

**Министерство образования Республики Беларусь**

**Учреждение образования  
«Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины»**

**С. А. ХАХОМОВ, А. В. СЕМЧЕНКО,  
Ю. В. НИКИТЮК**

# **ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА**

**ТЕКСТЫ ЛЕКЦИЙ  
для студентов специальности  
1 – 31 04 01 «Физика»**

**Гомель  
УО «ГГУ им. Ф. Скорины»  
2010**

УДК 539.21 (075.8)  
ББК 22.37 я73  
Х 275

**Рецензенты:**

А. А. Бойко, кандидат физико-математических наук, доцент, проректор по научной работе учреждения образования «Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого»;

кафедра радиофизики и электроники учреждения образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины».

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом учреждения образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

**Хахомов, С. А.**

Физика твердого тела : тексты лекций для студентов X 275 специальности 1 – 31 04 01 «Физика» / С. А. Хахомов, А. В. Семченко, Ю. В. Никитюк ; М-во образования РБ, Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины. – Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2010. – 108 с.

ISBN 978–985–439–509–8

В издании в соответствии с последними достижениями науки рассматривается состав твердых тел, их атомно-электронная структура, механические, тепловые и магнитные свойства.

Тексты лекций предназначены для студентов специальности 1 – 31 04 01 «Физика» при изучении дисциплины «Физика твердого тела».

**УДК 539.21 (075.8)**  
**ББК 22.37 я73**

**ISBN 978–985–439–509–8**

© Хахомов С. А., Семченко А. В.  
Никитюк Ю. В., 2010

© УО «Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины», 2010

## Содержание

Лекция 1	Введение в дисциплину .....	4
Лекция 2	Кристаллическая структура твердых тел.....	7
Лекция 3	Электронная структура твердых тел.....	23
Лекция 4	Классификация кристаллов по типам сил связи.....	33
Лекция 5	Дефекты в кристаллах .....	46
Лекция 6	Механические свойства твердых тел.....	56
Лекция 7	Основы динамики кристаллической решетки.....	66
Лекция 8	Тепловые свойства твердых тел .....	78
Лекция 9	Магнитные свойства твердых тел.....	89
Лекция 10	Сверхпроводимость.....	100

# Лекция 1

## Введение в дисциплину

- 1.1 Предмет и задачи физики твердого тела
- 1.2 История развития

### 1.1 Предмет и задачи физики твердого тела

Физика твердого тела – это наука о строении и свойствах твердых тел и происходящих в них явлениях.

Физика твердого тела представляет собой один из важнейших разделов современной науки. Благодаря успехам физики твердого тела стали возможны огромные достижения в областях квантовой электроники, полупроводниковой техники, а также в создании материалов с уникальными физическими свойствами, определяющие в значительной степени важнейшие направления научно-технического прогресса. Неудивительно поэтому, что примерно половина всех физиков мира – исследователей и инженеров – занимаются теми или иными вопросами физики твердого тела.

Объектами исследования физики твердого тела являются твердые тела.

Предметом физики твердого тела является изучение состава твердых тел, их атомно-электронной структуры, установление зависимости между составом, структурой и различными физическими свойствами, в первую очередь, кристаллических материалов.

Физика твердого тела сводится, в сущности, к установлению связи между свойствами индивидуальных атомов и молекул и свойствами, обнаруживаемыми при объединении атомов или молекул в гигантские ассоциации в виде регулярно упорядоченных систем – кристаллов. Эти свойства можно объяснить, опираясь на простые физические модели твердых тел. Строение реальных кристаллов и аморфных тел значительно сложнее, но эффективность и полезность простых моделей трудно переоценить.

В задачу физики твердого тела входит также изучение вопросов образования и роста кристаллов (кристаллизация) и их разрушения под влиянием различных факторов (плавления, сублимации, растворения и т. д.).

Одной из наиболее важных задач, стоящих перед учеными и специалистами, является – создание сверхматериалов с заданными

свойствами, точного предсказания их поведения в экстремальных условиях, установления ресурса работы материалов и т. д. Решение этой и других, не менее важных задач, невозможно без глубокого освоения и дальнейшего развития физики твердого тела.

В программу нашего курса в соответствии со стандартом входят следующие вопросы:

- 1 Предмет и задачи физики твердого тела.
- 2 Кристаллическая структура твердых тел.
- 3 Электронная структура твердых тел.
- 4 Классификация кристаллов по типам сил связи.
- 5 Дефекты в кристаллах.
- 6 Механические свойства твердых тел.
- 7 Основы динамики кристаллической решетки.
- 8 Тепловые свойства твердых тел.
- 9 Элементы теории упругости.
- 10 Сверхпроводимость.

## 1.2 История развития

Физика твердого тела как наука родилась в начале XX века в связи с развитием атомной физики. Она занимается главным образом изучением кристаллических твердых тел и поведением электронов в этих телах. Сто лет назад кристаллы изучались только с точки зрения их внешней формы и симметричных связей между различными коэффициентами, описывающими физические свойства кристаллов. После открытия дифракции рентгеновских лучей и публикации серии простых и весьма успешных работ с расчетами и предсказаниями свойств кристаллических веществ началось фундаментальное изучение атомной структуры кристаллов.

Кристаллы многих минералов и драгоценных камней были известны и описаны еще несколько тысячелетий назад. Кристаллом называли вначале только лед, а затем и кварц, считавшийся окаменевшим льдом. В конце эпохи средневековья слово «кристалл» стало употребляться в более общем смысле.

Геометрически правильная внешняя форма кристаллов, образующихся в природных или лабораторных условиях, натолкнула ученых еще в семнадцатом веке на мысль, что кристаллы образуются посредством регулярного повторения в пространстве одного и того же структурного элемента, так сказать, кирпичика. При росте кристалла в идеальных условиях форма его в течение всего роста остается

неизменной, как если бы к растущему кристаллу непрерывно присоединялись бы элементарные кирпичики. Сейчас мы знаем, что такими элементарными кирпичиками являются атомы или группы атомов. Кристаллы состоят из атомных рядов, периодически повторяющихся в пространстве и образующих кристаллическую решетку.

В восемнадцатом веке минералогами было сделано важное открытие. Оказалось, что индексы, определяющие положение в пространстве любой грани кристалла, по сути целые числа. Гаюи показал, что это можно объяснить расположением идентичных частичек в ряды, периодически повторяющиеся в пространстве. В 1824 г. Зибер из Фрайбурга предположил, что элементарные составляющие кристаллов («кирпичики», атомы) являются маленькими сферами. Он предложил эмпирический закон межатомной силы с учетом как сил притяжения, так и сил отталкивания между атомами, что было необходимо для того, чтобы кристаллическая решетка была стабильным равновесным состоянием системы идентичных атомов.

Пожалуй, наиболее важной датой в истории физики твердого тела является 8 июня 1912 г. В этот день в Баварской Академии наук в Мюнхене слушался доклад «Интерференция рентгеновских лучей». В первой части доклада Лауэ выступил с изложением элементарной теории дифракции рентгеновских лучей на периодическом атомном ряду. Во второй части доклада Фридрих и Книппинг сообщили о первых экспериментальных наблюдениях дифракции рентгеновских лучей в кристаллах. В этой работе было показано, что рентгеновские лучи являются волнами, так как они способны дифрагировать. Работа неопровержимо доказала также, что кристаллы состоят из периодических рядов атомов. С этого дня началась та физика твердого тела, какой мы знаем ее сегодня. В годы, непосредственно следующие за 1912 годом, в физике твердого тела было сделано много важных пионерских работ. Первыми кристаллическими структурами, определенными У. Л. Брэггом в 1913 г. с помощью рентгеновского дифракционного анализа, были структуры кристаллов  $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $KBr$  и  $KI$ .

## Лекция 2

# Кристаллическая структура твердых тел

- 2.1 Кристаллические и аморфные тела
- 2.2 Кристаллическая решетка
- 2.3 Образование плоскостей и направлений в кристалле
  - 2.3.1 Индексы Миллера
  - 2.3.2 Плотность упаковки
- 2.4 Анизотропия кристаллов

## 2.1 Кристаллические и аморфные тела

Всякое жидкое вещество при охлаждении теряет свойство текучести и переходит в твердое состояние. Однако процесс перехода из жидкого состояния в твердое для разных веществ не одинаков. Известны два различных вида затвердевания:

1) кристаллизация вещества. В этом случае в жидкости, охлажденной до определенной температуры, появляются мельчайшие кристаллики (области упорядоченно расположенных и прочно связанных между собою частиц (молекул, атомов или ионов) – центры кристаллизации, которые при дальнейшем отводе тепла от вещества разрастаются за счет присоединения к ним частиц из жидкой фазы и охватывают весь объем вещества;

2) затвердевание вследствие сравнительно быстрого повышения вязкости жидкости с понижением температуры. Известны две разновидности этого процесса. У некоторых веществ (сургуч, воск, смола) кристаллизация совсем не наблюдается: они называются аморфными телами. Другие вещества, например, стекло, способны кристаллизоваться, но вязкость у них быстро возрастает с понижением температуры. Последнее затрудняет перемещение молекул, необходимое для формирования и роста кристаллов, и, таким образом, вещество успевает затвердевать до наступления кристаллизации. Такие вещества называются стеклообразными. Процесс кристаллизации этих веществ очень медленно протекает в твердом состоянии, причем легче при более высокой температуре. Известно, например, явление «расстекловывания» стекла. Оно обусловлено образованием внутри стекла мелких кристалликов, на границах которых происходит отражение и рассеяние света, вследствие чего стекло теряет прозрачность. Аналогичная картина

наблюдается при «засахаривании» прозрачного сахарного «леденца».

Иногда одно и то же вещество может затвердеть как в кристаллической, так и в аморфно-стеклообразной форме. Стеклообразные тела тоже относятся к разряду аморфных тел, так как они не имеют кристаллической структуры.

Аморфные тела можно рассматривать как жидкости с очень высоким коэффициентом вязкости. Оказывается, что у аморфных тел можно наблюдать слабо выраженное свойство текучести. Если, например, наполнить воронку кусками воска или сургуча, то через некоторое время (разное для разных температур) куски аморфного тела будут постепенно расплываться, принимать форму воронки и «вытекать» из нее в виде стержня. Даже у стекла обнаружено свойство текучести. Измерения толщины оконных стекол в старых зданиях показали, что за несколько веков стекло успело стечь сверху вниз, так что нижняя часть стекла оказалась немного толще, чем верхняя.

Поэтому, строго говоря, твердыми телами следует называть только кристаллические тела. Аморфные же тела по некоторым свойствам и главным образом по строению больше подходят на жидкости: их можно рассматривать как сильно переохлажденные жидкости, обладающие очень высокой вязкостью.

В чем же основное различие между кристаллическими и аморфными телами? Рассмотрим этот вопрос сначала с энергетической стороны. Если наблюдать процесс плавления и затвердевания кристаллических и аморфных тел, то можно заметить, что кристаллические тела имеют точку плавления, при которой вещество находится в устойчивом состоянии в обеих фазах – в твердой и в жидкой. Аморфные же тела, постепенно размягчаясь при нагревании, не имеют определенной температуры, соответствующей переходу твердой фазы в жидкую.

Графически это изображено на рисунке 2.1. Участок ВС графика соответствует процессу плавления кристаллического тела. Количество тепла, получаемого нагреваемыми телами от нагревателя за единицу времени, можно приблизительно считать постоянным. Однако на участке ВС температура тела не изменяется, хотя тепло от нагревателя к нему по-прежнему подводится. Теплота расходуется на процесс плавления.

При температуре плавления молекулы твердого тела получают возможность оторваться от поверхности кристалла и перейти в жидкую фазу. Но при этом переходе они приобретают большую свободу движения: появляется возможность поступательного движения молекул внутри жидкой фазы. Значит, чтобы оторваться от поверхности

кристалла и перейти в жидкое состояние, молекула должна получить определенное количество энергии. Таким образом, единица массы вещества, находящегося при температуре плавления, в жидкой фазе будет обладать более высокой внутренней энергией, чем единица массы того же вещества в кристаллической фазе при этой же температуре. Разность этих внутренних энергий будет равна удельной теплоте плавления.

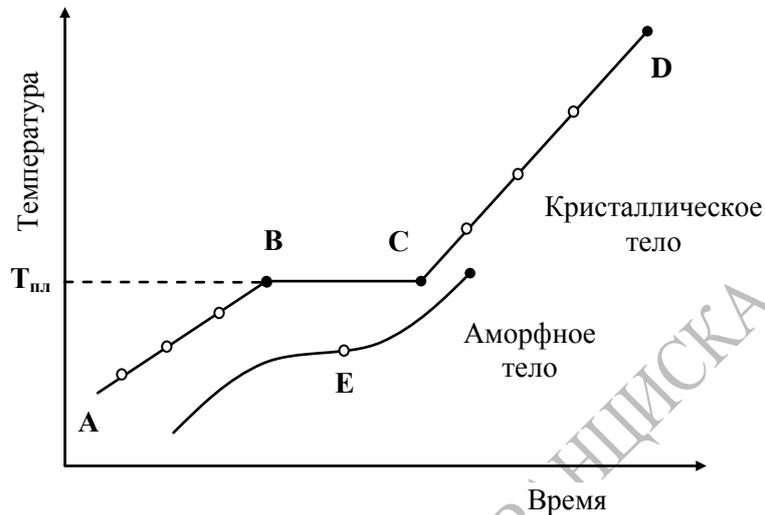


Рисунок 2.1 – Плавление твердых и аморфных тел

Обратный процесс может происходить только в случае, если от системы «жидкая фаза – кристалл» отводится энергия, так как при кристаллизации выделяется такое же количество тепла, какое было поглощено при плавлении данного кристаллического тела.

На графике для аморфных тел нет горизонтального участка, а наблюдается лишь точка перегиба E. Температуру, соответствующую этой точке, условно называют температурой размягчения аморфного тела. Вообще же у аморфных тел при повышении температуры размягчение происходит постепенно до состояния очень вязкой жидкости. При дальнейшем повышении температуры вязкость жидкости уменьшается. Удельная теплота плавления у аморфных тел отсутствует; подвод тепла сопровождается плавным повышением температуры, постепенным увеличением энергии теплового движения молекул, что соответствует увеличению текучести жидкости и уменьшению ее вязкости.

Ошибочным является представление, что переход вещества из жидкого состояния в твердое означает сближение молекул, которое сопровождается увеличением сил сцепления между ними, а это и создает «твердость» вещества. Дело в том, что некоторые вещества (вода, висмут, сурьма) при кристаллизации увеличиваются

в объеме, следовательно, средние расстояния между соседними молекулами у этих веществ будут в твердой фазе больше, чем в жидкой, хотя, безусловно, в твердой фазе молекулы будут прочнее связаны между собой.

Исходя из этого можно утверждать, что решающим фактором в процессе отвердевания кристаллических тел является не уменьшение расстояния между соседними частицами, а ограничение свободы их теплового движения. Само же это ограничение обусловлено увеличением сил связи между частицами, которое возникает при упорядоченном расположении их в кристалле.

О том, что при кристаллизации происходит упорядоченное расположение молекул в кристалле, свидетельствует явление переохлаждения некоторых жидкостей.

У аморфных тел состояния переохлаждения не наблюдается. Это значит, что нельзя, охладив аморфное тело значительно ниже температуры размягчения, сохранить у него достаточно низкую вязкость, соответствующую жидкому состоянию.

Таким образом, с энергетической стороны имеет место принципиальное различие между кристаллическими и аморфными телами, заключающееся в том, что процесс плавления и затвердевания кристаллических тел сопровождается определенным тепловым эффектом. У аморфных тел этого теплового эффекта нет.

Различие между аморфными и кристаллическими телами не ограничивается только особенностью перехода из жидкого состояния в твердое. Одной из основных особенностей кристаллических тел является анизотропия свойств. Поскольку анизотропия физических свойств кристаллов обусловлена особенностями их строения, рассмотрим сначала вопросы структуры кристаллов.

## **2.2 Кристаллическая решетка**

При описании правильной внутренней структуры кристаллов обычно пользуются понятием кристаллической решетки.

Кристаллическая решетка представляет собой пространственную сетку, в узлах которой располагаются частицы (атомы, ионы или молекулы), образующие кристалл.

В основе кристаллической решетки лежит элементарная кристаллическая ячейка, представляющая собой параллелепипед минимального объема с характерным для данной решетки расположением атомов (рисунок 2.2). Если взять большое число

одинаковых кристаллических ячеек и вплотную уложить их в определенном объеме, сохраняя параллельность ребер и граней, то мы будем иметь пример строения идеального монокристалла.

Формы кристаллов чрезвычайно разнообразны. Изучением их занимается наука кристаллография.

Важнейшим геометрическим свойством кристаллов,

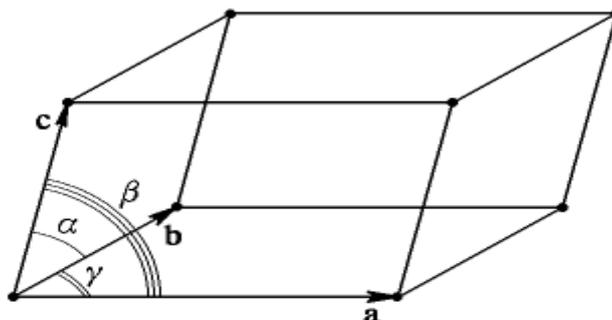


Рисунок 2.2 – Элементарная кристаллическая ячейка

кристаллических решеток и их элементарных ячеек является симметрия (т. е. свойство совмещаться с собой) по отношению к определенным направлениям (осям) и плоскостям.

В кристаллах число элементов симметрии ограничено. В них, как в конечных фигурах, различаются следующие элементы симметрии: зеркальная плоскость симметрии, поворотная ось симметрии (простая и винтовая), центр симметрии или центр инверсии.

Зеркальная плоскость симметрии соответствует простому отражению в плоскости, как в зеркале. Такая плоскость делит тело на две равные части, совпадающие друг с другом всеми своими точками при отражении в этой плоскости.

Простая поворотная ось симметрии – прямая линия, при повороте вокруг которой на долю окружности, равную  $1/n$  (где  $n$  – порядок оси), фигура совмещается сама с собой всеми своими точками.

Зеркально-поворотные оси сочетают одновременно действие поворота около оси на долю окружности  $1/n$  и отражение в перпендикулярной ей плоскости.

Центр симметрии, или центр инверсии, – особая точка внутри фигуры, при отражении в которой фигура совмещается сама с собой.

В кристаллах встречаются оси симметрии только пяти порядков: первого, второго, третьего, четвертого и шестого. Оси пятого порядка, седьмого и выше в кристаллах запрещены, так как их существование несовместимо с представлениями о кристаллической решетке.

Все вышеуказанные операции симметрии называются точечными операциями симметрии, так как они оставляют неизменной, по крайней мере, одну точку фигуры.

Полную совокупность элементов симметрии, характеризующую симметрию объекта, называют классом симметрии. Всего существуют 32 точечных класса (группы) симметрии. Это показал в 1867 г. русский инженер и кристаллограф А. В. Гадолин.

В пространственной решетке к рассмотренным элементам симметрии – плоскость симметрии, ось симметрии, центр симметрии – добавляется новый элемент симметрии – трансляция  $T = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$ , где  $n_1, n_2, n_3$  – произвольные целые числа,  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  – векторы основных (примитивных) трансляций (рисунок 2.3).

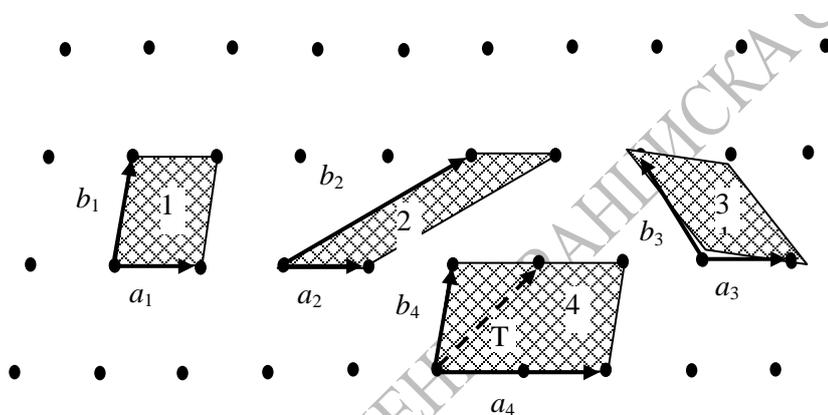


Рисунок 2.3 – Векторы трансляций двухмерной кристаллической решетки

Все изображенные на рисунке 2.3 пары векторов  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  являются векторами трансляций решетки. Однако векторы  $\mathbf{a}_4$  и  $\mathbf{b}_4$  не являются примитивными векторами трансляций, поскольку вектор трансляции кристаллической решетки  $T$  нельзя выразить как  $T = n_1\mathbf{a}_4 + n_2\mathbf{b}_4$ , где  $n_1$  и  $n_2$  – целые числа. Все остальные пары векторов  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  можно выбрать в качестве векторов примитивных трансляций. Параллелограммы 1, 2, 3 имеют равную площадь и любой из них можно выбрать в качестве плоской примитивной ячейки.

Трансляция действует не на какую-нибудь точку решетки, а на всю решетку в целом. При перемещении решетки на трансляцию в направлении вектора трансляции решетка совмещается сама с собой всеми своими точками. В 1881 г. выдающийся русский кристаллограф Е. С. Федоров исследовал все мыслимые пространственные расположения частиц кристалла, исходя из того, что плотное заполнение пространства кристаллическими ячейками возможно только при

определенной форме ячеек, и установил, что внутри 32 классов симметрии может существовать 230 различных пространственных групп (т. е. 230 типов геометрического расположения атомов в кристаллах). Несколько позже Е. С. Федорова к таким же результатам пришел немецкий математик А. Шенфлис.

Французский кристаллограф О. Браве в 1848 г. положил начало геометрической теории структуры кристаллов и показал, что в зависимости от соотношения величины и взаимной ориентации ребер элементарной кристаллической ячейки может существовать 14 типов кристаллических решеток (они получили название решеток Браве).

Различают примитивные (простые), базоцентрированные, объемноцентрированные и гранецентрированные решетки Браве. Если узлы кристаллической решетки расположены только в вершинах параллелепипеда, представляющего собой элементарную ячейку, то такая решетка называется примитивной или простой, если, кроме того, имеются узлы в центре оснований параллелепипеда, то решетка называется базоцентрированной, если есть узел в месте пересечения пространственных диагоналей, – решетка называется объемноцентрированной, а если имеются узлы в центре всех боковых граней, – гранецентрированной.

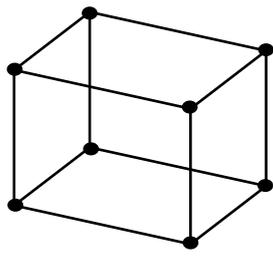
По форме ячейки в зависимости от углов между ее гранями  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и в зависимости от соотношения между величиной ребер  $a$ ,  $b$ ,  $c$  различают семь кристаллических систем (сингоний) (таблица 2.1).

Приведем примеры элементарных ячеек четырнадцати простейших кристаллических решеток, принадлежащих разным кристаллическим системам (рисунок 2.4). На рисунке 2.4 и в таблице 2.1 используются следующие обозначения:

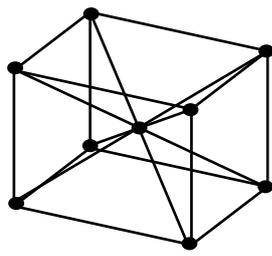
- P – символ примитивной ячейки,
- I – объемноцентрированной,
- F – гранецентрированной,
- C – с центрированными основаниями,
- R – ромбоэдрической.

