібник – К.: Вища школа, 1985, – 246 с.
3. Бушманов Б.Н., Хромов Ю.А. Физика твердого тела: Уч. Пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 1971. – 224 с.
4. Блейкмор Дж. Физика твердого тела / Пер. с англ. Под ред. Д.Т. Андрианова. – М.: Мир, 1988. – 608 с.
5. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Наука, 1978. – 791 с.
6. Епифанов Г.И. Физика твердого тела: Уч. пособие. – Высшая школа, 1977. – 288 с.
7. Давидов А.С. Теория твердого тела (Учебное пособие для студентов вузов). – М.: Наука, 1976.
8. Хмельюк К., Цициліано Д. Фізика атома і твердого тіла: Навч.посібник. – К.: Вища школа, 1974. – 231 с.
9. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела: Учебное пособие для студентов вузов. – М.: Высшая школа, 1985. – 384 с.
10. Хенней Н. Химия твердого тела. – Мир, 1971. – 223 с.

Додаткова література

1. Фізика твердого тіла. Енциклопедичний словник/ Під ред. Баряхтар В.Г. Томи 1 і 2.
2. Маделунг О. Теория твердого тела. Пер. с нем. М.: Наука. 1980. – 416 с.
3. Задачи по физике твердого тела. / Г.Дж.Голдсмит. Пер. с англ.: Учебн. Руководство.– М.: Наука, 1976.– 430с.
4. Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твердого тела.– М.: Мир, 1966.–567с.
5. Займан Дж. Принципы теории твердого тела.– М.: Мир, 1974.
6. Структура и физические свойства твердого тела. Лабораторный практикум: Учеб. Пособие/ Под ред. проф.. Л.С.Палатника.– К.: Вища школа, 1992.– 312с.
7. Кухлинг Х. Справочник по физике: Пер. с нем.– М.: Мир, 1982.– 585с.
8. Харрисон У. Теория твердого тела. Пер. с.англ.– М.: Мир, 1972.– 616с.
9. Физика твердого тела: Структура твердого тела и магнитные явления. Спец практикум./ Под ред. Авкентьева. – М.: Изд. МГУ, 1982.– 304с.