Таблица 2.1 – Решетки Браве

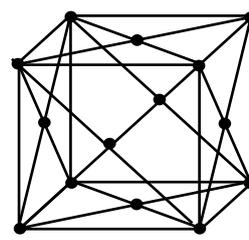
Сингония	Ячейка	Соотношение между ребрами	Уголы между гранями
Кубическая	P, I, F	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ромбическая	P, C, I, F	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тригональная	R	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$
Тетрагональная	P, I	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Гексагональная	P	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 120^\circ \gamma = 90^\circ$
Моноклинная	P, C	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Триклинная	P	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$



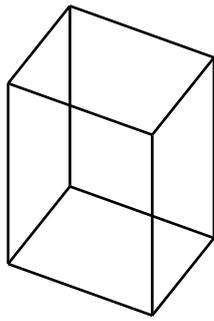
Кубическая P



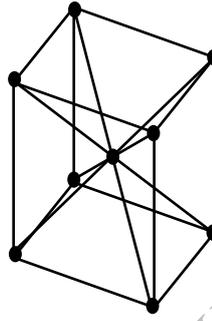
Кубическая I



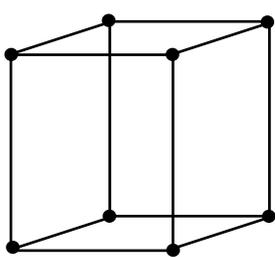
Кубическая F



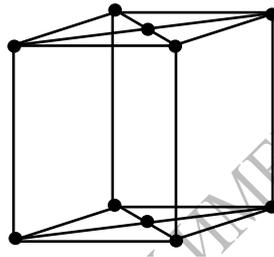
Тетрагональная P



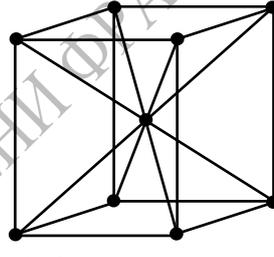
Тетрагональная I



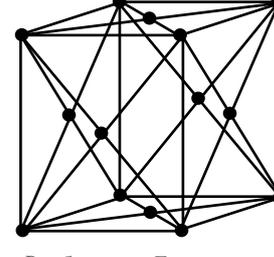
Ромбическая P



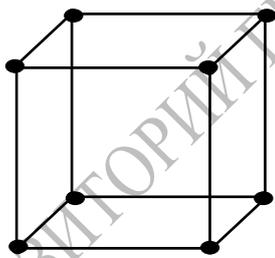
Ромбическая C



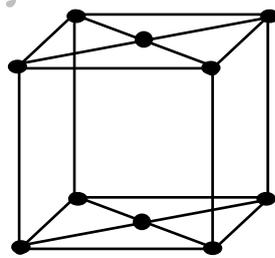
Ромбическая I



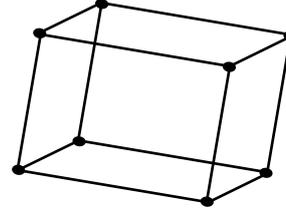
Ромбическая F



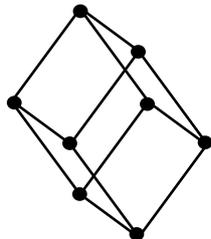
Моноклицичная P



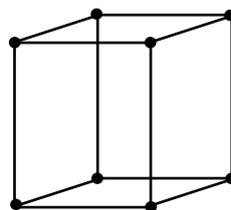
Моноклицичная C



Триклицичная P



Тригональная R



Тригональная и гексагональная P

Рисунок 2.4 – Четырнадцать пространственных решеток Браве

Решетка Браве представляет собой совокупность одинаковых и одинаково расположенных (эквивалентных) атомов или ионов, которые могут быть совмещены друг с другом путем параллельного переноса. Не следует думать, что одна решетка Браве исчерпывает собой все атомы (ионы) данного кристалла. Сложная структура кристаллов может быть представлена как совокупность нескольких решеток Браве, вдвинутых одна в другую. Это одинаково относится как к кристаллам химических элементов, так и к кристаллам сложного химического состава.

Кристаллы правильной многогранной формы встречаются очень редко, так как для роста их требуются особенно благоприятные условия: отсутствие внешних помех, равномерное охлаждение со всех сторон (при росте из расплава) или же равномерный всесторонний приток вещества, отлагающегося на поверхности кристалла (при росте из раствора). Вследствие этого судить о принадлежности кристалла к той или иной кристаллической системе только по его внешней огранке, как правило, бывает довольно трудно. Однако измерение углов между соответствующими гранями кристалла, не имеющего правильной многогранной формы, может дать ответ на вопрос о принадлежности его к определенной кристаллической системе.

Периоды кристаллических решеток (расстояние между ближайшими соседями) для элементов и простейших соединений составляют всего несколько ангстрем, а для сложных неорганических и органических соединений они достигают 10–20 ангстрем. Поэтому наблюдать кристаллическую решетку непосредственно, с помощью оптического или даже электронного микроскопа, не представляется возможным. Исключение из этого составляют кристаллы весьма сложных органических соединений – глобулярных белков и вирусов, период решетки которых достигает нескольких сотен ангстрем. Такие кристаллы можно наблюдать с помощью электронного микроскопа.

Не увенчались успехом также попытки доказать решетчатую структуру кристаллов с помощью дифракции света, так как длина световой волны в  $10^3$ – $10^4$  раз больше периода решетки. Лишь открытие явления дифракции рентгеновских лучей в кристаллах (1912 г.) явилось прямым доказательством существования кристаллической решетки. С помощью метода рентгенографии можно установить геометрические параметры кристаллической решетки данного кристалла, т. е. найти ребра и углы элементарной ячейки. Таким образом, расшифровка кристаллической структуры вещества имеет сейчас прочную экспериментальную базу – рентгеноструктурный анализ – и не встречает принципиальных затруднений.

## 2.3 Образование плоскостей и направлений в кристалле

### 2.3.1 Индексы Миллера

Для обозначения кристаллографических плоскостей в настоящее время общепринятой является система индексов Миллера. Поясним ее сущность.

Выберем систему координат, оси которых совпадают с тремя ребрами элементарной кристаллической ячейки. Начало координат поместим в одном из узлов решетки, в котором пересекаются эти ребра. Осевые единицы выберем равными длине ребер кристаллической ячейки, т. е. масштаб по оси  $X$  будет равен  $a$ , по оси  $Y$  –  $b$  и по оси  $Z$  –  $c$ . Разномасштабность осей координат вполне оправдывает себя, так как позволяет ввести наиболее рациональную систему индексов. Положение любой плоскости в пространстве определяется тремя точками. В выбранной системе координат удобно в качестве трех опорных точек взять точки пересечения заданной плоскости с осями координат. Пусть определяемая узловая плоскость  $S$  пересекает оси координат в точках  $A$ ,  $B$ ,  $C$  (рисунок 2.5) и отсекает по осям отрезки  $x = 1$ ,  $y = 2$ ,  $z = 3$ .

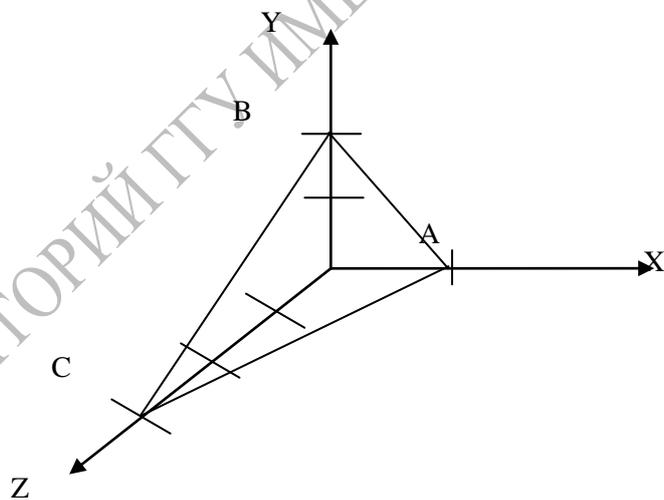


Рисунок 2.5 – Пример расчета индексов Миллера

Далее поступают по следующей схеме;

- 1) берут отрезки, отсекаемые плоскостью на осях координат:  $1:2:3$ ;
- 2) берут величины, обратные этим отрезкам:  $\frac{1}{1}:\frac{1}{2}:\frac{1}{3}$ ;
- 3) приводят к общему знаменателю:  $\frac{6}{6}:\frac{3}{6}:\frac{2}{6}$ ;

4) отбрасывают знаменатель:  $6:3:2$  – индексы Миллера для плоскости.

Миллеровские индексы плоскостей заключаются в круглые скобки –  $(632)$ , знак отношения между индексами не ставится.

Если плоскость параллельна какой-либо оси, ее проекция на эту ось равна бесконечности. Для такой плоскости соответствующий индекс Миллера равен нулю. Если плоскость отсекает некоторый отрезок с отрицательным знаком, то соответствующий индекс Миллера будет также отрицательным, и черточка ставится сверху над индексами  $(\bar{6}\bar{3}2)$ .

Рассмотрим пример кубической решетки. Нас интересует плоскость  $abcd$  (рисунок 2.6). Пусть ребро куба равно 1. Плоскость  $abcd$  имеет индексы Миллера  $(100)$ . Если мы хотим обозначить не одну плоскость, а семейство плоскостей, то индексы Миллера берутся в фигурные скобки  $\{100\}$ .

Плоскость  $cdeg$  имеет индексы Миллера  $(101)$ . Плоскость  $deg$  имеет индексы Миллера  $(111)$ . Таким образом, мы описали три основные плоскости для кубической решетки (рисунок 2.7).

Индексы Миллера для направления представляют собой набор целых чисел, отношение которых друг к другу равно наименьшим проекциям вектора, параллельного выделенному направлению, но проходящего через начало координат. Индексы Миллера для направлений в отличие от индексов Миллера для плоскостей помещаются не в круглые, а в квадратные скобки.

Рассмотрим тот же пример кубической решетки (рисунок 2.6):

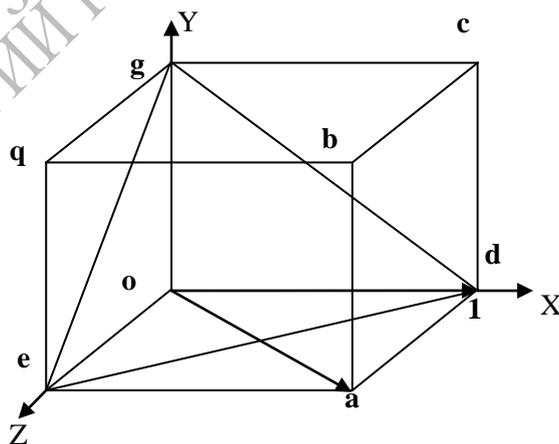


Рисунок 2.6 – Пример расчета индексов Миллера

Направление OX:  $[100]$ .

Направление OA:  $[101]$ .

Направление перпендикулярное плоскости  $(111)$ :  $[111]$ .

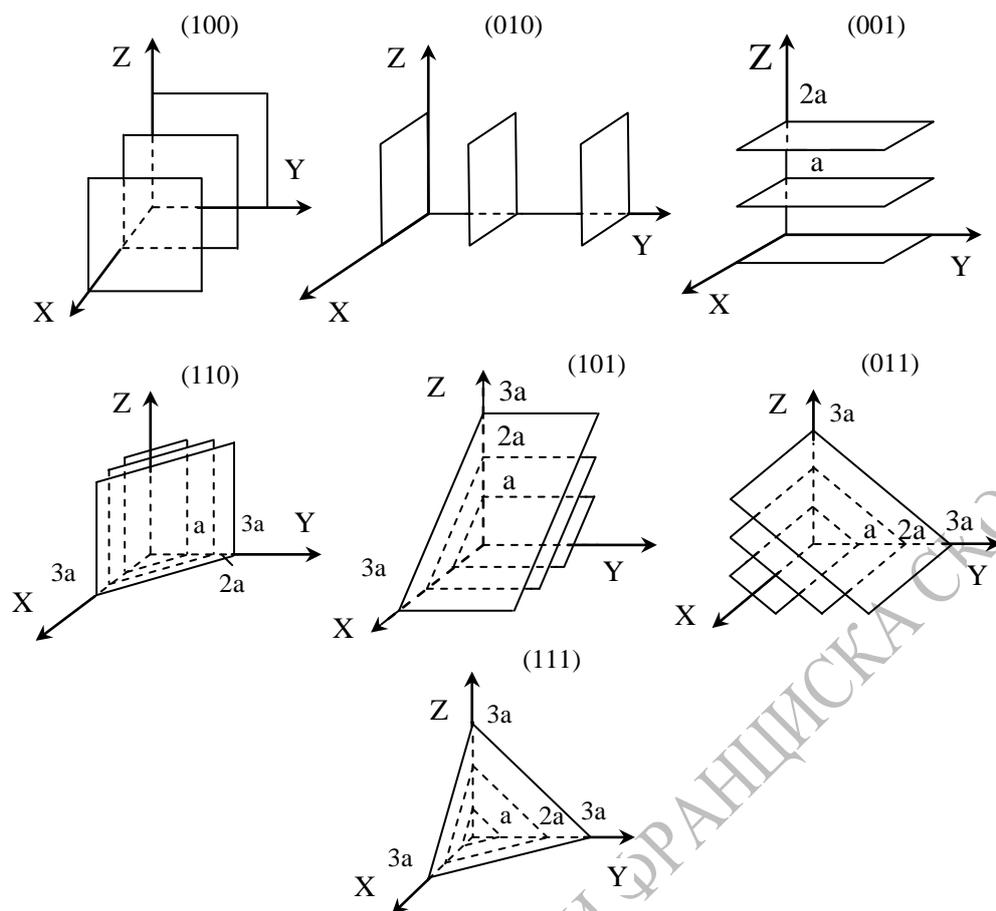


Рисунок 2.7 – Основные плоскости в кубической решетке

### 2.3.2 Плотность упаковки

Смоделируем частицы в узлах кристаллической решетки в виде идеальных (не деформированных) соприкасающихся шаров. Тогда плотность упаковки (коэффициент упаковки или компактность данной решетки) представляет собой отношение объема, занимаемого шарами в элементарной ячейке, ко всему объему самой элементарной ячейки. В качестве примера рассмотрим примитивную кубическую ячейку (рисунок 2.8).

Пусть радиус шара  $r$ . Тогда длина ребра куба  $2r$ . Объем одного шара  $\frac{4}{3}\pi r^3$ . Внутри попадает часть шара  $\frac{4}{3}\frac{\pi r^3}{8}$ . Таких шаров 8, и каждый принадлежит ячейке на  $1/8$ . Тогда объем, занимаемый шарами внутри ячейки,  $V_{ш} = 8 \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi r^3$ . Объем ячейки:  $V_{яч} = (2r)^3 = 8r^3$ .

И плотность упаковки:  $f = \frac{V_{ш}}{V_{яч}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{8 \cdot 8r^3} \cdot 8 = \frac{1}{6}\pi = 0,52$ .

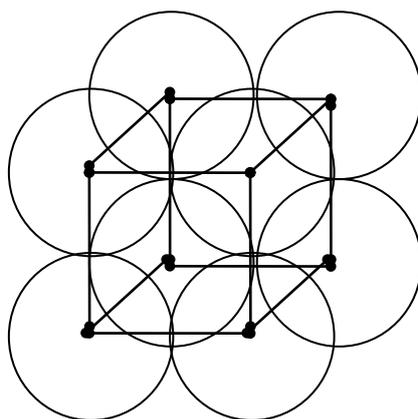


Рисунок 2.8 – Расчет плоскости упаковки для простой кубической решетки

## 2.4 Анизотропия кристаллов

Физические свойства твердого тела можно разделить на две категории: одна из них включает такие свойства, как плотность, удельная теплоемкость, которые не связаны с выбором какого-либо направления внутри твердого тела, свойства же другой категории (механические модули, термический коэффициент расширения, коэффициент теплопроводности, удельное сопротивление, показатель преломления и др.) могут быть различными для разных направлений в твердом теле.

Изотропностью называется независимость физических свойств тела от направления внутри него. Если такие физические свойства тела, как модуль упругости, коэффициент теплопроводности, показатель преломления и т. п., одинаковы по всем направлениям, то такое тело будет изотропным.

Под анизотропией понимается зависимость свойств макроскопически однородного тела от направления. Изотропными являются аморфные тела, жидкости и газы. Анизотропия же является характерной особенностью кристаллов. Но обнаружить анизотропность можно не у всяких кристаллических тел, а только у монокристаллов. Большинство окружающих нас кристаллических тел, например, металлы, являются поликристаллическими, т. е. они состоят из очень большого числа сросшихся друг с другом мелких кристаллических зерен, ориентированных различным образом. Если в ориентации этих мелких кристалликов нет какого-либо определенного порядка, то данное поликристаллическое тело будет изотропно. Если же в ориентации

кристаллических зерен наблюдается упорядоченность (а она может возникнуть при таких методах обработки металлов, как прокатка, протяжка, волочение), то материал называется текстурированным и обнаруживает некоторую анизотропность.

В обычных поликристаллических металлах кристаллические зерна настолько малы, что, как правило, различимы лишь при наблюдении в микроскоп. Но при медленном охлаждении расплава металла можно получить крупнозернистый слиток, в котором кристаллические зерна легко рассмотреть невооруженным глазом. Если же применить особую методику охлаждения расплава металла, то можно получить такие образцы, в которых будет находиться всего одно кристаллическое зерно – один кристалл. Такие однокристалльные образцы называются монокристаллами.

В природе встречаются довольно большие монокристаллы минералов, а иногда и металлов (самородки золота). Можно получить монокристаллы многих веществ (в том числе и металлов) искусственно. Для этого приходится соблюдать иногда очень тонкую и достаточно сложную технологию.

Наглядным примером анизотропии механической прочности кристалла является способность кристаллов слюды легко расщепляться на тонкие листочки по определенному направлению и обладать достаточной прочностью в перпендикулярном направлении. Монокристаллы некоторых металлов (цинка, висмута, сурьмы) тоже довольно легко скалываются по определенным плоскостям. Плоскость скола при этом представляет собой хорошее зеркало.

Исследования показали, что кристаллы могут обладать анизотропией теплопроводности, электропроводности, магнитных свойств и пр.

Анизотропия проявляется и в поверхностных свойствах кристаллов. Например, коэффициент поверхностного натяжения для разнородных граней кристалла имеет различную величину. При росте кристалла из расплава или раствора это является причиной различия скоростей роста разных граней.

Анизотропия скоростей роста обуславливает правильную форму растущего кристалла. Анизотропия поверхностных свойств проявляется в различии скоростей растворения разных граней кристалла, адсорбционной способности, химической активности разных граней одного и того же кристалла.

Причина анизотропии состоит в том, что кристаллы имеют строго упорядоченное строение. Важнейшим следствием упорядоченной структуры является анизотропия физических свойств кристалла.

Поясним сказанное. На рисунке 2.9 изображена схема расположения атомов в кристалле. Плоскость рисунка совпадает с одной из плоскостей, проходящей через узлы кристаллической решетки. Можно сказать, что кристалл представляет собой пачку таких плоскостей, лежащих как листы бумаги в книге.

Если произвести сечение такого кристалла плоскостями, перпендикулярными плоскости чертежа, то в зависимости от ориентации плоскостей сечения густота расположения атомов на них будет различной. На рисунке 2.9 направления секущих плоскостей изображены сплошными линиями. Из рисунка хорошо видно, что плотность «населения» плоскостей атомами различна; если расположить эти плоскости в порядке убывания поверхностной плотности атомов, то получится следующий ряд:

(010) (100) (110) (120) (320).

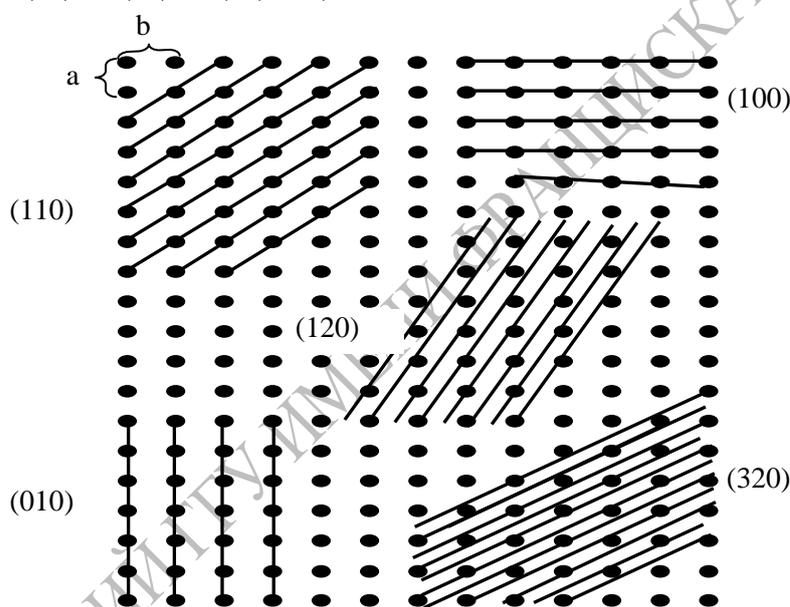


Рисунок 2.9 – Схема расположения атомов в кристалле

Вместе с тем, видно, что расстояния между смежными секущими плоскостями тем больше, чем плотнее «населенность» их атомами. Легко представить себе, что в наиболее плотно заполненных плоскостях атомы прочнее связаны друг с другом, так как расстояния между ними меньше.

С другой стороны, наиболее плотно заполненные плоскости, будучи удаленными друг от друга на относительно большие расстояния, чем мало заселенные плоскости, будут слабее связаны друг с другом. Следовательно, наш условный кристалл обладает анизотропией механической прочности: легче всего его расколоть по плоскости (010).

На основании изложенного можно сделать обобщение, что и другие физические свойства кристалла (тепловые, электрические, магнитные, оптические) могут быть различными по разным направлениям.

Численные значения некоторых физических свойств кристаллов для разных направлений могут иногда различаться на несколько порядков. У кристаллов графита, например, удельное электрическое сопротивление по направлению [001] почти в сто раз больше, чем по перпендикулярному направлению.

Один и тот же кристалл может быть изотропным в отношении одного свойства и анизотропным в отношении другого. Например, кристалл поваренной соли изотропен относительно диэлектрической проницаемости, коэффициента теплового расширения, показателя преломления, но анизотропен в отношении механических свойств и в отношении скоростей роста и растворения граней.

Анизотропия физических свойств кристаллов используется в технике, базирующейся на применении монокристаллов (полупроводниковая электроника, электро- и радиотехника, кристаллооптика и др.). Монокристаллические элементы полупроводниковых приборов, стабилизаторов частоты, пьезодатчиков, оптических приборов изготавливаются со строгим учетом кристаллографического направления. Для этих целей нужно изготовить монокристаллический образец не только определенной чистоты, формы и размеров, но и с нужной ориентацией кристаллографических осей.

## Лекция 3

### Электронная структура твердых тел

3.1 Классификация состояний электронов в атоме

3.2 Периодическая система элементов Менделеева

#### 3.1 Классификация состояний электронов в атоме

Состояние электрона в атоме определяется четырьмя квантовыми числами: главным  $n$ , орбитальным  $l$ , магнитным  $m_l$  и спиновым  $m_s$ .

Главное квантовое число  $n$  определяет энергетические уровни электрона в атоме и может принимать любые целочисленные значения, начиная с единицы:

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

Для атома водорода главное квантовое число определяет энергию атома в стационарном состоянии  $E(n)$ :

$$E(n) = R/n^2,$$

где  $R = 13,6$  эВ – универсальная постоянная Ридберга.

Состояние электрона в атоме водорода описывается волновой функцией  $\psi$ , удовлетворяющей стационарному уравнению Шредингера

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

где  $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  – оператор Лапласа,

$m$  – масса частицы,

$U$  – потенциальная функция частицы в силовом поле, в котором она движется.

Потенциальная энергия взаимодействия электрона с ядром, обладающим зарядом  $Ze$  (для атома водорода  $Z = 1$ ), имеет следующий вид:

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r},$$

где  $r$  – расстояние между электроном и ядром.

Решение уравнения Шредингера для атома водорода приводит к появлению дискретных энергетических уровней

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{Z^2 m e^4}{8h^2 \epsilon_0^2}.$$

Самый нижний уровень  $E_1$ , отвечающий минимальной возможной энергии – основной, все остальные – возбужденные ( $E_n > E_1$ ). При  $E < 0$  движение электрона является связанным – он находится внутри гиперболической потенциальной ямы.

Из рисунка 3.1 следует, что по мере роста главного квантового числа  $n$  энергетические уровни располагаются теснее и при  $n = \infty E_\infty = 0$ .

При  $E > 0$  движение электрона является свободным; область непрерывного спектра  $E > 0$  (заштрихована на рисунке 3.1) соответствует ионизированному атому.

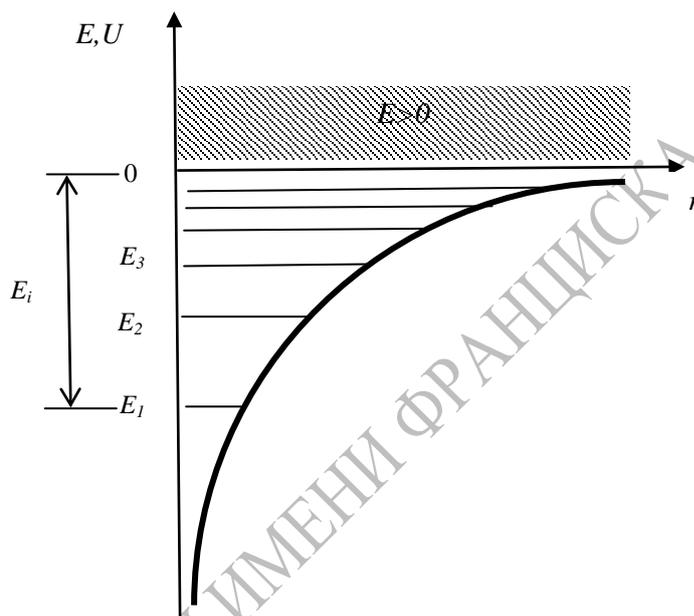


Рисунок 3.1 – Схема энергетических уровней для изолированного атома

Энергия ионизации атома водорода

$$E_i = -E_1 = \frac{me^4}{8h^2 \epsilon_0^2} = 13,6 \text{ эВ}.$$

Орбитальное квантовое число  $l$  определяет орбитальный момент количества движения электрона  $p_l$ :

$$p_l = \hbar \sqrt{l(l+1)}.$$

Квантовое число  $l$  может принимать лишь следующий ряд целочисленных значений:  $l = 0, 1, 2, \dots (n - 1)$ ; всего  $n$  значений.

Магнитное квантовое число  $m_l$  определяет ориентацию орбитального момента количества движения  $p_l$  относительно

избранного направления  $\mathbf{H}$  (рисунок 3.2). Вектор  $\mathbf{p}_l$  может ориентироваться относительно направления  $\mathbf{H}$  лишь так, что его проекция на это направление кратна  $\hbar$ :

$$p_{lH} = m_l \hbar.$$

Число  $m_l$  может принимать следующий ряд дискретных значений (всего  $2l + 1$  значений):

$$m_l = -l, -(l-1), \dots, 0, 1, 2, \dots, l.$$

Спиновое квантовое число  $m_s$  определяет ориентацию собственного момента количества движения электрона (рисунок 3.3) относительно избранного направления  $\mathbf{H}$ . Вектор  $\mathbf{p}_s$  может ориентироваться относительно направления  $\mathbf{H}$  лишь так, что его проекция на это направление равна ( $m_s$  может принимать лишь два значения:  $1/2$  и  $-1/2$ ):

$$p_{sH} = m_s \hbar.$$

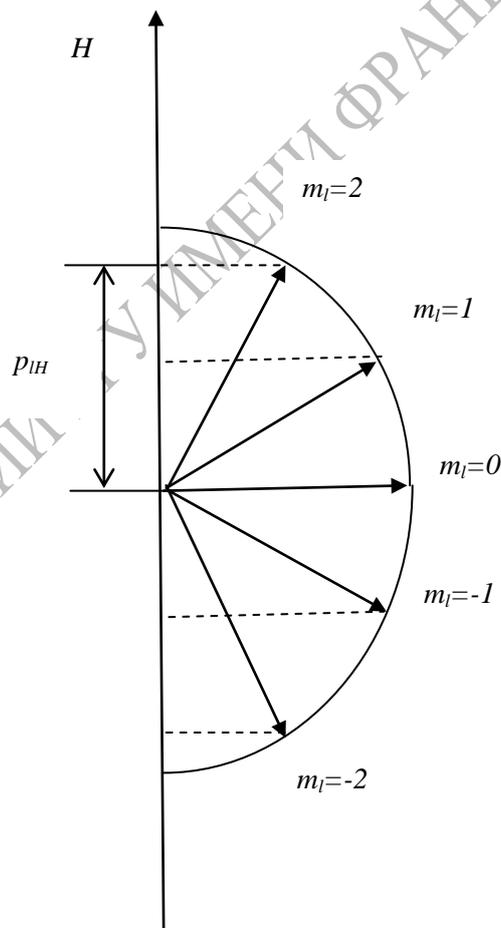


Рисунок 3.2 – Ориентация  $\mathbf{p}_l$  относительно направления  $\mathbf{H}$

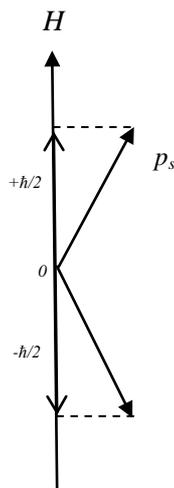


Рисунок 3.3 – Ориентация  $p_s$  относительно направления  $H$

Поскольку при движении электрона в атоме существенны волновые свойства электрона, квантовая механика вообще отказывается от классического представления об электронных орбитах. Согласно квантовой механике, каждому энергетическому состоянию соответствует волновая функция, квадрат модуля которой определяет вероятность обнаружения электрона в единице объема. Вероятность обнаружить электрон в различных частях атома различна. Электрон при своем движении как бы «размазан» по всему объему, образуя электронное облако, плотность (густота) которого характеризует вероятность нахождения электрона в различных точках объема атома.

Квантовые числа  $n$  и  $l$  характеризуют размер и форму электронного облака, а квантовое число  $m_l$  характеризует ориентацию облака в пространстве.

Состояние электрона, характеризующееся квантовыми числами  $l = 0$ , называют  $s$ -состоянием,  $l = 1$  –  $p$ -состоянием,  $l = 2$  –  $d$ -состоянием,  $l = 3$  –  $f$ -состоянием и т. д. Электроны, находящиеся в этих состояниях, называются соответственно  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ - и т. д. электронами.

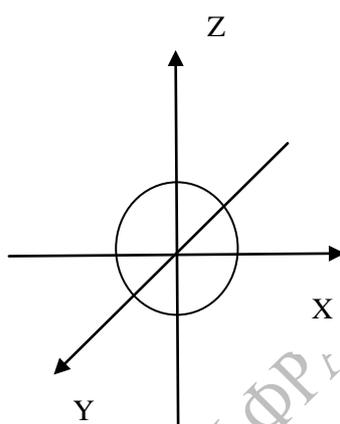
Значение главного квантового числа указывается перед условным обозначением орбитального квантового числа. Например, электроны в состояниях с  $n = 2$  и  $l = 0$  и  $l = 1$  обозначаются соответственно символами  $2s$  и  $2p$ .

На рисунке 3.4 показана форма электронных облаков и их ориентация для  $s$ - и  $p$ -электронов. Распределения плотностей для

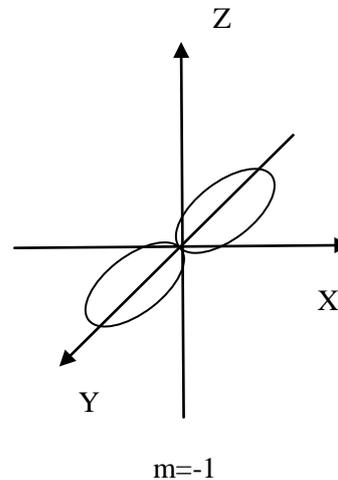
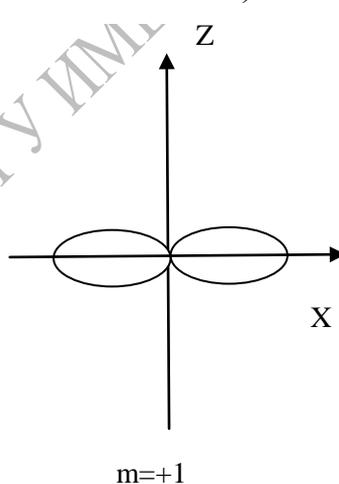
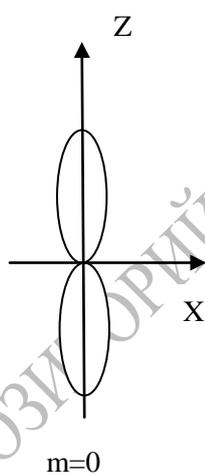
$s$ -электроны обладают сферической симметрией, тогда как для  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -электронов они имеют выраженные направленные области концентрации электронной плотности.

Согласно принципу Паули, в одном и том же атоме не может быть более одного электрона с одинаковым набором четырех квантовых чисел. Поэтому максимальное число электронов, находящихся в состояниях, определяемых данным главным квантовым числом, равно

$$Z(n) = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2 .$$



а)



б)

Рисунок 3.4 – Форма электронных облаков:

а)  $s$ -электроны;

б)  $p$ -электроны

Совокупность электронов в многоэлектронном атоме, имеющих одно и то же главное квантовое число  $n$ , называют электронной оболочкой. В каждой оболочке электроны распределяются по подоболочкам, соответствующим данному  $l$ . Поскольку орбитальное квантовое число принимает значения от 0 до  $n - 1$ , число подоболочек равно порядковому номеру  $n$  оболочки. Количество электронов в подоболочке определяется магнитным и спиновым квантовыми числами: максимальное число электронов в подоболочке с данным  $l$  равно  $2(2l + 1)$ . Обозначения оболочек, а также распределение электронов по оболочкам и подоболочкам представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1– Обозначения оболочек и распределение электронов по оболочкам и подоболочкам

Главное квантовое число $n$	1		2			3			4			5				
Символ оболочки	K		L			M			N			O				
Максимальное число электронов в оболочке	2		8			18			32			50				
Орбитальное квантовое число $l$	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	3	4	
Символ подоболочки	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	
Максимальное число электронов в подоболочке	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	

Все уровни  $s$  являются невырожденными. Это означает, что каждому из них отвечает единственное состояние электрона в атоме. В соответствии с принципом Паули в таком состоянии могут находиться два электрона, отличающиеся друг от друга направлением своих спинов.

Уровни  $p$  являются трехкратно вырожденными: каждому из них отвечает не одно, а три состояния, отличающиеся друг от друга магнитным квантовым числом  $m_l$ . При  $l = 1$  оно может принимать следующие три значения:  $m_l = -1; 0; +1$ . Так как в каждом состоянии может находиться два электрона, то для полного комплектования уровня  $p$  требуется 6 электронов.

Уровни  $d$  имеют пятикратное вырождение, так как при  $l = 2$  магнитное квантовое число  $m_l$  может принимать следующие пять значений:  $m_l = -2; -1; 0; +1; +2$ . На этом уровне может разместиться 10 электронов.

В общем случае уровень с орбитальным квантовым числом  $l$  имеет  $2l + 1$  – кратное вырождение и на нем может разместиться  $2(2l + 1)$  электронов.

## 3.2 Периодическая система элементов Менделеева

Принцип Паули, лежащий в основе систематики заполнения электронных состояний в атомах, позволяет объяснить Периодическую систему элементов Д. И. Менделеева (1869) – фундаментальный закон природы, являющийся основой современной химии, атомной и ядерной физики (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Систематика заполнения электронных состояний в атомах

Период	Z	Элемент	K			L			M			N			
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f			
I	1	H	1												
	2	He	2												
II	3	Li	2	1											
	4	Be	2	2											
	5	B	2	2	1										
	6	C	2	2	2										
	7	N	2	2	3										
	8	O	2	2	4										
	9	F	2	2	5										
	10	Ne	2	2	6										
III	11	Na	2	2	6	1									
	12	Mg	2	2	6	2									
	13	Al	2	2	6	2	1								
	14	Si	2	2	6	2	2								
	15	P	2	2	6	2	3								
	16	S	2	2	6	2	4								
	17	Cl	2	2	6	2	5								
	18	Ar	2	2	6	2	6								
IV	19	K	2	2	6	2	6	-	1						
	20	Ca	2	2	6	2	6	-	2						
	21	Sc	2	2	6	2	6	1	2						
	22	Ti	2	2	6	2	6	2	2						
	23	V	2	2	6	2	6	3	2						
	24	Cr	2	2	6	2	6	5	1						
	25	Mn	2	2	6	2	6	5	2						
	26	Fe	2	2	6	2	6	6	2						
	27	Co	2	2	6	2	6	7	2						
	28	Ni	2	2	6	2	6	8	2						
	29	Cu	2	2	6	2	6	10	1						
	30	Zn	2	2	6	2	6	10	2						
	31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1					
	32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2					
	33	As	2	2	6	2	6	10	2	3					
	34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4					
	35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5					
	36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6					

Д. И. Менделеев ввел понятие порядкового номера  $Z$  химического элемента, равного числу протонов в ядре и соответственно общему числу электронов в электронной оболочке атома. Расположив химические элементы по мере возрастания порядковых номеров, он получил периодичность в изменении химических свойств элементов. Однако для известных в то время 64 химических элементов некоторые клетки таблицы оказались незаполненными, так как соответствующие им элементы (например, Ga, Se, Ge) тогда еще не были известны. Д. И. Менделеев, таким образом, не только правильно расположил известные элементы, но и предсказал существование новых, еще не открытых, элементов и их основные свойства. Кроме того, Д. И. Менделееву удалось уточнить атомные веса некоторых элементов. Например, атомные веса Be и U, вычисленные на основе таблицы Менделеева, оказались правильными, а полученные ранее экспериментально, – ошибочными.

Так как химические и некоторые физические свойства элементов объясняются внешними (валентными) электронами в атомах, то периодичность свойств химических элементов должна быть связана с определенной периодичностью в расположении электронов в атомах. Поэтому для объяснения таблицы будем считать, что каждый последующий элемент образован из предыдущего прибавлением к ядру одного протона и, соответственно, прибавлением одного электрона в электронной оболочке атома. Взаимодействием электронов пренебрегаем, внося, где это необходимо, соответствующие поправки. Рассмотрим атомы химических элементов, находящиеся в основном состоянии.

Единственный электрон атома водорода находится в состоянии  $1s$ , характеризуем квантовыми числами  $n = 1$ ,  $l = 0$ ,  $m_l = 0$  и  $m_s = \pm 1/2$  (ориентация его спина произвольна). Оба электрона атома He находятся в состоянии  $1s$ , но с антипараллельной ориентацией спина. Электронная конфигурация для атома He записывается как  $1s^2$  (два  $1s$ -электрона). На атоме He заканчивается заполнение K-оболочки, что соответствует завершению I периода Периодической системы элементов Менделеева (таблица 3.2).

Третий электрон атома Li ( $Z = 3$ ), согласно принципу Паули, уже не может разместиться в целиком заполненной K-оболочке и занимает низшее энергетическое состояние с  $n = 2$  (L-оболочка), т. е.  $2s$ -состояние. Электронная конфигурация для атома Li:  $1s^2 2s$ . Атомом Li начинается II период Периодической системы элементов. Четвертым электроном Be ( $Z = 4$ ) заканчивается заполнение подоболочки  $2s$ . У следующих шести элементов от B ( $Z = 5$ ) до

Ne ( $Z = 10$ ) идет заполнение подоболочки  $2p$ . II период Периодической системы заканчивается неоном – инертным газом, для которого подоболочка  $2p$  полностью заполнена.

Одиннадцатый электрон Na ( $Z = 11$ ) размещается в M-оболочке ( $n = 3$ ), занимая низшее состояние  $3s$ . Электронная конфигурация имеет вид  $1s^2 2s^2 2p^6 3s$ .  $3s$ -электрон (как и  $2s$ -электрон Li) является валентным электроном, поэтому оптические свойства Na подобны свойствам Li. С  $Z = 12$  идет последовательное заполнение M-оболочки. Ar ( $Z = 18$ ) оказывается подобным He и Ne: в его наружной оболочке все  $s$ - и  $p$ -состояния заполнены. Ar является химически инертным и завершает III период Периодической системы.

Девятнадцатый электрон K ( $Z = 19$ ) должен был бы занять  $3d$ -состояние в M-оболочке. Однако и в оптическом, и в химическом отношении атом K схож с атомами Li и Na, которые имеют внешний валентный электрон в  $s$ -состоянии. Поэтому 19-й валентный электрон K должен также находиться в  $s$ -состоянии, но это может быть только  $s$ -состояние новой оболочки (N-оболочки), т. е. заполнение N-оболочки для K начинается при незаполненной M-оболочке. Это означает, что в результате взаимодействия электронов состояние  $n = 4, l = 0$  имеет меньшую энергию, чем состояние  $n = 3, l = 2$ . Спектроскопические и химические свойства Ca ( $Z = 20$ ) показывают, что его 20-й электрон также находится в  $4s$ -состоянии N-оболочки. В последующих элементах происходит заполнение M-оболочки (от Sc ( $Z = 21$ ) до Zn ( $Z = 30$ )). Далее N-оболочка заполняется до Kr ( $Z = 36$ ), у которого опять-таки, как и в случае Ne и Ar,  $s$ - и  $p$ -состояния наружной оболочки заполнены полностью. Криптоном заканчивается IV период Периодической системы.

Подобные рассуждения применимы и к остальным элементам таблицы Менделеева, однако эти данные можно найти в справочниках. Отметим лишь, что и начальные элементы последующих периодов Rb, Cs, Fr являются щелочными металлами, а их последний электрон находится в  $s$ -состоянии. Кроме того, атомы инертных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) занимают в таблице особое положение – в каждом из них  $s$ - и  $p$ -состояния наружной оболочки полностью заполнены, и ими завершаются очередные периоды Периодической системы.

Каждую из двух групп элементов – лантаниды (от лантана ( $Z = 57$ ) до лютеция ( $Z = 71$ )) и актиниды (от актиния ( $Z = 89$ ) до лоуренсия ( $Z = 103$ )) – приходится помещать в одну клетку таблицы, так как химические свойства элементов в пределах этих групп очень близки.

Это объясняется тем, что для лантанидов заполнение подоболочки 4f, которая может содержать 14 электронов, начинается лишь после того, как полностью заполнятся подоболочки 5s, 5p и 6s. Поэтому для этих элементов внешняя Р-оболочка ( $6s^2$ ) оказывается одинаковой. Аналогично, одинаковой для актинидов является Q-оболочка ( $7s^2$ ).

Таким образом, открытая Менделеевым периодичность в химических свойствах элементов объясняется повторяемостью в структуре внешних оболочек у атомов родственных элементов. Так, инертные газы имеют одинаковые внешние оболочки из 8 электронов (заполненные *s*- и *p*-состояния); во внешней оболочке щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) имеется лишь один *s*-электрон; во внешней оболочке щелочно-земельных металлов (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) имеется два *s*-электрона; галоиды (F, Cl, Br, I, At) имеют внешние оболочки, в которых недостает одного электрона до оболочки инертного газа, и т. д.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ ФРАНЦИС

## Лекция 4

# Классификация кристаллов по типам сил связи

4.1 Силы, действующие между частицами твердого тела

4.2 Ионные кристаллы

4.3 Атомные кристаллы

4.4 Металлические кристаллы

4.5 Молекулярные кристаллы

4.6 Кристаллы с водородными связями

4.7 Сопоставление различных типов связей

Классификация кристаллов по кристаллическим системам дает представление о геометрических характеристиках кристалла, но не затрагивает вопроса о природе сил, удерживающих атомы (молекулы или ионы) в определенных местах – в узлах кристаллической решетки.

Можно произвести классификацию кристаллов по другому принципу, а именно: в зависимости от физической природы сил, действующих между частицами кристалла. Тогда мы получим четыре типа кристаллов (кристаллических решеток): ионные, атомные, металлические и молекулярные.

Классификация кристаллов, основанная на типах сил связи, позволяет сделать некоторые обобщения относительно свойств и поведения кристаллов, чего нельзя сделать, рассматривая только геометрию решеток.

### 4.1 Силы, действующие между частицами твердого тела

До сих пор мы не учитывали природу сил, удерживающих частицы в строго упорядоченном положении. На самом деле необходимо учитывать природу этих сил, так как она определяет энергию связи в решетке и основные ее свойства. Рассмотрим силы взаимодействия и соответственно энергию связи для двухчастичной модели (рисунок 4.1).

Пусть мы имеем две частицы, одна из которых расположена в начале координат, а вторая – в бесконечности и из бесконечности приближается к первой частице.

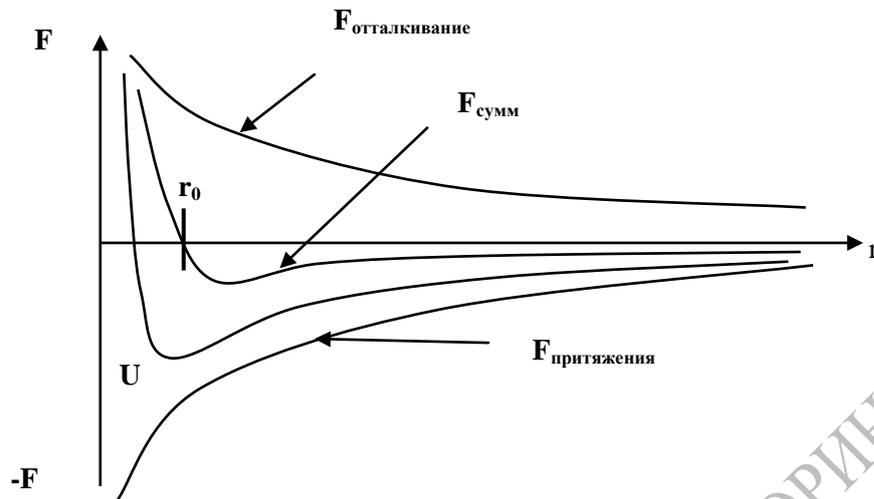


Рисунок 4.1 – Взаимодействие двух частиц

Сила притяжения обычно описывается следующей формулой:

$$F_{\text{прит}} = \frac{-b}{r^{m+1}},$$

где  $b$  и  $m$  – постоянные целые числа и зависят от природы решетки.

По мере сближения частиц при малых  $r$  резко возрастает сила отталкивания.

Обычно полагают

$$F_{\text{от}} = \frac{a}{r^{n+1}},$$

где  $a$  и  $n$  – целые постоянные числа, зависящие от типа решетки.

Для того чтобы силы отталкивания при малых расстояниях между частицами превышали силу притяжения, необходимо, чтобы  $n > m$  (для некоторых кристаллов полагают  $n = 12$ ,  $m = 6$ ).

Тогда суммарную силу взаимодействия можно представить в виде:

$$F = \frac{a}{r^{n+1}} - \frac{b}{r^{m+1}}.$$

Зная, что

$$F = -\frac{dU}{dr},$$

можно показать, что суммарная потенциальная энергия взаимодействия системы 2-х частиц  $U$  определяется формулой:

$$U = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m},$$

где  $A = \frac{a}{n}$ ,  $B = \frac{b}{m}$ .

## 4.2 Ионные кристаллы

В узлах кристаллической решетки ионных кристаллов находятся положительные катионы и отрицательные анионы. Силы взаимодействия между ними по своей природе являются электростатическими. Для того чтобы система была устойчивой, необходимо чтобы ближайшими соседями ионов одного знака были ионы противоположного знака. При разъединении кристалла на отдельные частицы мы получим систему разноименно заряженных ионов, не взаимодействующих между собой.

Типичным представителем ионных кристаллов является NaCl, структура которого представлена на рисунке 4.2. Из рисунка 4.2, где черные кружки обозначают Na<sup>+</sup>, а белые – Cl<sup>-</sup>, видно, что центральный ион хлора имеет шесть ближайших соседей – ионов натрия.

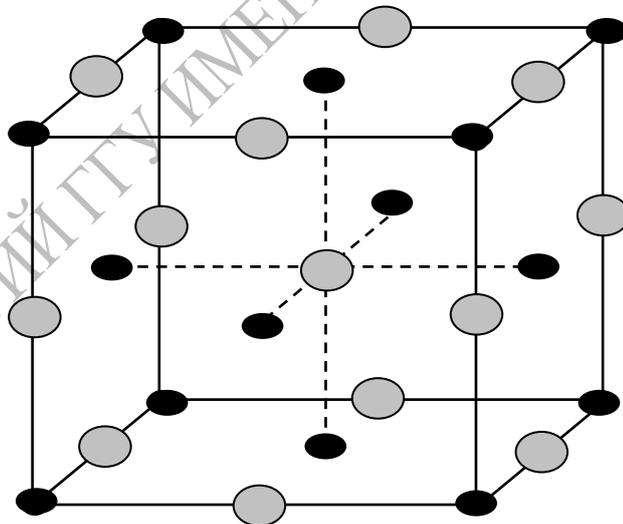


Рисунок 4.2 – Структура кристалла NaCl

Кристаллическая структура хлористого натрия может быть представлена как совокупность двух кубических гранцентрированных решеток Браве, из ионов натрия и хлора, и смещенных друг относительно друга на половину ребра куба.

Число ионов противоположного знака, которое составляет ближайшее окружение данного иона в кристалле, называется координационным числом. Значение координационного числа определяется величиной отношения радиусов ионов противоположного знака:

$$\alpha = \frac{r_A}{r_B}.$$

Чем ближе это отношение к единице, тем больше координационное число, что подтверждается данными, приведенными в таблице 4.1.

Радиус аниона превосходит радиус катиона. Следовательно, кристаллическую решетку условно можно представить себе как систему плотно упакованных анионов, в пустотах между которыми расположены катионы. В зависимости от соотношения ионных радиусов изменяется координационное число, а значит, и тип решетки.

Таблица 4.1 – Зависимость координационного числа от радиусов ионов противоположного знака

Координационное число	12	8	6	4	2
$\alpha$	1	$1 > \alpha > 0,73$	$0,73 > \alpha$ $\alpha > 0,41$	$0,41 > \alpha$ $\alpha > 0,22$	$0,22 > \alpha$

Примеры:

1.  $NaCl$ :  $r_{Na^+} = 0,98 \text{ \AA}$ ,  $r_{Cl^-} = 1,81 \text{ \AA}$ ,  $\frac{r_{Na^+}}{r_{Cl^-}} = 0,54$ ,  $K = 6$ .

2.  $CsCl$ :  $r_{Cs^+} = 1,65 \text{ \AA}$ ,  $r_{Cl^-} = 1,81 \text{ \AA}$ ,  $\frac{r_{Cs^+}}{r_{Cl^-}} = 0,91$ ,  $K = 8$ .

В зависимости от внешних условий радиусы катионов и анионов меняются по-разному. Вследствие этого отношение ионных радиусов может меняться в широких пределах, а это приводит к изменению типа решетки.

Иллюстрацией определяющего значения соотношения ионных радиусов в «выборе» типа решетки ионного кристалла служит тот факт, что если под влиянием внешних воздействий (температура, давление) это соотношение существенно изменится, то изменится и кристаллическая структура данного ионного соединения.

Способность одного и того же вещества кристаллизовываться в различных кристаллических структурах называется полиморфизмом. Явление полиморфизма очень широко распространено. В сравнительно

небольшом интервале температур и давлений более половины химических элементов проявляют полиморфизм. Исследования кристаллической структуры элементов при высоких давлениях привели к обнаружению ранее неизвестных полиморфных превращений. Круг полиморфных веществ расширился настолько, что стало возможным высказать предположение, что в природе вообще не существует элементов, сохраняющих одну и ту же структуру в достаточно широком интервале температур и давлений. Несколько примеров полиморфизма ионных кристаллов приведено ниже.

С повышением температуры радиус аниона увеличивается быстрее, чем радиус катиона, вследствие чего происходит увеличение разности размеров ионных радиусов. Поэтому некоторые кристаллы (например, хлористый цезий и хлористый рубидий) при повышении температуры изменяют свою кристаллическую структуру: из объемноцентрированной перестраиваются в примитивную кубическую решетку.

Обратная перестройка наблюдается при увеличении давления, когда радиус аниона уменьшается быстрее, чем радиус катиона. При этом происходит сближение размеров ионных радиусов, которое может привести к переходу кристалла из примитивной кубической решетки в объемноцентрированную. Такого рода перестройка кристаллической структуры при повышении давления наблюдается у хлористого, бромистого и йодистого калия, бромистого и йодистого рубидия.

Из описания ионных кристаллов можно сделать вывод, что внутри них нельзя обнаружить такие группировки частиц, которые соответствовали бы молекулам. Поясним этот вывод следующими рассуждениями.

В кристалле поваренной соли каждый ион хлора окружен шестью ионами натрия и наоборот. Все шесть ближайших соседей какого-либо иона, являющихся ионами противоположного знака, одинаково удалены от рассматриваемого иона, поэтому в таком кристалле не представляется возможным выделить какую-либо пару ионов, более тесно связанных друг с другом, чем с другими соседями. Следовательно, в кристалле хлористого натрия не существует изолированной пары ионов, которую можно отождествить с молекулой  $\text{NaCl}$ . Правильнее считать весь монокристалл ионного соединения одной гигантской молекулой, в которой каждый ион испытывает значительное взаимодействие со стороны всех остальных ионов.

При растворении в воде такой кристалл распадается на ионы, а при испарении – на молекулы. Можно сказать, что плавление ионных кристаллов также приводит к образованию ионов, так как расплавы

ионных солей обладают хорошей электропроводностью, а это говорит о достаточно высокой степени диссоциации жидкости.

Ионные кристаллы обладают малой электропроводностью при низких температурах, хорошей ионной проводимостью при высоких температурах и сильным инфракрасным поглощением.

В ионных кристаллах одинаковой структуры силы взаимодействия между положительными и отрицательными ионами тем больше, чем больше их валентность и чем меньше сумма их радиусов. А чем больше сила взаимодействия между ионами, тем выше температура плавления кристалла и тем меньше его растворимость.

### 4.3 Атомные кристаллы

В узлах кристаллической решетки атомных кристаллов расположены нейтральные атомы. Силы взаимодействия между атомами в таких кристаллах называются обменными. Рассмотрим природу этих сил на примере молекулы водорода  $H_2$ . Система из двух атомов водорода схематически изображена на рисунке 4.3. Протоны на схеме обозначены буквами  $a$  и  $b$ , а электроны – цифрами 1 и 2. Расстояния между элементами схемы обозначены буквой  $r$ .

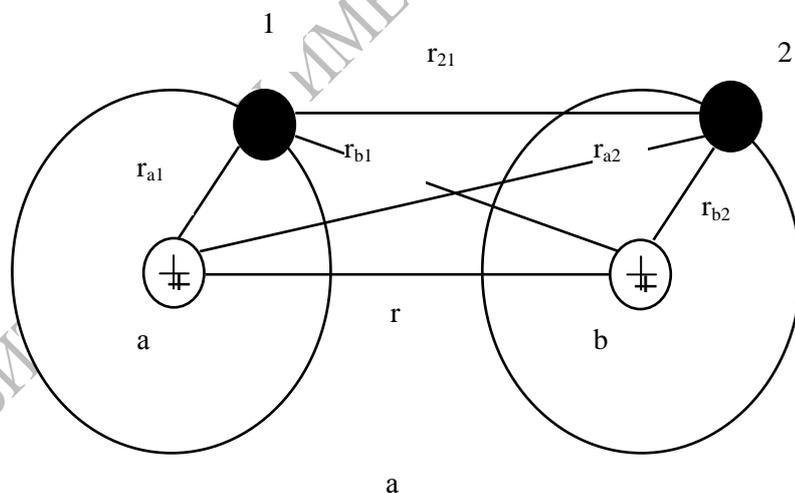


Рисунок 4.3 – Система из двух атомов водорода

Плотность электронного облака, описывающего состояние электрона в атоме водорода, очень быстро падает с увеличением расстояния, поэтому при больших расстояниях между протонами

атомы можно рассматривать как изолированные, а энергию системы, состоящей из двух удаленных атомов, можно считать равной  $2E_0$ , где  $E_0$  – энергия изолированного атома в невозбужденном состоянии.

По мере уменьшения расстояния  $r$  увеличивается степень перекрытия электронных облаков, т. е. увеличивается вероятность перехода электрона к «чужому» протону. Расчет показывает, что при  $r \approx 50 \text{ \AA}$  электрон сможет побывать у «чужого» протона примерно один раз за  $10^{12}$  лет. Сблизим атомы на расстояние  $r \approx 2 \text{ \AA}$ . В этом случае электрон первого атома может перейти ко второму,  $10^{14}$  раз в секунду. Поэтому теряет смысл говорить о принадлежности данного электрона к данному атому. Фактически образуется общая пара электронов для двух атомов.

Обобществление электронов приводит к перераспределению электронной плотности в пространстве между ядрами атомов и вне ядер. Плотность электронного облака в пространстве между ядрами становится больше плотности, которая бы получилась при простом сложении отдельных плотностей. При этом в пространстве вне ядер оказывается, что суммарная плотность электронного облака будет меньше той, которая бы получилась при сложении плотностей электронных облаков отдельных атомов.

Появление состояния с повышенной плотностью электронного облака в межъядерном пространстве вызывает уменьшение энергии системы и приводит к возникновению сил притяжения между ядрами. В основе возникновения такой связи лежит обменное взаимодействие или обменный эффект, обусловленный обменом атомов электронами и имеющий чисто квантовую природу. Силы такого взаимодействия называются обменными силами, а их энергия – обменной энергией.

Обменное взаимодействие возникает и между другими тождественными частицами, например, между протонами или между нейтронами, когда они сближаются до расстояний, обеспечивающих существенное перекрытие волновых функций этих частиц, что имеет место в атомном ядре.

Нужно отметить, что в зависимости от ориентации спинов обобществленных электронов обменное взаимодействие может проявляться не только в возникновении сил притяжения, но и в возникновении сил отталкивания между сближающимися атомами.

Возникающая в результате обменного взаимодействия ковалентная связь образуется в том направлении, в котором расположена наибольшая часть электронного облака коллективизированных электронов. Это означает, что такая связь имеет направленный характер.

Вследствие того, что ковалентная связь возникает посредством взаимодействия валентных электронов, кристаллы, в которых атомы связаны такой связью, иногда называют валентными.

Представление о перекрывании электронных облаков соседних атомов и обменном направленном взаимодействии двух электронов с антипараллельными спинами составляет основу современной теории строения молекул. Эти представления дали простое объяснение загадочной способности химических сил к насыщению.

Действительно, к молекуле водорода не может присоединиться еще один атом водорода, так как спин его электрона будет параллелен спину одного из электронов, входящих в молекулу водорода, и между ними возникнут силы отталкивания, препятствующие присоединению третьего атома.

В атомных кристаллах тоже нельзя выделить отдельные группировки частиц, которые можно было бы назвать молекулами. Весь кристалл можно рассматривать как гигантскую молекулу с ковалентной связью. Однако при разрушении ковалентной связи, в отличие от ионной, никогда не возникает ионов.

Ковалентная химическая связь очень прочна, поэтому атомные кристаллы отличаются высокой температурой плавления, большой твердостью и малой летучестью.

#### 4.4 Металлические кристаллы

В узлах кристаллической решетки металлов расположены положительно заряженные ионы металлов. Внешние валентные электроны, в отличие от атомных кристаллов, являются общими для всей решетки в целом (образуют электронное облако).

Для металлов характерна поликристаллическая структура.

Большинство чистых металлов имеют координационное число  $K = 12$ , либо  $K = 8$ . Многим металлам присуще явление полиморфизма, они могут существовать в 4 различных  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -кристаллических модификациях, устойчивых в различных интервалах температур.

Аналогично ковалентным кристаллам химических элементов в узлах пространственной решетки металлических кристаллов размещаются совершенно одинаковые частицы. Естественно предположить, что между этими одинаковыми частицами не могут возникнуть силы взаимодействия, обеспечивающие ионную связь.

Нельзя также объяснить образование металлического состояния с точки зрения ковалентной связи, при которой атом связан с каждым из своих соседей общей парой валентных электронов с антипараллельными спинами. Для установления таких связей у металлов недостает валентных электронов. Наиболее типичными металлами являются элементы первых трех групп периодической системы элементов. За счет своих валентных электронов они могли бы установить ковалентную связь с одним-тремя соседними атомами, тогда как в подавляющем большинстве металлических кристаллов координационное число равно 8–12.

Какие же силы действуют в металлическом кристалле? При конденсации паров металла в жидкое или твердое состояние его атомы сближаются настолько близко, что волновые функции валентных электронов существенно перекрываются. Вследствие этого валентные электроны получают возможность переходить от одного атома к другому и могут довольно свободно перемещаться по всему объему металла. Таким образом, валентные электроны в металле нельзя считать связанными с одним или несколькими ионами металла, они являются общими для всего объема металла. Поэтому валентные электроны в металлах принято называть «обобществлёнными» или «коллективизированными».

Свобода движения валентных электронов внутри металлического кристалла и их большое число в единице объема позволяют провести некоторые аналогии между свойствами валентных электронов в металле и свойствами молекул газа: те и другие могут свободно перемещаться по всему объему (для газов это объем сосуда, а для электронов – объем кристалла). Поэтому для обозначения совокупности свободных валентных электронов внутри металлического кристалла употребляются термины «электронное облако» или «электронный газ».

Электронное облако является общим для всего кристалла, оно обладает «цементирующим» действием, связывая в прочную систему положительно заряженные ионы металла (без наличия «цементирующего» действия электронного газа одноименно заряженные ионы металла должны были бы удалиться друг от друга под действием кулоновских сил отталкивания). Под влиянием двух противоположных сил – «стягивающего» действия «коллективизированных» электронов и сил отталкивания между ионами – последние располагаются на некотором равновесном расстоянии друг от друга, соответствующем минимуму потенциальной энергии системы.

Из характера металлической связи видно, что она должна быть

более гибкой и эластичной, чем ионная и ковалентная связи. Большая пластичность (ковкость) металлов является иллюстрацией этого. Наличие высокой концентрации свободных (коллективизированных) электронов обуславливает хорошую электропроводность и теплопроводность металлов.

## 4.5 Молекулярные кристаллы

В узлах кристаллической решетки находятся устойчивые молекулы, которые сохраняют индивидуальность не только в газообразной, но и в жидкой и твердой фазах ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ). Молекулы удерживаются в узлах решетки довольно слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, природа которых сводится к взаимодействию между молекулярными диполями.

Различают три вида взаимодействия молекул, связанных силами Ван-дер-Ваальса.

1. Если молекулы данного вещества являются электрическими диполями, то силы электростатического взаимодействия между ними будут стремиться расположить молекулы в определенном порядке, которому соответствует минимум потенциальной энергии системы. Такой тип взаимодействия полярных молекул, зависящий от их ориентации, называется ориентационным. Тепловое движение молекул стремится нарушить упорядоченное расположение молекул, поэтому энергия ориентационного взаимодействия уменьшается с повышением температуры.

2. неполярные молекулы некоторых веществ обладают высокой поляризуемостью. Вследствие этого под влиянием внешнего электрического поля у таких молекул возникает наведенный (индуцированный) электрический момент. При сближении такие индуцированные диполи будут взаимодействовать друг с другом аналогично взаимодействию жестких диполей. Такое взаимодействие называют индукционным или поляризационным. Энергия индукционного взаимодействия не зависит от температуры.

3. Возможен другой вид взаимодействия между нейтральными молекулами, получивший название дисперсионного. Поясним механизм возникновения дисперсионных сил на примере взаимодействия двух атомов водорода, когда они находятся достаточно близко друг к другу, но расстояние между атомами значительно больше того, при котором перекрываются электронные облака и возникают ощутимые силы обменного взаимодействия.

Атом водорода представляет собою динамическую систему, которая только в среднем является электрически нейтральной. В каждый же отдельный момент времени система протон – электрон обладает мгновенным дипольным моментом, равным произведению заряда электрона на радиус его орбиты. Если в двух близко расположенных атомах водорода электроны движутся синхронно и мгновенные значения их дипольных моментов совпадают по направлению, то между этими нейтральными атомами возникнет сила притяжения, если же мгновенные дипольные моменты атомов противоположны, то они будут отталкиваться. Энергетически более выгодной является конфигурация, соответствующая возникновению сил притяжения.

Вообще, в молекулярных кристаллах могут одновременно проявляться все три вида взаимодействия. Большая доля энергии взаимодействия приходится на ориентационный и дисперсионный эффекты, а меньшая – на индукционный.

Силы Ван-дер-Ваальса являются более короткодействующими, чем кулоновские силы. Кулоновские силы пропорциональны  $r^{-2}$ , а ван-дер-ваальсовы силы пропорциональны  $r^{-7}$ .

Геометрия молекулярных кристаллов может быть очень сложной. Частицы, находящиеся в узлах кристаллической решетки, даже в первом приближении нельзя уподобить шарам или сплюснутым сфероидам, как это делается для ионных, ковалентных и металлических кристаллов.

Ван-дер-ваальсовы силы всегда слабы, поэтому молекулярные связи четко проявляются лишь в тех случаях, когда они возникают между нейтральными атомами или молекулами. Молекулярная связь легко разрушается тепловым движением, вследствие чего молекулярные кристаллы плавятся при очень низких температурах (гелий, водород, азот, аргон) и легко испаряются (сухой лед – твердый углекислый газ).

Многие органические соединения (парафиновые цепи и жирные кислоты) образуют молекулярные кристаллы.

## 4.6 Кристаллы с водородными связями

В особый класс по типу связи выделяются кристаллы с водородными связями, хотя водородная связь является одним из видов межмолекулярного взаимодействия. В отличие от атомных

кристаллов, у которых силы взаимодействия обусловлены обобществлением электронов, силы связи для кристаллов с водородными связями обусловлены обобществлением протонов.

Водородная связь между двумя молекулами осуществляется водородным атомом, который, будучи химически связан с одной молекулой, одновременно взаимодействует с атомом кислорода другой молекулы. Такая связь может быть как одинарной, так и двойной.

Полагают, что водородная связь может осуществляться с атомами фтора, натрия, хлора и серы.

Соединения с водородной связью обладают тенденцией к полимеризации. Водородная связь является важнейшей формой взаимодействия между молекулами воды, она одна из причин, побуждающих молекулы ассоциировать в группы из двух, четырех или восьми молекул, что обуславливает аномальные физические свойства воды и льда.

## **4.7 Сопоставление различных типов связей**

Классификация кристаллов по типам связи весьма условна. Многие тела трудно отнести к тому или иному классу кристаллов по типу связи. Но, тем не менее, приближенная классификация кристаллов по типам связи полезна, потому что знание преобладающего типа связи позволяет оценить энергию связи кристалла.

Под энергией связи понимается энергия, необходимая для разъединения твердого тела на отдельные атомы, молекулы или ионы (в зависимости от типа кристалла: ковалентные и металлические кристаллы нужно разделить на атомы, ионные – на ионы, молекулярные и кристаллы с водородными связями – на молекулы).

В таблице 4.2 приводится классификация кристаллов по типам связей с указанием энергии связи.

Ван-дер-ваальсова связь является наиболее универсальной, она возникает между любыми частицами, но это наиболее слабая связь, энергия ее примерно на два порядка ниже энергии связи ионных и ковалентных кристаллов.

Почти на порядок выше энергия связи кристаллов с водородными связями.

Таблица 4.2 – Классификация кристаллов по типам связей с указанием энергии связи

Тип кристалла	Пример	Энергия связи, $\text{кДж-моль}^{-1}$
Ионный	NaCl	753,6
	LiF	1004,8
С ковалентной связью	Алмаз	711,8
	SiC	1184,9
Металлический	Na	108,9
	Fe	393,6
Молекулярный	Ar	7,5
	CH <sub>4</sub>	10,1
С водородными связями	H <sub>2</sub> O (лед)	50,2
	HF	29,3

Энергия металлической связи, возникающая в результате обобществления валентных электронов, по порядку величины сравнима с энергией связи ионных и ковалентных кристаллов, но все же меньше последней в несколько раз.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ

## Лекция 5

### Дефекты в кристаллах

5.1 Классификация дефектов в кристаллах

5.2 Точечные дефекты в кристаллах

5.3 Дислокации

5.4 Границы зерен

5.5 Прочность твердых тел

Изложенные ранее рассуждения о строении кристаллов и о кристаллической решетке, строго говоря, относятся только к так называемым идеальным кристаллам. Всякий же реальный кристалл не имеет такой совершенной структуры и обладает рядом нарушений идеальной пространственной решетки, которые называются дефектами в кристаллах. Дефекты структуры оказывают существенное, порой определяющее, влияние на свойства твердых тел. Такими структурно-чувствительными (т. е. зависящими от дефектов структуры) свойствами являются электропроводность, фотопроводимость, прочность и пластичность, окраска кристаллов и т. д. Процессы диффузии, роста кристаллов, рекристаллизации и ряд других можно удовлетворительно объяснить, исходя из предположения об их зависимости от дефектов. В настоящее время основные сведения о дефектах необходимы не только физикам, но также конструкторам и создателям приборов на основе твердых тел, занимающимся выращиванием совершенных монокристаллов.

#### 5.1 Классификация дефектов в кристаллах

Классификацию дефектов обычно осуществляют по чисто геометрическим признакам, а именно по числу измерений, в которых нарушения структуры кристалла простираются на расстояния, превышающие характерный параметр решетки. Выделяют четыре класса дефектов.

1. Точечные (нульмерные) дефекты. Само их название свидетельствует о том, что нарушения структуры локализованы в отдельных точках кристалла. Размеры указанных дефектов во всех трех измерениях не превышают одного или нескольких межатомных расстояний. К точечным дефектам относят вакансии (вакантные узлы кристаллической решетки), атомы в междоузлиях, атомы примесей

в узлах или междоузлиях, а также сочетания примесь – вакансия, примесь – примесь, двойные и тройные вакансии. Точечные дефекты могут появиться в твердых телах вследствие нагревания (тепловые дефекты), облучения быстрыми частицами (радиационные дефекты), отклонения состава химических соединений от стехиометрии (стехиометрические дефекты), пластической деформации.

2. Линейные (одномерные) дефекты характеризуются тем, что нарушения периодичности простираются в одном измерении на расстояния, много большие параметра решетки, тогда как в двух других измерениях они не превышают нескольких параметров. Линейными дефектами являются дислокации, микротрещины. Дислокации возникают в результате пластической деформации кристалла в процессе роста или при последующих обработках. Возможно также образование неустойчивых линейных дефектов из цепочек точечных дефектов.

3. Поверхностные (двухмерные) дефекты в двух измерениях имеют размеры, во много раз превышающие параметр решетки, а в третьем – несколько параметров. Двухмерные дефекты могут быть следствием наличия примесей в расплаве. Границы зерен и двойников, дефекты упаковки, межфазные границы, стенки доменов, а также поверхность кристалла представляют собой двухмерные дефекты.

4. Объемные (трехмерные) дефекты – это микропустоты и включения другой фазы. Они возникают обычно при выращивании кристаллов или в результате некоторых воздействий на кристалл. Так, например, наличие большого количества примесей в расплаве, из которого ведется кристаллизация, может привести к выпадению крупных частиц второй фазы.

## **5.2 Точечные дефекты в кристаллах**

Наиболее распространенными точечными дефектами являются энергетические дефекты – фононы – временные искажения регулярности решетки кристалла, вызванные тепловым движением. К энергетическим дефектам кристаллов относятся также временные несовершенства решетки (возбужденные состояния), вызываемые воздействием различных радиаций: света, рентгеновского или  $\gamma$ -излучения,  $\alpha$ -излучения, потока нейтронов.

К электронным дефектам относятся избыточные электроны, недостаток электронов (незаполненные валентные связи в кристалле –

дырки) и экситоны. Последние представляют собой парные дефекты, состоящие из электрона и дырки, которые связаны кулоновскими силами.

К атомным дефектам относятся примеси, дефекты Френкеля и дефекты Шотки.

Примеси имеются в кристаллической решетке всегда, поскольку современные методы очистки кристаллов не позволяют получать кристаллы с содержанием примесных атомов менее  $10^{11} \text{ см}^{-3}$ .

Если атом примеси замещает атом основного вещества в узле решетки, он называется примесью замещения (рисунок 5.1). Если примесный атом внедряется в междоузлие, его называют примесью внедрения (рисунок 5.2).

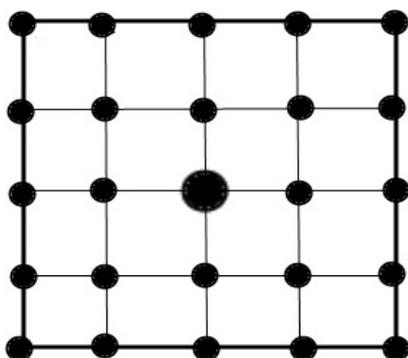


Рисунок 5.1 – Примеси замещения

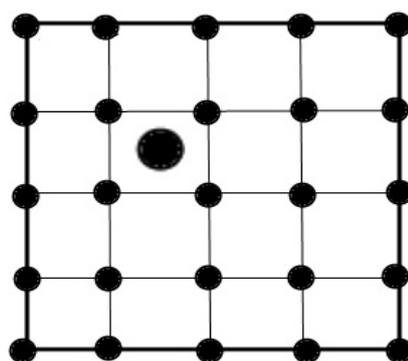


Рисунок 5.2 – Примеси внедрения

Хотя относительная концентрация атомных дефектов может быть небольшой, но изменения физических свойств кристалла, вызванные ими, могут быть огромными. Атомные дефекты могут влиять на механические, электрические, магнитные и оптические свойства кристаллов. В качестве иллюстрации приведем лишь один пример: тысячные доли процента некоторых примесей к чистым

полупроводниковым кристаллам изменяют их электрическое сопротивление в  $10^5$ – $10^6$  раз.

Механизм возникновения точечных дефектов впервые был предложен Я. И. Френкелем. Введенные им представления просты и наглядны. В физике хорошо известно явление сублимации – испарения твердых тел. Над поверхностью твердых тел, так же как и над поверхностью жидкости, всегда существует «пар», состоящий из атомов данного вещества. Атомы, образующие поверхностный слой кристалла, могут вследствие нагревания приобретать кинетическую энергию, достаточную для того, чтобы оторваться от поверхности и перейти в окружающее пространство. Я. И. Френкель предположил, что такой отрыв может иметь место не только для поверхностных атомов, но и для атомов внутри кристалла. Действительно, согласно основным принципам статистической физики, даже в том случае, когда средняя кинетическая энергия атомов очень мала, в кристалле всегда найдется некоторое количество атомов, кинетическая энергия которых может быть очень велика. При этом в соответствии с вероятностным характером этого явления любой атом кристалла в тот или иной момент времени может приобрести энергию, значительно бóльшую, чем средняя кинетическая энергия атомов кристалла. Такой атом может выйти из своего равновесного положения, т. е. из узла решетки. Перемещаясь по кристаллу и передавая энергию остальным атомам, он занимает новое равновесное положение. Если все ближайшие узлы решетки заняты, то он может разместиться только в междоузлии. Оставшийся пустым узел решетки получил название вакансии.

Точечные дефекты в виде совокупности атомов в междоузлиях и вакансиях называют дефектами по Френкелю (рисунок 5.3).

Парные дефекты Френкеля возникают легче в кристаллах, содержащих большие межатомные промежутки, чем в плотноупакованных. В последних для междоузельных атомов нет места. Примером кристаллов первого типа являются кристаллы со структурой алмаза и каменной соли, а кристаллов второго типа – металлы с плотной упаковкой. Так, например, маловероятно встретить при обычных условиях междоузельные атомы в гранцентрированных металлах. Кроме парных дефектов по Френкелю, в кристаллах имеются и одиночные точечные дефекты – вакансии, впервые рассмотренные В. Шоттки (рисунок 5.4). Дефекты по Шоттки обычно встречаются в кристаллах с плотной упаковкой атомов, где образование междоузельных атомов затруднено и энергетически не выгодно. Процесс образования дефектов в таком кристалле может

происходить следующим образом. Некоторые атомы из приповерхностного слоя в результате теплового движения могут выйти из кристалла на поверхность. Образовавшаяся вакансия мигрирует затем в объем кристалла. Образование дефектов по Шоттки уменьшает плотность кристалла из-за увеличения его объема при постоянной массе. При образовании дефектов по Френкелю плотность остается неизменной, так как объем кристалла не изменяется.

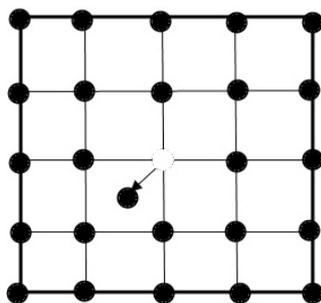


Рисунок 5.3 – Дефекты Френкеля

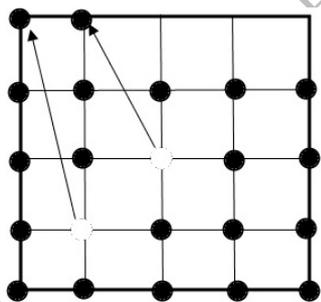


Рисунок 5.4 – Дефекты Шоттки

Точечные дефекты типа вакансий имеются в каждом кристалле, как бы тщательно он ни выращивался. Более того, в реальном кристалле вакансии постоянно зарождаются и исчезают под действием тепловых флуктуаций. По формуле Больцмана равновесная концентрация вакансий  $n_B$  в кристалле при данной температуре ( $T$ ) определится так:

$$\frac{n_B}{n} = e^{-\frac{E_B}{kT}},$$

где  $n$  – число атомов в единице объема кристалла,  
 $e$  – основание натуральных логарифмов,  
 $k$  – постоянная Больцмана,  
 $E_B$  – энергия образования вакансий.

Для большинства кристаллов энергия образования вакансий примерно равна 1 эв, при комнатной температуре  $kT \approx 0,025$  эв, следовательно,

$$\frac{n_v}{n} \approx e^{-\frac{1}{0,025}} \approx 10^{-14}.$$

При повышении температуры относительная концентрация вакансий довольно быстро растет: при  $T = 600^\circ \text{ К}$  она достигает  $10^{-5}$ , а при  $900^\circ \text{ К}$  –  $10^{-2}$ .

Аналогичные рассуждения можно сделать относительно концентрации дефектов по Френкелю, с учетом того, что энергия образования внедрений значительно больше энергии образования вакансии.

### 5.3 Дислокации

К линейным дефектам кристаллической решетки относятся дислокации. Простейшими видами дислокаций являются краевая и винтовая дислокации. Об их характере можно судить по рисунку 5.5.

На рисунке 5.5, а изображено строение идеального кристалла в виде семейства параллельных друг другу атомных плоскостей. Если одна из этих плоскостей обрывается внутри кристалла (рисунок 5.5, б), то место обрыва ее образует краевую дислокацию. В случае винтовой дислокации (рисунок 5.5, в) характер смещения атомных плоскостей иной.

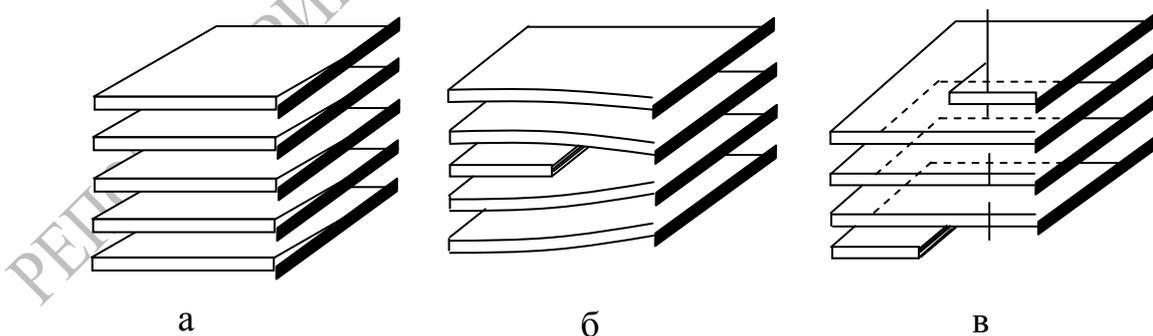


Рисунок 5.5 – Простейшие виды дислокаций:

- а – идеальный кристалл;
- б – краевая дислокация;
- в – винтовая дислокация

Здесь нет обрыва внутри кристалла какой-нибудь из атомных плоскостей, но сами атомные плоскости представляют собой систему, подобную винтовой лестнице.

По существу, это одна атомная плоскость, закрученная по винтовой линии. Если обходить по этой плоскости вокруг оси винтовой дислокации, то с каждым оборотом будем подниматься или опускаться на один шаг винта, равный межплоскостному расстоянию.

Любая конкретная дислокация может быть представлена как сочетание краевой и винтовой дислокаций.

Дислокации, являясь протяженными дефектами кристалла, охватывают своим упругим полем искаженной решетки гораздо большее число узлов, чем атомные дефекты. Ширина дислокации составляет всего несколько периодов решетки, а ее длина достигает многих тысяч периодов. Энергия дислокаций оценивается величиной порядка  $4 \cdot 10^{-19}$  Дж на 1 м длины дислокации. Энергия дислокаций, рассчитанная на одно межатомное расстояние вдоль длины дислокации, для разных кристаллов лежит в пределах от 3 до 30 Эв. Такая большая энергия, необходимая для создания дислокаций, является причиной того, что число их практически не зависит от температуры. В отличие от вакансий, вероятность возникновения дислокаций за счет флуктуации теплового движения пренебрежимо мала для всего интервала температур, в котором возможно кристаллическое состояние.

В недеформированных металлических кристаллах через площадку в  $1 \text{ см}^2$  проходит  $10^6$ – $10^8$  дислокаций, при пластической деформации плотность дислокаций возрастает в тысячи, а иногда и в миллионы раз.

Важнейшим свойством дислокаций является их легкая подвижность и активное взаимодействие между собой и с любыми другими дефектами решетки. Для того, чтобы вызвать движение дислокации, достаточно создать в кристалле напряжение сдвига порядка  $10 \text{ Н/мм}^2$ . Уже под влиянием такого небольшого напряжения дислокация будет перемещаться в кристалле, пока не встретит какого-либо препятствия, которым может быть граница зерна, другая дислокация, атом внедрения и т. д. При встрече с препятствием дислокация искривляется, огибает препятствие, образуя расширяющуюся дислокационную петлю, которая затем отшнуровывается и образует отдельную дислокационную петлю. Причем в области обособленной расширяющейся петли остается отрезок линейной дислокации (между двумя препятствиями), который под воздействием внешнего напряжения снова будет

изгибаться, и весь процесс повторится снова. Таким образом, при взаимодействии движущихся дислокаций с препятствиями происходит рост числа дислокаций.

## 5.4 Границы зерен

Поликристаллы состоят из большого числа мелких монокристаллических зерен, разделенных некоторыми зонами перехода, получившими название границ зерен.

Граница зерна представляет собой поверхность между двумя монокристаллами различной ориентации, примыкающими друг к другу таким образом, что отсутствует нарушение сплошности вещества.

Долгое время считалось, что это аморфный слой толщиной в несколько десятков нанометров. Однако к настоящему времени надежно установлено, что ширина области «плохого» материала на границе между зернами не превышает одного – двух межатомных расстояний.

Границы с разориентацией соседних зерен менее  $10^\circ$  относятся к малоугловым, а с большей разориентацией – к высокоугловым. Все субзеренные границы состоят из дислокаций.

Малоугловые границы возникают при росте кристаллов из расплава и при пластической деформации. Малоугловая граница притягивает к себе точечные дефекты, в том числе и примесные атомы, вследствие упругого взаимодействия с ними дислокаций, составляющих границу. Примесные атомы тормозят миграцию малоугловых границ, стабилизируя субструктуру.

Границы зерен, выросших из разных центров при кристаллизации и фазовых превращениях в твердом состоянии, чаще всего бывают высокоугловыми.

Границы зерен оказывают существенное влияние на многие свойства кристаллов, в частности на электропроводность, поглощение ультразвука, оптические свойства и т. д. Наличие границ приводит к тому, что в поликристаллах коэффициент диффузии примесей значительно больше, чем в монокристаллах.

## 5.5 Прочность твердых тел

Рассмотрим, какое влияние оказывают дефекты кристалла на его прочность.

Прочность идеального кристалла можно рассчитать как силу, необходимую для того, чтобы оторвать атомы (ионы, молекулы) друг от друга, либо сдвинуть их, преодолев силы межатомного сцепления, т. е. идеальная прочность кристалла должна определяться произведением величины сил межатомной связи на количество атомов, приходящихся на единицу площади соответствующего сечения кристалла.

Прочность реальных кристаллов на сдвиг обычно на три – четыре порядка ниже расчетной идеальной прочности (таблица 5.1). Такое большое снижение прочности кристалла нельзя объяснить уменьшением рабочей площади поперечного сечения образца за счет пор, каверн и микротрещин.

Таблица 5.1 – Значения скалывающих напряжений некоторых металлов

Металл	Скалывающие напряжения, МПа	
	теоретические	экспериментальные
Железо	8000	28
Медь	4400	5
Цинк	3500	2
Алюминий	3500	8

Причинами столь разительного несоответствия теоретической и практической прочности являются не свойства совершенной кристаллической структуры тела, а наличие в кристалле разного рода несовершенств, дефектов, а также влияние на результаты исследования масштабного фактора при испытании образцов разного объема. Расчеты и опыт показывают, что зависимость между количеством дефектов и прочностью схематически можно представить кривой, изображенной на рисунке. 5.6.

Из рисунка 5.6 видно, что прочность материала высока, когда в нем либо совсем нет дислокаций, либо их очень много.

Практически все существующие и разрабатываемые способы упрочнения относятся к правой части этой кривой, т. е. имеют своей

целью увеличение плотности дислокаций в металле. Дело в том, что бездислокационный кристалл нужных размеров вырастить практически невозможно. Исключение представляют материалы в виде нитевидных кристаллов.

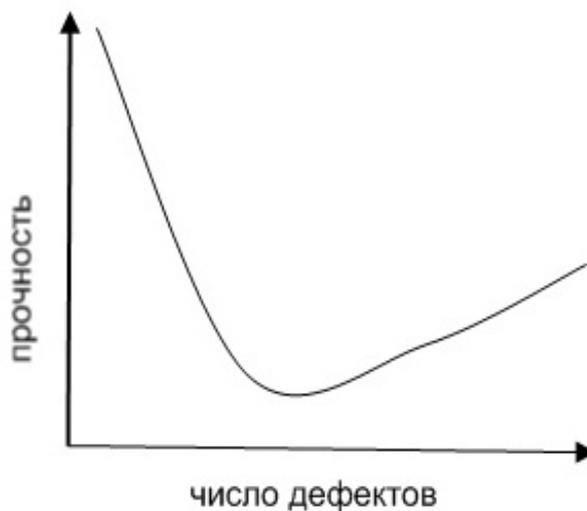


Рисунок 5.6 – Зависимость прочности от плотности дефектов

## Лекция 6

### Механические свойства твердых тел

6.1 Напряжения

6.2 Деформации

6.3 Диаграммы деформаций

6.4 Закон Гука для изотропных твердых тел

6.5 Закон Гука для анизотропных твердых тел

Механические свойства твердого тела отражают его реакцию на воздействие некоторых внешних факторов. В простейшем случае такими внешними факторами являются механические воздействия: сжатие, растяжение, изгиб, удар, кручение. Механические свойства определяются, в первую очередь, силами связи, действующими между атомами или молекулами, составляющими твердое тело.

#### 6.1 Напряжения

Если тело находится под действием внешних сил, то в каждой его точке возникают механические напряжения. В этом случае говорят, что тело находится в напряженном состоянии. Если в таком теле выделить какой-либо элемент объема, то на него действуют два типа сил:

1) объемные силы (например, сила тяжести), действующие на все элементы тела; их значение пропорционально объему элемента;

2) силы, действующие на поверхность элемента со стороны окружающих его частей тела. Эти силы пропорциональны площади поверхности элемента. Такую силу, отнесенную к единичной площади, называют напряжением.

Например, при осевом растяжении изотропного цилиндрического стержня (рисунок 6.1) в условиях статического равновесия внешняя сила  $F$  уравнивается внутренней силой сопротивления:

$$F = \sigma S .$$

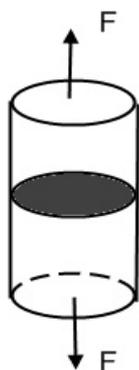


Рисунок 6.1 – К определению понятия механического напряжения

При описании напряженного состояния будем считать, что напряжение во всем теле однородно, все части тела находятся в равновесии, объемные силы отсутствуют. Выберем любую точку  $O$  в объеме этого тела и вокруг нее построим бесконечно малый куб (рисунок 6.2).

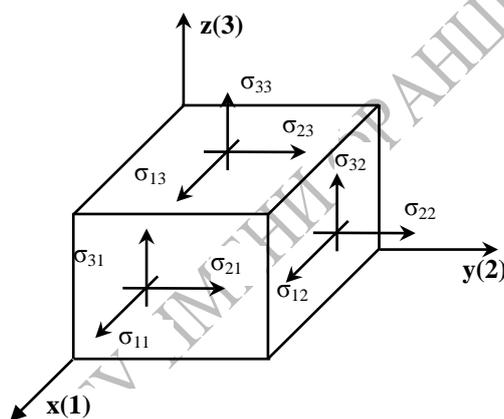


Рисунок 6.2 – Напряжения, действующие на грани элементарного куба

Три взаимно перпендикулярных оси  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , исходящие из этой точки, выберем в качестве прямоугольной системы координат. Поскольку в дальнейшем при написании формул удобнее оперировать цифрами, обозначим ось  $x$  цифрой 1, ось  $y$  – цифрой 2 и ось  $z$  – цифрой 3. Ребра элементарного куба параллельны осям  $Ox$ ,  $Oy$ ,  $Oz$ .

При равновесии силы, действующие на противоположные грани, равны, поэтому достаточно рассмотреть силы, действующие на три взаимно перпендикулярные грани. Каждое из напряжений, действующих на три непараллельные грани куба, раскладываем на одну нормальную составляющую и две касательные, т. е. лежащие в рассматриваемой грани.

Обозначим  $\sigma_{ij}$  компоненту напряжения, действующую в направлении  $i$  на грань куба, перпендикулярную оси  $j$ . Напряжения  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ ,  $\sigma_{33}$  – нормальные (растягивающие или сжимающие) напряжения;  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{13}$ ,  $\sigma_{23}$  и т. д. – касательные (скалывающие или сдвиговые) напряжения.

Итак, напряженное состояние в точке характеризуется девятью величинами  $\sigma_{ij}$ , которые являются компонентами тензора второго ранга – тензора механических напряжений:

$$T_{\text{напр}} = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{vmatrix}.$$

Так как элементарный куб находится в состоянии равновесия, то можно показать, что  $\sigma_{12} = \sigma_{21}$ ,  $\sigma_{13} = \sigma_{31}$ ,  $\sigma_{23} = \sigma_{32}$ . Отсюда следует, что из девяти компонент только шесть являются независимыми и тензор оказывается симметричным, т. е. компоненты, симметричные относительно главной диагонали тензора, равны между собой ( $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ ).

Напряженное состояние, возникающее в твердом теле, существенно влияет на процессы его деформации и разрушения. Важной характеристикой напряженного состояния является коэффициент «мягкости», равный отношению максимальных касательных напряжений к максимальным нормальным. Чем меньше этот коэффициент, тем «жестче» напряженное состояние. Касательные напряжения способствуют развитию пластической деформации, а нормальные – разрыву межатомных связей, хрупкому разрушению твердого тела.

## 6.2 Деформации

Деформация – изменение объема или формы твердого тела без изменения его массы под действием внешней силы. Деформация – это процесс, при котором изменяется расстояние между какими-либо точками тела. Простейшие виды деформации: растяжение, сжатие, сдвиг, кручение, изгиб.

Элементарной деформацией при одноосном растяжении цилиндрического образца является удлинение. При приложении растягивающей силы образец увеличивается в длине и уменьшается в диаметре. Обычно деформацию выражают в относительных

единицах. Так, если образец имел начальную длину  $l_0$  и  $l_k$  после приложения растягивающей силы (рисунок 6.3), то относительная деформация образца

$$\varepsilon = \frac{l_k - l_0}{l_0}.$$

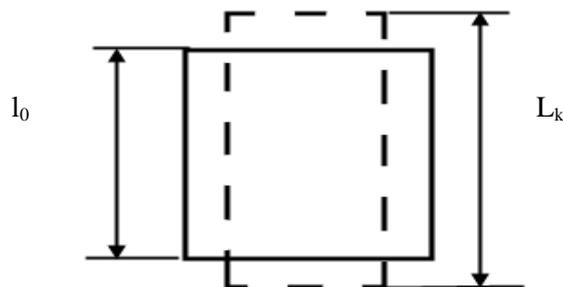


Рисунок 6.3 – Удлинение цилиндрического образца при растяжении

Для полного описания деформированного состояния кроме удлинений (укорочений) необходимо знать сдвиги, возникающие под действием касательных напряжений. При механических испытаниях принято характеризовать деформации относительным изменением линейных размеров образцов, а также углом сдвига, т. е. углом, на который изменился первоначальный прямой угол элемента поверхности деформируемого тела или образца. Относительным сдвигом называют тангенс угла сдвига (рисунок 6.4):

$$\operatorname{tg}(\gamma) = \gamma = \frac{\Delta l}{h}.$$

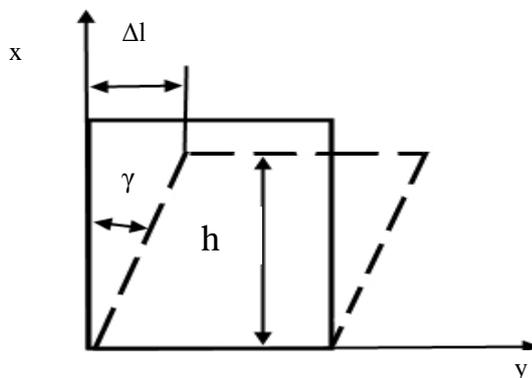


Рисунок 6.4 – Изменение формы и размера тела под действием касательных напряжений

Любая деформация может быть представлена в виде определенной комбинации сдвигов и удлинений. В общем случае деформированное состояние в выбранной точке характеризуется девятью величинами  $\epsilon_{ij}$ , которые являются компонентами тензора второго ранга – тензора деформаций:

$$T_{def} = \begin{vmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{vmatrix}.$$

Рассматривая случай объемной деформации твердого тела, выберем в качестве осей координат три ортогональные оси  $x$ ,  $y$ ,  $z$  с началом в точке  $O$  (рисунок 6.5). Пусть точка  $O$  после деформации осталась на месте, а все остальные точки тела изменили свои положения. Определим положение точки  $A(x, y, z)$  до деформации радиус-вектором  $\bar{r}$ . После деформации точка  $A(x, y, z)$  переместится в положение  $A'(x', y', z')$ , определяемое радиусом-вектором  $\bar{r}'$ . Вектор  $\overline{AA'} = \bar{r}' - \bar{r} = \bar{U}(u, v, w)$  называется вектором смещения,  $u, v, w$  – компоненты вектора смещения по осям  $x, y, z$ .

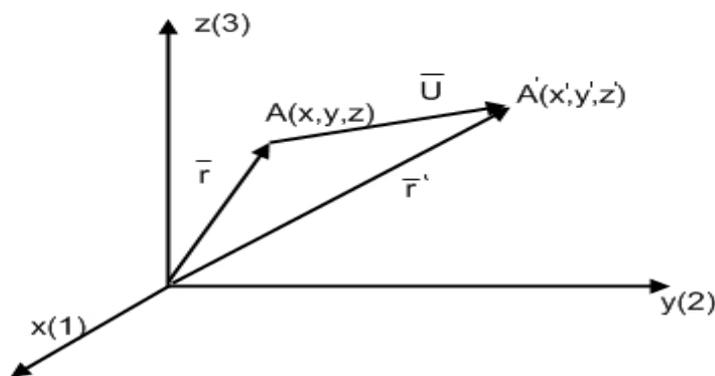


Рисунок 6.5 – Координатные оси для описания упруго деформированного состояния

Компоненты вектора смещения связаны с компонентами тензора деформаций соотношениями Коши:

$$\begin{aligned} \epsilon_{11} &= \frac{\partial u}{\partial x}, \quad \epsilon_{22} = \frac{\partial v}{\partial y}, \quad \epsilon_{33} = \frac{\partial w}{\partial z}, \\ \epsilon_{12} = \epsilon_{21} &= \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right), \\ \epsilon_{13} = \epsilon_{31} &= \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right), \\ \epsilon_{32} = \epsilon_{23} &= \frac{1}{2} \left( \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right). \end{aligned}$$

Компоненты  $\varepsilon_{11}$ ,  $\varepsilon_{22}$ ,  $\varepsilon_{33}$  задают относительное удлинение вдоль соответствующих осей, а компоненты  $\varepsilon_{12}$ ,  $\varepsilon_{13}$ ,  $\varepsilon_{23}$  задают изменения углов, вызванные приложением нагрузки.

### 6.3 Диаграммы деформаций

Механические свойства твердых тел наиболее полно описываются диаграммами деформации. Диаграммы деформации представляют собой зависимости между механическими напряжениями, которые возникают в твердом теле при приложении к нему внешней силы, и деформациями. Из диаграмм деформации получают систему характеристик прочности (пределы прочности, текучести, упругости, относительные удлинения, сужения и др.).

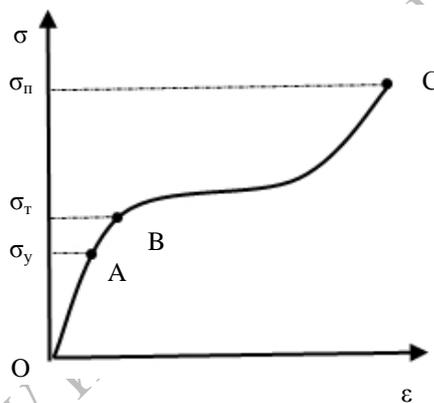


Рисунок 6.6 – Диаграмма деформации

На рисунке 6.6 приведена типичная диаграмма деформации для одноосного растяжения цилиндрического образца. Как видно из рисунка 6.6, кривая  $OC$  обнаруживает несколько характерных особенностей. Так, при малых напряжениях наблюдается линейная зависимость деформации от напряжения (участок  $OA$ ). Другой особенностью участка  $OA$  является то, что после снятия нагрузки форма и размеры образца восстанавливаются, т. е. деформация оказывается обратимой. Обратимость деформации на участке  $OA$  наблюдается только в том случае, если нагрузка прилагается и снимается сравнительно быстро. Если нагрузка приложена в течение большого промежутка времени, то мы сталкиваемся с явлением «крипа» (ползучести), а следовательно, и с необратимостью деформации. Прямолинейный участок  $OA$  называют областью упругой деформации.

За пределами упругой области при переходе через точку А (напряжение, соответствующее этой точке, называют пределом упругости  $\sigma_y$ ) кривая переходит в так называемую пластическую область. Величина  $\sigma_T$  соответствует пределу текучести – минимальному напряжению, при котором деформация продолжает возрастать без увеличения нагрузки. Точка С кривой соответствует пределу прочности  $\sigma_n$ . При достижении предела прочности образец разрушается.

## 6.4 Закон Гука для изотропных твердых тел

Основные закономерности поведения твердых тел в упругой области экспериментально впервые были изучены Р. Гуком. Им установлено, что при нагружении изотропного тела, когда деформации и напряжения достаточно малы, деформация пропорциональна приложенному напряжению (закон Гука):

$$\varepsilon = S\sigma,$$

где  $\varepsilon$  – продольная деформация при растяжении;  
 $S$  – константа упругой податливости, или просто податливость;  
 $\sigma$  – напряжения.

Закон Гука можно записать и в такой форме:

$$\sigma = C\varepsilon,$$

где  $C$  – константа упругой жесткости, или просто жесткость.

В литературе, особенно технической,  $C$  часто называют модулем Юнга и обозначают  $E$ , тогда

$$\sigma = E\varepsilon.$$

Закон Гука для сдвиговой деформации при действии касательных (скальвающих) напряжений имеет такой же простой вид, как и для случая растяжения:

$$\tau = G \cdot \operatorname{tg}(\gamma),$$

где  $G$  – модуль сдвига (или модуль упругости при сдвиге);  
 $\operatorname{tg}(\gamma)$  – тангенс угла сдвига.

Закон Гука в приведенной выше форме определяет зависимость между напряжением и деформацией в одном и том же направлении, т. е. в направлении приложения внешней силы. Такая запись носит название элементарного закона Гука.

Однако деформация может возникать и в направлениях, отличных от направления приложения силы. В этих случаях закон Гука в элементарной форме уже недостаточен, и необходимо воспользоваться обобщенным законом Гука. В самом деле, при одноосном растяжении цилиндрического образца происходит не только его удлинение в направлении приложенной силы, но и сжатие образца в поперечных направлениях, т. е. имеет место трехмерная деформация. Поперечная деформация при упругом растяжении или сжатии характеризуется коэффициентом Пуассона  $\nu$ , равным отношению изменения размеров в поперечном направлении к их изменению в продольном направлении. Для большинства твердых тел значения  $\nu$  лежат между 0,25 и 0,35.

Обобщенный закон Гука устанавливает линейную зависимость не только между одним напряжением и соответствующей деформацией, а между всеми компонентами тензора напряжений и компонентами тензора деформации.

Обобщенный закон Гука для изотропного тела записывают в следующем виде:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{11} = \varepsilon_x &= \frac{1}{E} [\sigma_{11} - \nu(\sigma_{22} + \sigma_{33})] = \frac{1}{E} [\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)], \\ \varepsilon_{22} = \varepsilon_y &= \frac{1}{E} [\sigma_{22} - \nu(\sigma_{11} + \sigma_{33})] = \frac{1}{E} [\sigma_y - \nu(\sigma_x + \sigma_z)], \\ \varepsilon_{33} = \varepsilon_z &= \frac{1}{E} [\sigma_{33} - \nu(\sigma_{22} + \sigma_{11})] = \frac{1}{E} [\sigma_z - \nu(\sigma_y + \sigma_x)], \\ \varepsilon_{12} = \varepsilon_{xy} &= \frac{\sigma_{12}}{G} = \frac{\tau_{xy}}{G}, \\ \varepsilon_{13} = \varepsilon_{xz} &= \frac{\sigma_{13}}{G} = \frac{\tau_{xz}}{G}, \\ \varepsilon_{23} = \varepsilon_{yz} &= \frac{\sigma_{23}}{G} = \frac{\tau_{yz}}{G}.\end{aligned}$$

Константы упругости связаны между собой выражением

$$G = E / 2(1 + \nu).$$

Таким образом, зная две константы, можно всегда определить третью.

## 6.5 Закон Гука для анизотропных твердых тел

Монокристаллические твердые тела являются телами анизотропными. В общем случае для монокристаллов любые произвольно выбранные направления по свойствам неэквивалентны.

Как уже отмечалось, напряжения и деформации описываются тензорами второго ранга, каждый из которых определяется девятью компонентами. Если деформация бесконечно мала и однородна, то каждая компонента тензора деформации линейно связана со всеми компонентами тензора напряжений и, наоборот, каждая компонента тензора напряжения линейно связана со всеми компонентами тензора деформаций. В этом заключается сущность закона Гука для анизотропных твердых тел. Математический закон Гука для монокристаллов запишется в виде

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} ,$$

либо как

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} ,$$

где  $s_{ijkl}$  и  $C_{ijkl}$  – константы податливости и жесткости кристалла соответственно. Всего будет 81 компонента  $s_{ijkl}$  и 81 компонента  $C_{ijkl}$ .

Величины  $s_{ijkl}$  и  $C_{ijkl}$  образуют тензор четвертого ранга. Тензор, составленный из коэффициентов  $C_{ijkl}$ , называют тензором упругой жесткости или просто тензором упругости. Тензор, составленный из коэффициентов  $s_{ijkl}$ , называют тензором упругой податливости.

Так как тензоры деформации и напряжения являются симметричными тензорами второго ранга ( $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$  и  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ ), то независимых компонент  $s_{ijkl}$  и  $C_{ijkl}$  будет уже не 81, а только 36, поскольку в этом случае

$$S_{ijkl} = S_{jikl} , S_{ijkl} = S_{ijlk} ,$$

$$C_{ijkl} = C_{jikl} , C_{ijkl} = C_{ijlk} .$$

Для кристаллов тензоры упругих модулей, каждый из которых составлен из 36 компонент, в свою очередь, также являются симметричными, т. е. компоненты  $s_{ijkl}$  и  $C_{ijkl}$  симметричны и относительно перестановки пар индексов:

$$S_{ijkl} = S_{klij} ,$$

$$S_{ijkl} = S_{klij} .$$

Наличие таких равенств приводит к тому, что в общем случае число независимых компонент тензоров упругих модулей сокращается с 36 до 21 – столько констант имеет твердое тело, не обладающее никакой симметрией.

При решении многих конкретных задач для упругих модулей полезна запись в матричных обозначениях, поскольку она уменьшает число индексов у компонентов.

При матричной записи двойное сочетание  $ij = m$  и  $kl = n$  заменяется одним индексом от 1 до 6 по следующей схеме:

11–1; 22–2; 33–3; 23, 32–4; 31, 13–5; 12, 21–6.

Коэффициенты упругой жесткости и упругой податливости можно представить в виде матриц :

$$\{C_{mn}\} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix},$$

$$\{S_{mn}\} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66} \end{pmatrix}.$$

Полное число упругих констант сокращается в зависимости от симметрии кристалла. Так, если кристалл обладает триклинной симметрией, то полное число упругих констант равно 21, а для кристаллов кубической симметрии оно равно 3. Основное свойство кубического кристалла состоит в том, что направления  $\pm x$ ,  $\pm y$ ,  $\pm z$  взаимно перпендикулярны и полностью эквивалентны. Это приводит к тому, что для кубических кристаллов имеется лишь три независимые компоненты и набор постоянных упругой жесткости сводится к матрице:

$$\{C_{ik}\} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}.$$

Однако, если образец кубического кристалла вырезан в каком-либо направлении, отличающемся даже на малый угол от основных кристаллографических направлений, то он в общем случае приобретает свойства кристаллов триклинной системы.

## Лекция 7

### Основы динамики кристаллической решетки

7.1 Одномерные колебания однородной струны

7.2 Колебания цепочки одинаковых атомов

7.3 Колебания цепочки атомов 2 сортов

7.4 Фононы

До сих пор мы считали, что частицы, находящиеся в узлах кристаллической решетки, являются неподвижными. Это предположение позволило нам разобраться с геометрией кристаллов и с природой сил взаимодействия частиц решетки. В то же время ряд физических свойств, в частности теплоемкость, теплопроводность, термическое расширение, электропроводность и др., не может быть объяснен без учета колебания частиц в узлах кристаллической решетки. В твердом теле атомы при любой температуре непрерывно совершают колебания около их среднего положения равновесия. При небольших амплитудах такие колебания можно считать гармоническими. С повышением температуры амплитуды и энергии этих колебаний увеличиваются. Так как атомы в твердом теле сильно связаны друг с другом, то возбуждение колебаний одного из атомов передается ближайшим атомам, которые, в свою очередь, передают это возбуждение своим соседям и т. д. Все возможные колебания сильно связанных между собой атомов можно представить как совокупность взаимодействующих упругих волн различной длины, распространяющихся по всему объему кристалла. Рассмотрим ряд простейших моделей, учитывающих динамику колебаний и найдем закономерности колебаний частиц в узлах решетки.

#### 7.1 Одномерные колебания однородной струны

Рассмотрим распространение продольных волн в однородной неограниченной струне с линейной плотностью  $\rho$ . В этом случае движение каждого из элементов струны происходит лишь в направлении ее длины. При распространении продольной волны на элемент толщиной  $\Delta x$  (см. рисунок 7.1) действуют силы: слева  $S\sigma(x)$  и справа  $S\sigma(x+\Delta x)$ , где  $S$  – площадь поперечного сечения струны,  $\sigma(x)$  и  $\sigma(x+\Delta x)$  – нормальные упругие напряжения.

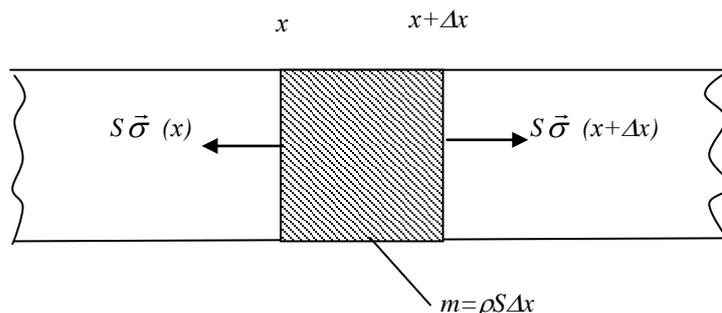


Рисунок 7.1 – К выводу уравнения движения упругих волн в струне

На элемент  $\Delta x$  действует результирующая сила

$$F = S\sigma(x + \Delta x) - S\sigma(x).$$

Под действием этой силы элемент  $\Delta x$  испытывает смещение.

Обозначив  $u(x, t)$  смещение центра масс элемента  $\Delta x$ , запишем в соответствии со вторым законом Ньютона уравнение его движения

$$\rho S \Delta x \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = S\sigma(x + \Delta x) - S\sigma(x),$$

где  $\rho S \Delta x = m$  – масса элемента  $\Delta x$ , а  $\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$  – ускорение. Уравнение можно переписать в виде

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{y(x + \Delta x) - y(x)}{\Delta x}.$$

При  $\Delta x \rightarrow 0$  оно перейдет в уравнение

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma}{\partial x}.$$

Согласно закону Гука для изотропных твердых тел

$$\sigma = E\varepsilon,$$

где  $E$  – модуль упругости (модуль Юнга),  $\varepsilon = \frac{\partial u}{\partial x}$  – деформация в точке.

Отсюда

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = E \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} = E \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}.$$

Тогда уравнение движения для смещения  $u(x, t)$  окончательно примет вид

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{E}{\rho} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}.$$

Это обычное волновое уравнение для упругих волн, распространяющихся вдоль струны. Решение этого уравнения будем искать в виде бегущей монохроматической волны:

$$u = u_0 \exp[i(kx - \omega t)] = u_0 \sin 2\pi(x/\lambda - \nu t) = u_0 \sin(kx - \omega t)$$

где  $u_0$  – амплитуда колебания;

$\nu$  – частота колебаний;

$\omega = 2\pi\nu$  – круговая частота;

$t$  – время,  $\lambda$  – длина волны;

$k = 2\pi/\lambda$  – волновое число.

После подстановки последнего выражения в волновое уравнение получим дисперсионное соотношение

$$\omega = \sqrt{\frac{E}{\rho}} k = \nu k.$$

Из дисперсионного соотношения следует, что для упругой волны, распространяющейся в неограниченно протяженной струне, частота колебаний линейно зависит от волнового числа (рисунок 7.2).

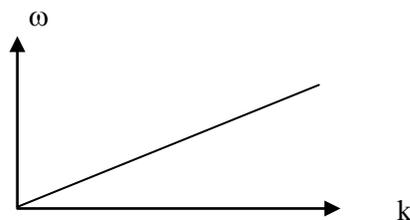


Рисунок 7.2 – Дисперсионная зависимость для непрерывной струны

При этом скорость распространения волны для данного материала – величина постоянная. Для железной струны ( $E = 2,1 \cdot 10^{11}$  Па,  $\rho = 7,8 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>) имеем  $v = 5 \cdot 10^3$  м/с.

Как видно из рисунка 7.2, модуль волнового числа может меняться от 0 до  $\infty$ , а следовательно, частота колебаний меняется непрерывно от 0 до  $\infty$ . Поскольку энергия  $E = 2\pi\hbar\omega$ , то энергия колебаний может неограниченно возрасти. Это противоречит физическим представлениям о строении кристаллической решетки. Следовательно, модель струны является слишком грубой вследствие предположения о непрерывности распределения вещества в объеме кристалла. Поэтому рассмотрим случай дискретного распределения вещества.

## 7.2 Колебания цепочки одинаковых атомов

В качестве одномерной модели твердого тела рассмотрим цепочку из  $n$  одинаковых атомов с массой  $M$  и межатомным расстоянием  $a$ , которые могут перемещаться вдоль прямой линии (рисунок 7.3).

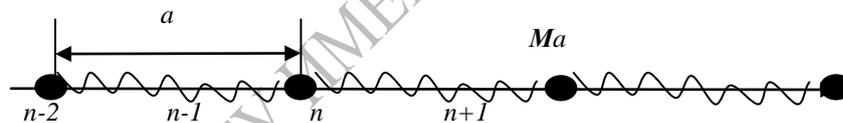


Рисунок 7.3 – Линейная цепочка из одинаковых атомов

Каждый атом в такой системе обладает одной степенью свободы, а вся система –  $N$  степенями свободы.

Допустим, что в момент времени  $t = 0$  мы сместили из положения равновесия атом с номером  $n = 0$  на расстояние  $u_0$ . Так как атомы в цепочке связаны друг с другом силами связи, то такое возбуждение распространится по цепочке в виде волны сжатия, и все остальные атомы сместятся из своих положений равновесия.

Пусть  $u_n(x, t)$  – это смещение в какой-то момент времени  $n$ -го атома относительно его положения равновесия в точке с координатой  $x_n = n \cdot a$ . Если смещения атомов из положения равновесия малы по сравнению с расстоянием  $a$ , то силы межатомного взаимодействия можно считать квазиупругими (согласно закону Гука, они

пропорциональны смещениям). Атомы в цепочке как бы связаны между собой упругими пружинками, каждая из которых характеризуется упругой постоянной  $C$ , а смещение  $u_n$  описывает колебания атома вблизи положения равновесия.

Найдем уравнение движения  $n$ -го атома. Будем считать, что каждый атом взаимодействует лишь с ближайшими соседями, которые оказывают на него наиболее сильное влияние. Влиянием более удаленных атомов будем пренебрегать. Рассмотрим силы, действующие на  $n$ -й атом. Исходя из предположения о взаимодействии с ближайшими соседями, силы, действующие на  $n$ -й атом, можно представить в виде результирующей силы:

$$F_n = \beta(u_{n+1} - u_n) - \beta(u_n - u_{n-1}) = \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n),$$

где  $\beta$  – силовая постоянная, которая связана с упругой постоянной  $C = \beta a$ .

Зная выражение для силы, запишем закон движения  $n$ -го атома:

$$M\ddot{u}_n = \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n).$$

Решение этого уравнения будем искать в виде бегущей волны:

$$u_n = u_0 \exp[i(k \cdot n \cdot a - \omega t)] = u_0 \exp[i(k \cdot x_n - \omega t)],$$

где  $u_0$  – определяет смещение атома с  $n = 0$  в момент времени  $t = 0$ ;

$\omega$  – круговая частота;

$k = 2\pi/\lambda$  – волновое число.

Подставим решение в уравнение движения  $n$ -го атома:

$$-\omega^2 M = -4\beta \sin^2 \frac{ka}{2}.$$

Из данного выражения следует дисперсионное соотношение для волн, распространяющихся в цепочке из одинаковых атомов:

$$\omega = \pm \sqrt{\frac{4\beta}{M}} \sin \frac{ka}{2}.$$

Поскольку  $\omega$  не может быть отрицательной величиной, минус соответствует области отрицательных значений  $k$  (рисунок 7.4).

Из анализа закона дисперсии следует, что при значении волнового числа  $|k| = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\pi}{a}$ , т. е. при коротких длинах волн  $\lambda = 2a$ , циклическая

частота колебаний достигает максимального значения  $\omega = \omega_{\max} = \sqrt{\frac{4\beta}{M}}$ .

Оценим величину  $\omega_{max} \approx v_{зв} k$ , где  $v_{зв}$  – скорость распространения акустических волн. Можно считать, что  $v = 5 \cdot 10^3$  м/с. Если принять для твердых тел  $a = 3 \cdot 10^{-10}$  м, то  $k = \frac{\pi}{a} \approx 10^{10}$  м<sup>-1</sup> и  $\omega_{max} \approx 5 \cdot 10^{13}$  с<sup>-1</sup>, что по порядку величины соответствует частотам тепловых колебаний атомов в твердых телах.

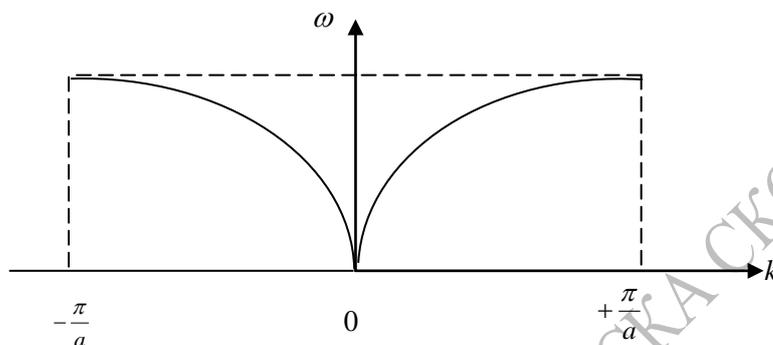


Рисунок 7.4 – Дисперсионная кривая для линейной цепочки, состоящей из одинаковых атомов

При малых значениях  $k$  (что соответствует длинам волн, значительно большим, чем расстояния между атомами в цепочке)  $\omega$  зависит от  $k$  линейно, как и для случая непрерывной упругой струны с линейной плотностью.

Таким образом, отличие дискретной цепочки от непрерывной струны заключается в отсутствии пропорциональности между частотой  $\omega$  и волновым числом  $k$ . Это связано с дисперсией волн. Короткие волны, которым соответствует более высокая частота колебаний частиц, вследствие инерции масс частиц распространяются медленнее, чем длинные волны. Наличие дисперсии волн проявляется в отклонении кривой  $\omega = \omega(k)$  от линейной зависимости, справедливой для упругой струны. Цепочка из одинаковых атомов ведет себя в отношении распространения акустических волн как упругая струна только лишь при длинах волн  $\lambda \gg 2a$ .

### 7.3 Колебания цепочки атомов 2 видов

Предположим, что имеем цепочку легких атомов с массой  $m$  и тяжелых с массой  $M$  (рисунок 7.5). Расстояние между атомами –  $a$ .

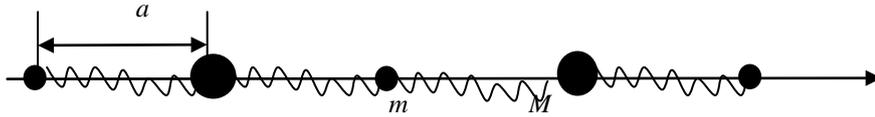


Рисунок 7.5 – Цепочка атомов двух видов

Пусть легкие атомы занимают четные положения, а тяжелые – нечетные. Запишем законы движения для легких и тяжелых частиц. Обозначим  $u_{2n}$  – смещение атома с массой  $m$ ,  $u_{2n-1}$  – смещение атома с массой  $M$ . Учтем влияние лишь ближайших соседей на движение данного атома. Влиянием более удаленных частиц будем пренебрегать.

Тогда для легких частиц:

$$m\ddot{u}_{2n} = \beta(u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n}),$$

а для тяжелых частиц:

$$M\ddot{u}_{2n+1} = \beta(u_{2n+2} + u_{2n} - 2u_{2n+1}).$$

С учетом того, что колебания атомов разных масс могут происходить с различными амплитудами  $u_1$  и  $u_2$ , решение этой системы уравнений будем искать в следующем виде:

$$u_{2n} = u_1 e^{i(2nak - \omega t)},$$

$$u_{2n+1} = u_2 e^{i((2n+1)ak - \omega t)}.$$

Подставим эти решения в уравнения движения и, сократив общий множитель  $e^{i(2nak - \omega t)}$  в каждом из уравнений, получим систему уравнений относительно  $u_1$  и  $u_2$ :

$$(2\beta - m\omega^2) u_1 - 2\beta \cos(ka) u_2 = 0;$$

$$-2\beta \cos(ka) u_1 + (2\beta - M\omega^2) u_2 = 0.$$

Система линейных однородных уравнений будет иметь ненулевое решение в том случае, если определитель равен нулю.

$$\begin{vmatrix} (2\beta - m\omega^2) & (-2\beta \cos ka) \\ (-2\beta \cos ka) & (2\beta - M\omega^2) \end{vmatrix} = 0.$$

Отсюда получаем уравнение, связывающее частоту  $\omega$  и волновое число  $k$ :

$$\omega^4 - 2\beta\left(\frac{m+M}{mM}\right)\omega^2 + \frac{4\beta^2}{mM}\sin^2(ka) = 0.$$

Корни этого уравнения

$$\omega^2 = \beta\left(\frac{m+M}{mM}\right) \pm \beta\sqrt{\left(\frac{m+M}{mM}\right)^2 - \frac{4}{mM}\sin^2(ka)}.$$

Отрицательные значения  $\omega$  не имеют физического смысла. Поэтому каждому волновому числу  $k$  соответствуют два значения  $\omega$ , а, следовательно, и две моды колебаний.

Итак, решение задачи о колебаниях атомов двух видов в цепочке, приводит к двум кривым зависимости  $\omega(k)$ , которые получили название двух ветвей закона дисперсии (рисунок 7.6). Нижнюю кривую называют акустической ветвью, верхнюю – оптической ветвью. Во всем интервале изменений волновых чисел  $k$  частота

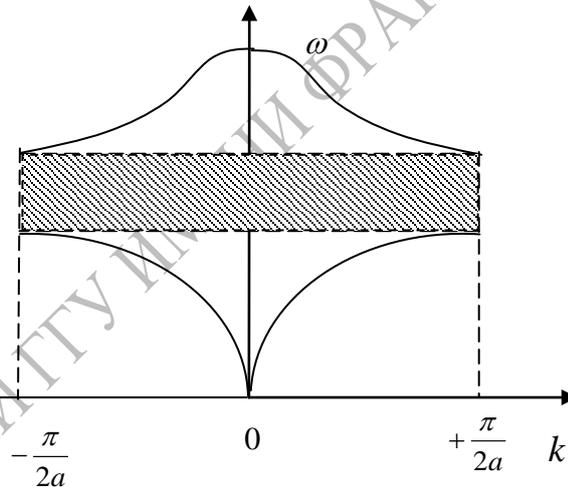


Рисунок 7.6 – Дисперсионные кривые для двухатомной линейной цепочки оптических колебаний больше частоты акустических.

Нижняя ветвь ведет себя аналогично кривой для одноатомной цепочки, поэтому она получила название акустической. Верхняя ветвь достигает максимальных значений при  $k = 0$  и принимает минимальные значения при  $k = \pm \frac{\pi}{2a}$ . Эту ветвь называют оптической, так как длинноволновые оптические моды в ионных кристаллах могут взаимодействовать с электромагнитным излучением.

Как видно из рисунка 7.6, две ветви разделены полосой

запрещенных частот (заштрихованная область на рисунке), в которой уравнения движения не имеют решения. Однако если в цепочке заменить, например, один или несколько атомов массы  $M$  на атомы массы  $m$ , т. е. ввести в структуру дефекты, то в запрещенной области частот появятся решения, которые называют локальными модами.

Выясним физический смысл различия между акустическими и оптическими модами колебаний атомов в цепочке.

Если рассмотреть нижнюю ветвь колебаний, то для нее амплитуды колебаний легких и тяжелых частиц будут равны (рисунок 7.7). Отсюда следует, что для нижней ветви спектра, колебания смещаются синхронно с одинаковыми амплитудами. Фактически для нижней ветви спектр колебаний будет представлять синусоиду, в которой смещаются вверх – вниз синхронно легкие и тяжелые атомы и соответственно их центры масс.

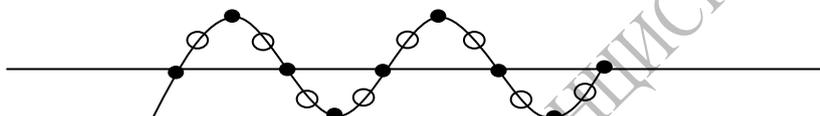


Рисунок 7.7 – Колебания атомов, соответствующие акустической моде

Рассмотрим верхнюю ветвь колебаний. Для колебания легких и тяжелых частиц происходят в противофазе, причем центр масс не меняет своего положения (рисунок 7.8).

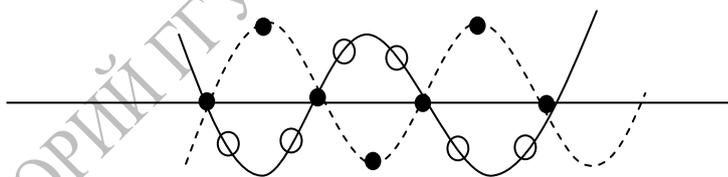


Рисунок 7.8 – Колебания атомов, соответствующие оптической моде

Таким образом, в цепочке, состоящей из атомов двух видов атомов, происходит разделение колебаний на акустическую и оптическую ветви. При этом частота оптических колебаний слабо зависит от волнового числа  $k$ , а для акустической ветви эта зависимость более сильная. Естественно предположить, что с усложнением модели и ее обобщением на трехмерный случай, спектр колебания также будет представлять набор ветвей колебаний (часть акустических, часть оптических). Спектр колебания реальных

материалов также может быть представлен в виде ветвей колебаний, что соответствует экспериментальным данным.

## 7.4 Фононы

Колебания передаются от частицы к частице и распространяются в виде волн. Всякое колебание можно разложить на два поперечных и одно продольное. Любое сложное (не синусоидальное) колебание можно представить в виде суммы синусоидальных колебаний разных периодов и амплитуд (метод Фурье). Таким образом, в кристалле установится система продольных и поперечных синусоидальных волн. Полное число независимых волн в кристалле равно утроенному числу узлов кристаллической решетки. Эти продольные и поперечные волны доходят до поверхности кристалла, отражаются от нее и, налагаясь на встречные волны, образуют сложную систему стоячих волн.

Аналогично тому, как в струне, закрепленной на концах, могут возникать стоячие волны вполне определенных длин (в длине струны должно укладываться целое число полуволн), в кристалле тоже устанавливаются серии дискретных стоячих волн, связанные с размерами кристалла и с его упругими свойствами.

Механизм этих тепловых упругих волн в кристаллах аналогичен механизму звуковых волн, поэтому их обычно называют акустическими волнами. Диапазон частот тепловых волн очень широк – от звуковых частот  $10^2$  до  $10^{13}$  Гц.

Скорость распространения тепловых волн совпадает со скоростью распространения звука. Энергия распределяется между всеми видами волн, но большая часть ее приходится на короткие волны. Теория тепловых упругих волн в кристаллах была разработана голландским физиком Дебаем в 1912 г.

Подобно энергии электромагнитных волн, энергия тепловых акустических волн тоже квантована. Аналогично кванту световой энергии фотону, квант звуковой энергии назван фононом. Энергия фонона выражается произведением постоянной Планка на частоту:

$$E = h\nu,$$

где  $E$  – энергия фонона;

$h$  – постоянная Планка;

$\nu$  – частота колебания.

Фононы относятся к категории квазичастиц. Основное отличие квазичастиц от обычных частиц (электронов, протонов, нейтронов, фотонов) заключается в том, что квазичастицы не могут существовать

в вакууме: для своего возникновения и существования они нуждаются в некоторой вещественной среде.

Фононы являются элементарными носителями движения в системе частиц, входящих в кристаллическую решетку и связанных друг с другом силами взаимодействия.

В газах частицы одновременно выполняют две функции: они являются элементарными «кирпичиками» самого вещества газа, т. е. выполняют функцию структурных единиц системы, и одновременно являются элементарными носителями движения в этой системе. В твердом теле две эти функции разделяются: атомы, молекулы или ионы представляют собой структурные единицы твердого тела, а фононы – структурные единицы переноса энергии в твердом теле.

В соответствии с постулатами квантовой механики частицы не могут находиться в покое даже при абсолютном нуле, так как это противоречит принципу неопределенности. Если частица покоится, то ее координаты точно фиксированы, но тогда неопределенность в импульсе частицы будет бесконечно большой, т. е. частица будет обладать большой кинетической энергией. Это противоречие позволяет сделать заключение, что самое низкое энергетическое состояние тела при  $T = 0^\circ \text{ К}$  тоже будет особым состоянием движения – так называемым нулевым движением. Особенность нулевого движения состоит в том, что оно не имеет дискретных характеристик, квазичастицы при этом как бы отсутствуют. Свойства твердого тела определяются не только свойствами его частиц и квазичастиц, но и характером нулевого движения.

Совокупность динамических свойств квазичастиц в кристалле и характер его основного состояния (нулевого движения) образует то, что принято называть энергетическим спектром твердого тела. Энергетический спектр фононов можно установить, изучая неупругое рассеяние медленных (тепловых) нейтронов на фононах решетки.

Дискретность (квантовый характер) дебаевских тепловых волн проявляется при температурах ниже характеристической температуры Дебая  $\Theta$ , определяемой соотношением

$$\Theta = h\nu_{\text{макс}}/k,$$

где  $\nu_{\text{макс}}$  – максимальная частота тепловых колебаний частиц, свойственных данному твердому телу;

$k$  – постоянная Больцмана.

Сущность характеристической температуры  $\Theta$  можно пояснить следующими рассуждениями. Из классической теории газовых

теплоемкостей известно, что средняя кинетическая энергия теплового движения молекулы, приходящаяся на одну степень свободы, равна  $1/2kT$ . В колебательном тепловом движении узлов кристаллической решетки средние значения кинетической и потенциальной энергии одинаковы, следовательно, полная энергия, приходящаяся на одну степень свободы, будет вдвое больше, т. е. равна  $kT$ . Когда средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы, будет значительно превосходить максимальную энергию фононов, тогда могут возбуждаться колебания любых возможных для данного твердого тела частот, и квантовый характер тепловых волн не проявится. Если же энергия  $kT$  при низких температурах становится меньше энергии фононов максимальной частоты, то тогда высокочастотные колебания уже не могут быть возбуждены. Таким образом, температурным рубежом, ниже которого начинает проявляться квантовый характер тепловых волн, является характеристическая температура Дебая.

Дебаевская температура зависит от величины сил связи между узлами кристаллической решетки и является параметром твердого тела, который фигурирует в описании ряда свойств твердого тела (электропроводность, теплопроводность и др.). Для большинства веществ дебаевская температура лежит в пределах  $300 - 800$  °С, но есть такие вещества, для которых она значительно выше. Например, у алмаза характеристическая температура около  $2000$  °С.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИИ

# Лекция 8

## Тепловые свойства твердых тел

### 8.1 Теплоемкость

#### 8.1.1 Закон Дюлонга и Пти

#### 8.1.2 Теория теплоемкости Дебая

#### 8.1.3 Электронная теплоемкость

### 8.2 Теплопроводность

#### 8.2.1 Понятие о коэффициенте теплопроводности

#### 8.2.2 Механизмы теплопроводности твердых тел

## 8.1 Теплоемкость

### 8.1.1 Закон Дюлонга и Пти

Из молекулярной физики известно, что теплоемкость при постоянном объеме есть первая производная по температуре от внутренней энергии тела:

$$C_v = \frac{dU}{dT}$$

или для твердых тел

$$C = \frac{dU}{dT}.$$

Допустим, что для твердого тела справедлива гипотеза о равномерном распределении энергии теплового движения по степеням свободы. Указанное допущение является применением классической теории теплоемкостей к твердому телу, и в соответствии с ним на каждую степень свободы приходится энергия  $\varepsilon = 1/2 kT$ .

В качестве модели выберем твердое тело, атомы которого совершают малые колебания около положения равновесия в узлах кристаллической решетки. Каждый атом независимо от соседей колеблется в трех взаимно перпендикулярных направлениях. То есть он имеет три независимые степени свободы. Такой атом можно уподобить совокупности трех линейных гармонических осцилляторов. При колебании осциллятора последовательно происходит преобразование кинетической энергии в потенциальную и наоборот. Поскольку средняя кинетическая энергия, составляющая  $1/2 kT$  на одну степень свободы, остается неизменной, а средняя

потенциальная энергия равна средней кинетической, то полная энергия осциллятора, равная сумме кинетической и потенциальной энергий, будет составлять  $kT$ .

Тогда полная энергия колебания одного узла решетки выразится формулой

$$E_i = 2i\varepsilon = 2 \cdot 3 \cdot \frac{1}{2} kT = 3kT,$$

так как для поступательного движения точки число степеней свободы  $i = 3$ .

Тогда полная средняя тепловая энергия такой системы равна:

$$U = E_i N_A = 3kTN_A = 3RT,$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;

$N_A$  – число Авогадро;

$R$  – универсальная газовая постоянная.

Тогда теплоемкость, как приращение энергии, соответствующее повышению температуры на один градус, будет равна:

$$C = \frac{dU}{dT} = 3R.$$

Таким образом, атомные теплоемкости всех химически простых кристаллических тел при достаточно высокой температуре одинаковы и равны  $25 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Эта закономерность давно известна в физике как закон Дюлонга и Пти. Французские физики Дюлонг и Пти, исследуя теплоемкости твердых тел, еще в 1819 г. (задолго до создания классической теории теплоемкостей) из опытных данных установили этот закон.

Таблица 8.1 – Значения теплоемкости некоторых материалов при комнатной температуре

Элемент	$C,$ $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	Элемент	$C,$ $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
Алюминий	25,7	Серебро	25,7
Железо	26,8	Цинк	25,5
Золото	26,6	Йод	27,6
Медь	24,7	Кремний	19,4
Олово	27,8	Бор	10,5
Платина	26,3	Алмаз	5,7

Из таблицы 8.1 видно, что для многих твердых тел (главным образом металлов) комнатная температура уже является достаточно высокой, чтобы колебания атомов можно было рассматривать как независимые. Но для алмаза, бора и кремния получается большое отклонение от закона Дюлонга и Пти, следовательно, комнатная температура для них не является достаточно высокой. Атомная теплоемкость алмаза приближается к  $25 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$  лишь при температуре около  $1\,000^\circ\text{C}$ .

Если аналогичные рассуждения произвести для ионных кристаллов, то можно сделать вывод, что двухатомные кристаллы должны иметь  $C = 50 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ , а трехатомные –  $C = 75 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$  и т. д. (в моле двухатомного кристалла содержится  $2N_A$  узлов решетки, трехатомного –  $3N_A$ ). Эта закономерность оправдывается для ряда кристаллов (таблица 8.2).

Таблица 8.2 – Значения теплоемкости некоторых ионных кристаллов при комнатной температуре

Кристалл	$C, \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$
CuO	47,3
NaCl	50,7
CaCl <sub>2</sub>	76,2
BaCl <sub>2</sub>	77,9

На первый взгляд кажется, что выводы классической теории теплоемкостей применительно к твердому телу дают хорошее совпадение с экспериментальными данными. Но более глубокое рассмотрение вопроса приводит к заключению о том, что эти выводы находятся в резком противоречии с опытом.

Серьезным недостатком этой теории является вывод о независимости теплоемкости твердого тела от температуры.

Так, в соответствии с классической теорией:  $C = 3R = \text{const}$ .

На самом же деле теплоемкость уменьшается с понижением температуры и стремится к нулю при приближении температуры к абсолютному нулю. Общий характер зависимости теплоемкости некоторых простых кристаллических тел от температуры графически изображен на рисунке 8.1.

Из рисунка 8.1 видно, что только при определенных достаточно высоких температурах теплоемкость твердых тел достигает величины  $25 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ , соответствующей закону Дюлонга и Пти. Какова же эта температура?

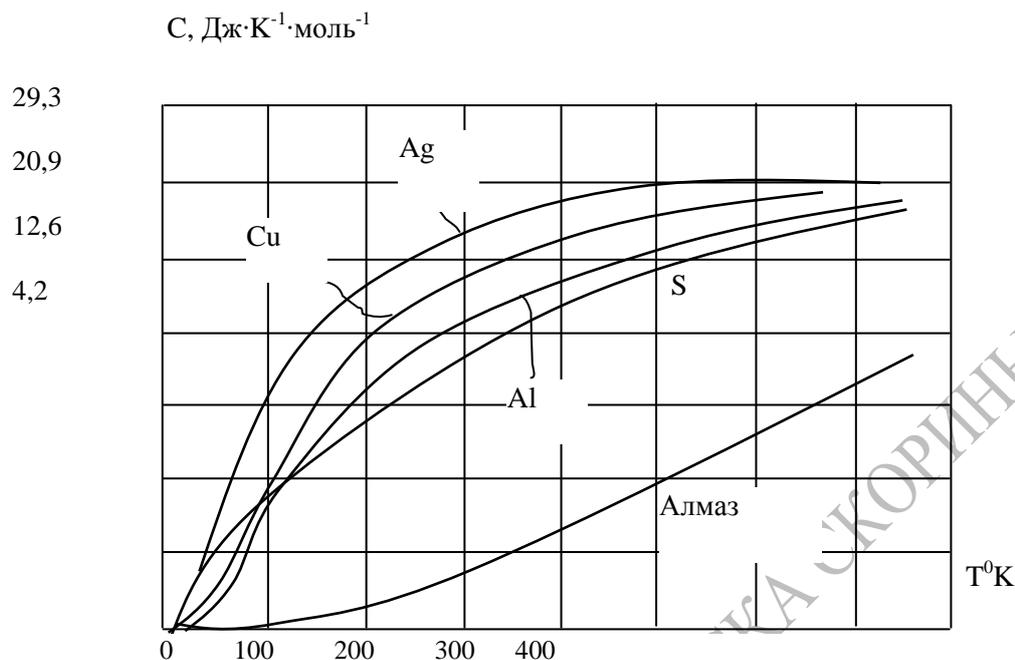


Рисунок 8.1 – График зависимости теплоемкости некоторых простых кристаллических тел от температуры

### 8.1.2 Теория теплоемкости Дебая

С позиции классической теории теплоемкости нельзя объяснить не только этот вопрос, но и сам факт изменения теплоемкости с температурой. Для объяснения этого факта необходимо принять модель твердого тела, предложенную Дебаем.

Исходя из этой модели, можно сделать вывод, что теплоемкость твердого тела должна существенно уменьшаться при понижении температуры кристалла ниже его характеристической (дебаевской) температуры. То есть когда энергия, приходящаяся на одну степень свободы, становится недостаточной для возбуждения высокочастотных фононов. Следовательно, температура, при которой выполняется закон Дюлонга и Пти, должна быть выше характеристической температуры  $\Theta$  данного вещества. Значения характеристических температур для некоторых веществ приводятся в таблице 8.3.

О том, что дебаевская температура не является абстракцией, введенной для пояснения квантовых представлений в модели твердого тела Дебая, а характеризует реально существующий параметр твердого тела, можно судить по рисунку 8.2.

Таблица 8.3 – Значения характеристических температур для некоторых веществ

Вещество	$\Theta$ , °К
Бериллий	1160
Магний	406
Железо	467
Медь	339
Алюминий	418
Алмаз	~2000
Кремний	658
Германий	366
Свинец	94

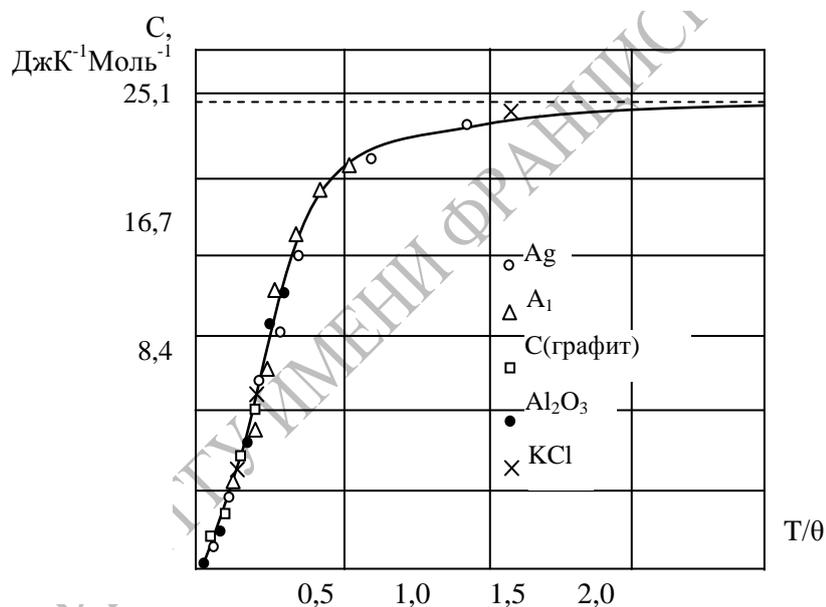


Рисунок 8.2 – График зависимости теплоемкости некоторых кристаллических тел от относительной температуры

Исследуя вопрос о внутренней энергии кристаллов, Дебай нашел, что при температурах, близких к абсолютному нулю, внутренняя энергия твердого тела пропорциональна четвертой степени абсолютной температуры

$$U = aT^4,$$

где  $a$  – постоянный множитель, зависящий от природы кристалла.

Из этого соотношения можно найти выражение для теплоемкости

$$C = \frac{dU}{dT} = 4aT^3.$$

Следовательно, вблизи абсолютного нуля теплоемкость твердого тела пропорциональна кубу абсолютной температуры. Эта закономерность носит название закона кубов Дебая.

Область применения закона кубов лежит ниже температуры, равной  $\Theta/50$ . При более высоких температурах от  $\Theta/50$  до  $\Theta$  находится промежуточная область, для которой количественная связь между теплоемкостью и температурой определяется для каждого конкретного вещества отдельно. Выше характеристической температуры  $\Theta$ , как указывалось ранее, теплоемкость твердого тела не зависит от температуры (закон Дюлонга и Пти).

Опытные исследования теплоемкостей различных кристаллических тел при низких температурах показали, что закон кубов Дебая оправдывается не для всех кристаллов, а только для таких, для которых атомы в кристаллической решетке связаны со своими соседями примерно одинаково прочно во всех трех направлениях. Для слоистых кристаллов типа графита, в которых силы связи между соседними атомами внутри слоя значительно больше сил связи между ближайшими атомами из двух соседних слоев, теплоемкость при температурах, близких к абсолютному нулю, оказывается пропорциональной квадрату абсолютной температуры. Обнаружены и такие кристаллы, для которых теплоемкость около абсолютного нуля пропорциональна первой степени температуры. Такие кристаллы имеют нитевидное строение. Силы связи внутри нити намного больше, чем между соседними нитями.

Теория Дебая приводит к выводам, которые хорошо совпадают с экспериментальными данными в широком интервале температур, но и она не свободна от недостатков. Трудно, например, согласиться с тем, что энергия кристалла отождествляется с энергией стоячих волн. В стоячей волне узлы и пучности закономерно распределены в пространстве, поэтому исключается возможность тепловых флуктуаций, совершенно неизбежных при тепловом движении.

Дебаевская модель твердого тела является упрощенным представлением твердого тела в виде изотропной упругой среды, способной совершать колебания в конечном интервале частот. Поэтому и выводы этой теории (например, зависимость теплоемкости от температуры) хорошо совпадают с экспериментальными данными только для кристаллов с простыми решетками. К телам сложной

структуры теория Дебая неприменима, так как энергетический спектр колебаний таких тел оказывается чрезвычайно сложным. В молекулярных кристаллах, например, кроме поступательно-колебательного движения молекулы как целого, приходится учитывать ее вращательные колебания и колебания атомов или групп атомов внутри молекулы.

### 8.1.3 Электронная теплоемкость

Рассмотрим простейший случай. Из классических представлений электронный газ можно рассматривать как идеальный газ. К последнему применим закон равномерного распределения энергии по степеням свободы. То есть на каждый электрон приходится  $\frac{3}{2}kT$  энергии. Тогда, исходя из классических представлений, мы будем иметь суммарную теплоемкость

$$C = 3N_A k + \frac{3}{2} N_A k = \frac{9}{2} N_A k = 4,5R .$$

Полученное выражение не соответствует экспериментальным данным как для металлов, у которых высокая концентрация внешних электронов, так и для диэлектриков, для которых она стремится к нулю. В области высоких температур для всех твердых тел эксперимент дает примерно одинаковую теплоемкость, приблизительно равную  $3R$ . То есть наше предположение о применимости к электронному газу классических представлений (в частности, закона равномерного распределения энергии по степеням свободы) является неправомерным.

Дело в том, что при определении электронной теплоемкости необходимо учитывать квантово-механический характер поведения электронов в решетке. Поэтому для нахождения вклада электрона в суммарную теплоемкость необходимо учитывать не все электроны данного кристалла, а лишь те, которые лежат в полосе шириной  $kT$  вблизи уровня Ферми. С учетом таких электронов электронная теплоемкость может быть представлена в виде  $C_e = bT$ . Тогда суммарная теплоемкость при низких температурах может быть представлена в виде:

$$C = aT^3 + bT ,$$

где  $a$  и  $b$  – постоянные множители.

Таким образом, вблизи абсолютного нуля теплоемкость, связанная с колебаниями решетки, падает пропорционально  $T^3$ , а теплоемкость, обусловленная электронным газом, изменяется линейно. Поэтому вклад теплоемкости электронов при значительном понижении температуры становится определяющим.

## 8.2 Теплопроводность

### 8.2.1 Понятие о коэффициенте теплопроводности

Все твердые тела способны проводить тепло. Необходимым условием распространения тепла является наличие температурного градиента. Опыт показывает, что передача тепла по механизму теплопроводности происходит по нормали к изотермической поверхности от мест с большей температурой к местам с меньшей температурой.

Количество тепла, проходящее в единицу времени и отнесенное к единице площади изотермической поверхности, называется плотностью теплового потока. Соответствующий вектор  $\vec{q}$  называется вектором теплового потока, его направление противоположно температурному градиенту (оба вектора направлены по нормали к изотермической поверхности, но в противоположные стороны).

В изотропном твердом теле согласно закону Фурье плотность теплового потока  $\vec{q}$  пропорциональна градиенту температуры и связана с ним через коэффициент пропорциональности  $\lambda$ :

$$\vec{q} = -\lambda \cdot \text{grad}T .$$

Знак «минус» указывает на противоположную направленность векторов теплового потока и градиента температур. Коэффициент пропорциональности  $\lambda$  называется коэффициентом теплопроводности и равен количеству тепла, протекающего в единицу времени через единицу поверхности при перепаде температуры на единицу длины нормали, равном одному градусу. Отсюда следует, что коэффициент теплопроводности в СИ имеет размерность Вт/(мК).

Для анизотропных тел  $\vec{q}$  в общем случае не совпадает с направлением нормали к изотермической поверхности, и закон Фурье в этом случае приобретает следующий вид:

$$q_i = -\lambda_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j},$$

где коэффициенты  $\lambda_{ij}$  образуют симметричный тензор второго ранга:

$$\lambda_{ij} = \begin{vmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} & \lambda_{13} \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} & \lambda_{23} \\ \lambda_{31} & \lambda_{32} & \lambda_{33} \end{vmatrix}.$$

Коэффициент теплопроводности всех известных веществ является функцией большого числа параметров: температуры, структуры или состояния вещества, внешних воздействий и т. д. Поэтому точное определение коэффициента теплопроводности расчетным путем установить очень сложно, и в подавляющем большинстве случаев эти значения определяются экспериментально.

### 8.2.2. Механизмы теплопроводности твердых тел

В основе механизма передачи теплоты за счет теплопроводности лежит представление о переносе энергии частицами газа.

В диэлектриках процесс передачи теплоты происходит в результате взаимодействия фононов, подчиняющихся законам фононного газа. В основе механизма, описывающего перенос теплоты в любом газе, лежит кинетическая формула Дебая:

$$\lambda = \frac{1}{3} C \cdot v \cdot l,$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности;

$C$  – удельная теплоемкость;

$v$  – средняя скорость фононов, приблизительно равная скорости звука в кристаллах;

$l$  – средняя длина свободного пробега фононов.

Проанализируем на основании кинетической формулы Дебая зависимость коэффициента решеточной теплопроводности от температуры.

Можно считать, что  $v$  слабо зависит от температуры, поэтому  $C$  и  $l$  являются величинами, определяющими зависимость фононной теплопроводности от температуры. При высоких температурах

теплоемкость приближается к предельному значению, определяемому законом Дюлонга и Пти, т. е. перестает зависеть от температуры. Поэтому зависимость теплопроводности от температуры будет определяться температурными изменениями длины свободного пробега фононов. А так как число фононов возрастает с увеличением температуры, то следует ожидать, что длина свободного пробега фононов будет изменяться обратно пропорционально температуре. Тогда при высоких температурах  $\lambda \sim \frac{1}{T}$ .

При понижении температуры среднее число фононов спадает по экспоненте, а это означает, что длина свободного пробега фонона будет экспоненциально увеличиваться с понижением температуры:

$$l \sim e^{\theta/T},$$

где  $\theta$  – температура Дебая.

С другой стороны, теплоемкость с понижением температуры будет уменьшаться в соответствии с законом Дебая как  $T^3$ , при этом в целом теплопроводность будет увеличиваться за счет резко возрастающего экспоненциального члена для длины свободного пробега фононов (правый участок кривой на рисунке 8.3).

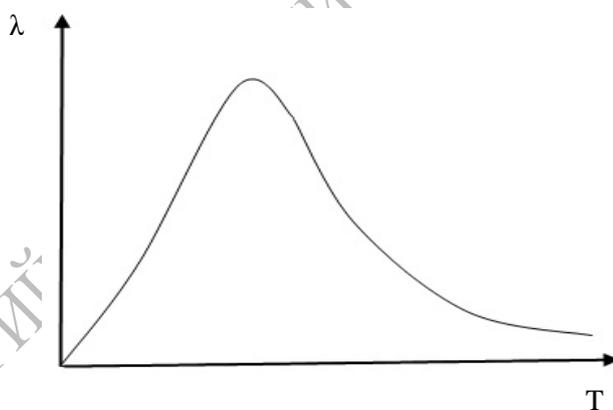


Рисунок 8.3 – Типичная зависимость теплопроводности от температуры для диэлектриков

При приближении к абсолютному нулю длина свободного пробега становится сравнимой с размерами образца и перестает зависеть от температуры. В результате этого при дальнейшем понижении температуры коэффициент теплопроводности будет резко спадать вплоть до нуля, так же, как и теплоемкость т. е. как  $T^3$  (левый участок кривой на рисунке 8.3).

Описанная выше зависимость решеточной теплопроводности от температуры хорошо подтверждается экспериментальными данными.

Передачу теплоты в металлах можно рассматривать на основе представления о наличии в них электронного газа (электронов в зоне проводимости). В соответствии с этим представлением из формулы Дебая следует закон Видемана–Франца–Лоренца:

$$\lambda = L\sigma T,$$

где  $\sigma$  – удельная электропроводность;  
 $L$  – число Лоренца.

Универсальность этой записи заключается в том, что все неучтенные особенности поведения электрона в твердом теле можно выразить различным значением числа Лоренца. Нетрудно увидеть, что, зная значение электропроводности материала и его температуру, можно рассчитать и его теплопроводность. Экспериментальные исследования позволили установить справедливость закона Видемана–Франца–Лоренца для всех металлов.

Таким образом, изменяя число Лоренца в зависимости от состояния электронного газа, т. е. от взаимодействия электронов друг с другом, с решеткой или с дефектами, можно подобрать его значение для любого металла так, что формула Видемана–Франца–Лоренца будет удовлетворительно описывать и объяснять механизм теплопроводности.

Принято считать, что в полупроводниках имеет место перенос теплоты и электронами, и фононами, а при высоких температурах возможно еще наличие добавочной теплопроводности, вызванной фотонами, экситонами и пр. Считают, что при этом теплопроводность подчиняется закону аддитивности, т. е.  $\lambda = \lambda_e + \lambda_{\phi} + \lambda_{дон}$ , и исходя из этого проводят анализ механизма теплопроводности в полупроводниках и рассчитывают ее значение. При этом точное определение числа Лоренца еще более усложняется из-за большего разнообразия электронных состояний в полупроводниках по сравнению с таковыми в металлах, а трудности в определении фононной теплопроводности по существу остаются теми же, что и в диэлектриках.

## Лекция 9

### Магнитные свойства твердых тел

9.1 Орбитальный магнитный и механический момент электрона

9.2 Диамагнетики и парамагнетики

9.3 Ферромагнетизм

9.4 Антиферромагнетизм

Все вещества в природе по магнитным свойствам подразделяются на пять видов: диамагнетики, парамагнетики, ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики (ферриты).

Магнитную активность проявляют все вещества без исключения, поэтому естественно предположить, что магнитные свойства вещества определяются элементарными частицами, входящими в состав каждого атома. Такими одинаковыми для всех атомов частицами являются электроны, протоны и нейтроны. Исследования показали, что магнитные моменты протона и нейтрона почти на три порядка ниже наименьшего магнитного момента электрона, поэтому в первом приближении можно пренебречь магнитным моментом ядра, состоящего из протонов и нейтронов, и полагать, что магнитные свойства атома целиком определяются электронами. Это положение является фундаментальным в электронной теории магнетизма, которая общепринята в учении о магнетизме.

#### 9.1 Орбитальный магнитный и механический момент электрона

Всякий атом представляет собой динамическую систему, состоящую из ядра и электронного облака. Каждый электрон обладает определенным спиновым магнитным моментом  $P_{сп}$ , кроме того, движение электрона по некоторой замкнутой орбите внутри атома создает так называемый орбитальный магнитный момент  $P_{орб}$ . Следовательно, полный магнитный момент атома  $P_{ат}$  будет представлять геометрическую сумму орбитальных и спиновых магнитных моментов электронов, принадлежащих данному атому

$$P_{ат} = \sum_1^z P_{орб} + \sum_1^z P_{сп},$$

где  $z$  – число электронов в атоме.

Рассмотрим процессы в атомах, молекулах и кристаллах, которые определяют принадлежность данного вещества к одному из пяти видов магнетиков. Для этого выясним сначала соотношение между магнитным и механическим моментами электрона.

Электрон, вращающийся вокруг ядра с частотой  $\nu$ , по своему магнитному действию эквивалентен круговому току. Магнитный момент этого тока и есть орбитальный магнитный момент электрона, модуль которого равен:

$$P_{орб} = IS = q_e \nu S,$$

где  $I = q_e \nu$  – сила тока;

$\nu$  – частота вращения;

$S$  – площадь орбиты электрона.

Если электрон движется по часовой стрелке, то ток направлен против часовой стрелки и вектор  $\vec{P}_{орб}$  в соответствии с правилом правого винта направлен перпендикулярно плоскости орбиты электрона (рисунок 9.1).

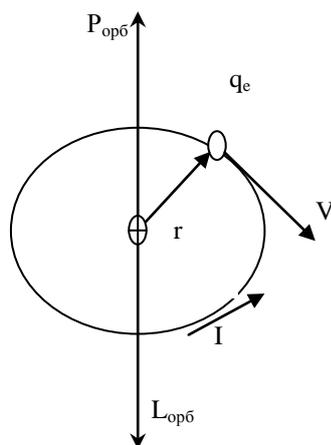


Рисунок 9.1 – Взаимная ориентация орбитального магнитного и механического моментов электрона

С другой стороны, движущийся по орбите электрон обладает механическим моментом импульса, модуль которого равен:

$$L_{орб} = mvr = 2m\nu S,$$

где  $v = 2\pi\nu r$ , а  $S = \pi r^2$ . Вектор  $\vec{L}_{орб}$ , направление которого также подчиняется правилу правого винта, называется орбитальным механическим моментом электрона.

Векторы  $\bar{P}_{orb}$  и  $\bar{L}_{orb}$  жестко связаны и всегда противоположны (рисунок 9.1) (так как направление тока противоположно направлению движения электрона), поэтому поворот одного из векторов обязательно сопровождается таким же поворотом другого вектора.

Отношение магнитного момента к механическому называется гиромангнитным отношением орбитальных моментов:

$$\frac{P_{orb}}{L_{orb}} = \frac{q_e}{2m}.$$

В полученную формулу не входит номер орбиты электрона  $n$ . Следовательно, орбитальное гиромангнитное отношение одинаково для любой электронной орбиты. Формула выведена для круговой орбиты электрона, но можно доказать, что она справедлива и для любой эллиптической орбиты.

Экспериментальное определение гиромангнитного отношения было проведено в опытах Эйнштейна и де Гааза, которые наблюдали поворот свободно подвешенного на тончайшей кварцевой нити железного стержня при его намагничивании во внешнем магнитном поле. Значение гиромангнитного отношения, найденное в этих опытах, оказалось равным  $\frac{q_e}{m}$ , т. е. в два раза больше, чем определенное ранее.

Для объяснения этого результата было предположено, а впоследствии доказано, что кроме орбитальных моментов электрон обладает собственным механическим моментом импульса  $\bar{L}_s$ , называемый спином. Спину электрона соответствует спиновый магнитный момент  $\bar{P}_s$ .

Величина спинового орбитального момента в два раза больше орбитального:

$$\frac{P_s}{L_s} = \frac{q_e}{m}.$$

Важнейшей особенностью спина электрона является то, что в магнитном поле спин может быть ориентирован только двумя способами: либо параллельно напряженности поля, либо антипараллельно.

## 9.2 Диамагнетики и парамагнетики

Всякое вещество является магнетиком, т. е. оно способно под действием магнитного поля приобретать магнитный момент (намагничиваться). Для понимания механизма этого явления

необходимо рассмотреть действие магнитного поля на движущиеся в атоме электроны.

Ради простоты предположим, что электрон в атоме движется по круговой орбите. Если орбита электрона ориентирована относительно вектора магнитной индукции  $\vec{B}$  произвольным образом, составляя с ним угол, то она приходит в такое движение вокруг него, при котором вектор магнитного момента, сохраняя постоянным угол, вращается вокруг направления  $\vec{B}$  с некоторой угловой скоростью (рисунок 9.2). Такое движение в механике называется прецессией. Прецессию вокруг вертикальной оси, проходящей через точку опоры, совершает, например, диск волчка при замедлении движения.

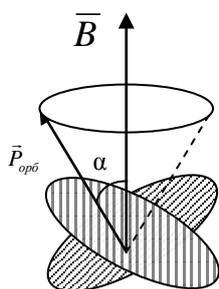


Рисунок 9.2 – Прецессионное движение орбитального магнитного

Таким образом, электронные орбиты атома под действием внешнего магнитного поля совершают прецессионное движение, которое эквивалентно круговому току. Так как этот микроток индуцирован внешним магнитным полем, то, согласно правилу Ленца, у атома появляется составляющая магнитного поля, направленная противоположно внешнему полю. Наведенные составляющие магнитных полей атомов (молекул) складываются и образуют собственное магнитное поле вещества, ослабляющее внешнее магнитное поле. Этот эффект получил название диамагнитного эффекта, а вещества, намагничивающиеся во внешнем магнитном поле против направления поля, называются диамагнетиками.

В отсутствие внешнего магнитного поля диамагнетик немагнитен, поскольку в данном случае магнитные моменты электронов взаимно компенсируются, и суммарный магнитный момент атома (он равен векторной сумме магнитных моментов (орбитальных и спиновых) составляющих атом электронов) равен нулю. К диамагнетикам относятся многие металлы (например,  $Bi$ ,  $Ag$ ,  $Au$ ,  $Cu$ ), большинство органических соединений, смолы, углерод и т. д.

Так как диамагнитный эффект обусловлен действием внешнего магнитного поля на электроны атомов вещества, то диамагнетизм свойственен всем веществам. Однако наряду с диамагнитными веществами существуют и парамагнитные – вещества, намагничивающиеся во внешнем магнитном поле по направлению поля.

У парамагнитных веществ при отсутствии внешнего магнитного поля магнитные моменты электронов не компенсируют друг друга, и атомы (молекулы) парамагнетиков всегда обладают магнитным моментом. Однако вследствие теплового движения молекул их магнитные моменты ориентированы беспорядочно, поэтому парамагнитные вещества магнитными свойствами не обладают. При внесении парамагнетика во внешнее магнитное поле устанавливается преимущественная ориентация магнитных моментов атомов по полю (полной ориентации препятствует тепловое движение атомов). Таким образом, парамагнетик намагничивается, создавая собственное магнитное поле, совпадающее по направлению с внешним полем и усиливающее его. Этот эффект называется парамагнитным. При ослаблении внешнего магнитного поля до нуля ориентация магнитных моментов вследствие теплового движения нарушается, и парамагнетик размагничивается. К парамагнетикам относятся редкоземельные элементы, *Pt* и *Al* т. д. Диамагнитный эффект наблюдается и в парамагнетиках, но он значительно слабее парамагнитного и поэтому остается незаметным.

Подводя итог качественному рассмотрению диа- и парамагнетизма, еще раз отметим, что атомы всех веществ являются носителями диамагнитных свойств. Если магнитный момент атомов велик, то парамагнитные свойства преобладают над диамагнитными и вещество является парамагнетиком; если магнитный момент атомов мал, то преобладают диамагнитные свойства и вещество является диамагнетиком.

### **9.3 Ферромагнетизм**

Диамагнитные и парамагнитные вещества обладают слабо выраженными магнитными свойствами, которые могут быть обнаружены лишь с помощью высокочувствительной аппаратуры. Ферромагнетики же – тела с сильными магнитными свойствами. Проявление их магнитных свойств обнаруживается весьма просто, так как ферромагнетики сильно намагничиваются даже в слабых магнитных полях.

Слово «ферромагнетизм» происходит от латинского *Ferrum* – железо, так как впервые ярко выраженные магнитные свойства были обнаружены в железных рудах и в железе. Всего имеется девять химических элементов, обладающих ферромагнитными свойствами: железо, никель, кобальт, гадолиний, эрбий, диспрозий, тулий, гольмий и тербий. Ферромагнитные свойства последних пяти редкоземельных элементов проявляются только при очень низких температурах.

Несмотря на то, что всего девять химических элементов являются ферромагнетиками, число ферромагнитных веществ очень велико. Ферромагнетиками могут быть сплавы нескольких ферромагнитных элементов, сплавы ферромагнитных элементов с неферромагнитными и даже некоторые сплавы из неферромагнитных элементов.

Ферромагнитное состояние возникает также в некоторых парамагнитных веществах при понижении температуры. Основные свойства ферромагнетиков таковы.

Магнитная проницаемость ферромагнетиков зависит от напряженности внешнего магнитного поля (рисунок 9.3). Характер этой зависимости для железа следующий: при малых напряженностях намагничивающего поля магнитная проницаемость резко возрастает по мере увеличения  $H$ , достигая максимума. При дальнейшем увеличении  $H$ , магнитная проницаемость снова уменьшается.

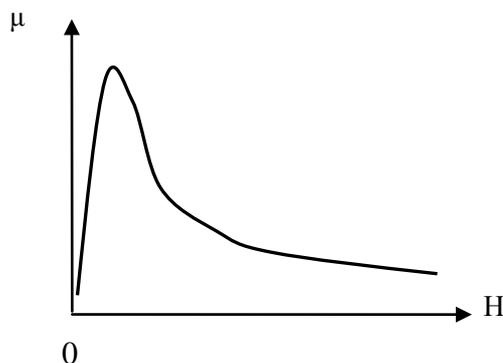


Рисунок 9.3 – Зависимость намагниченности ферромагнетика от напряженности магнитного поля

Ферромагнетики обладают остаточным магнетизмом, т. е. они могут сохранять состояние намагниченности и при отсутствии намагничивающего поля. Остаточный магнетизм является результатом магнитного гистерезиса, который наблюдается при перемагничивании ферромагнетика и проявляется в том, что изменение намагниченности ферромагнетика в переменном

магнитном поле отстает от изменения напряженности намагничивающего поля («гистерезис» в переводе на русский язык значит – *отставание*).

Поясним сущность магнитного гистерезиса по рисунку 9.4.

По оси абсцисс отложена напряженность намагничивающего поля, а по оси ординат – вектор намагнитченности ферромагнитного образца.

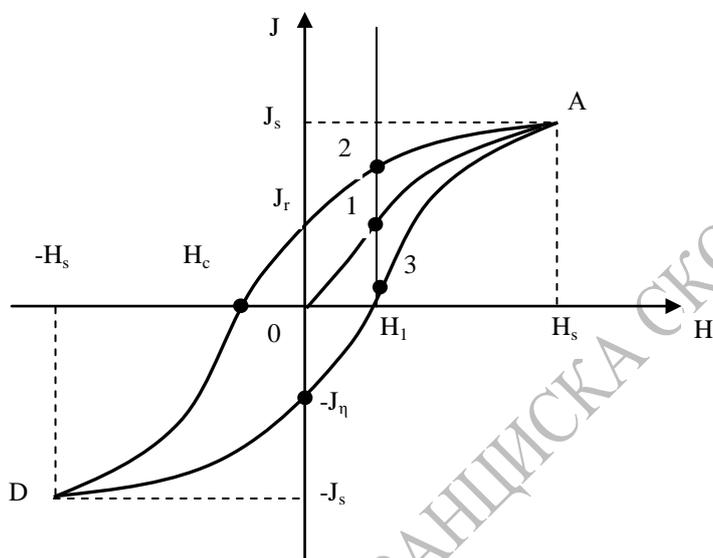


Рисунок 9.4 – Петля гистерезиса

Если ферромагнетик ранее не был намагнитчен, то с возрастанием величины  $H$  намагнитченность его будет возрастать в соответствии с кривой  $OA$  (кривая начального намагничивания).

При некоторой напряженности поля  $H_s$  кривая намагничивания переходит в горизонтальную прямую – ферромагнетик намагничивается до насыщения, приобретая при этом максимальное для него значение вектора намагнитченности  $J_s$ . Уменьшение  $H$  будет сопровождаться уменьшением  $J$ , которое пойдет по кривой  $AJ_r$ . Ордината  $J_r$  (при  $H = 0$ ) соответствует величине остаточной намагнитченности ферромагнетика.

Для того чтобы полностью размагнитить образец, к нему надо приложить противоположное по знаку поле напряженностью  $H_c$ . Величина  $H_c$  будет показывать задерживающую, или коэрцитивную силу данного ферромагнетика.

Дальнейшее увеличение отрицательного поля приведет в точке  $D$  к намагнитченности до насыщения  $J_s$  в другом направлении.

Уменьшение поля до нуля и повторное увеличение положительного значения  $H$  приведет к замкнутой, симметричной относительно точки  $O$  кривой – петле гистерезиса.

Таким образом, видно, что намагниченность ферромагнетика не является однозначной функцией напряженности намагничивающего поля, а зависит еще от предшествующего состояния намагниченности: одной и той же напряженности поля  $H_1$  будут соответствовать три значения  $J$ , обозначенные цифрами 1, 2, 3.

Вид петли гистерезиса для разных ферромагнетиков различен. Площадь петли гистерезиса пропорциональна затрате энергии на однократное перемагничивание ферромагнитного образца.

При некоторой температуре, называемой точкой Кюри, ферромагнетик теряет ферромагнитные свойства и при более высокой температуре ведет себя как обычный парамагнетик. Точки Кюри для некоторых ферромагнетиков приводятся в таблице 9.1.

Таблица 9.1 – Точки Кюри для некоторых ферромагнетиков

Вещество	Ферромагнитная точка Кюри, °С	Вещество	Ферромагнитная точка Кюри, °С
Железо	770	Тербий	-43
Кобальт	1127	Тулий	-222
Никель	357	Эрбий	-253
Гадолиний	16	Сплав Гейслера	200

Как уже отмечалось, в опытах Эйнштейна и де Гааза было обнаружено, что гиромагнитное отношение, найденное в этих опытах, в два раза больше орбитального гиромагнитного отношения. Таким образом, из гиромагнитных опытов было установлено, что основным фактором магнетизма в ферромагнитных телах является спин. Следовательно, магнитный момент ферромагнетиков обусловлен упорядоченной ориентацией спиновых магнитных моментов электронов.

Поведение парамагнетиков во внешнем магнитном поле показывает, что оно (поле) не способно обеспечить столь высокую степень ориентации элементарных моментов атомов, которая имеет место у ферромагнетиков.

В 1907 г. французский физик П. Вейс высказал гипотезу о причинах спонтанной намагниченности ферромагнетиков. Сущность этой гипотезы состоит в том, что в кристалле ферромагнетика (при температуре ниже точки Кюри) возникают какие-то силы, названные силами «молекулярного поля», обеспечивающие параллельную ориентацию элементарных

магнетиков в определенных областях, которые становятся вследствие этого спонтанно (самопроизвольно) намагниченными до насыщения независимо от наличия или отсутствия внешнего магнитного поля.

Учитывая, что в отсутствие внешнего поля ферромагнетики могут быть и не намагничены, Вейс высказал вторую гипотезу, согласно которой ферромагнитный кристалл состоит из большого числа очень малых (но макроскопических) областей – доменов. Каждый домен спонтанно намагничен до насыщения, но магнитные моменты отдельных доменов направлены различно, так что при отсутствии внешнего магнитного поля полный магнитный момент ферромагнетика равен нулю. Гипотеза Вейса о доменной структуре ферромагнетиков получила теоретическое обоснование в работах Ландау и Лившица в 1935 г.

Причину образования доменов внутри ферромагнитного кристалла можно пояснить, исходя из известного положения о том, что устойчивым состоянием системы является то состояние, которому соответствует минимум свободной энергии.

Если бы ферромагнитный кристалл был весь спонтанно намагничен до насыщения, то он представлял бы собой постоянный магнит, создающий внешнее магнитное поле, которое обладает определенной потенциальной энергией (рисунок 9.5, а). Стрелкой обозначен магнитный момент домена.

Если этот же кристалл состоит из двух доменов с противоположной ориентацией спинов (рисунок 9.5, б), то внешнее магнитное поле будет обладать уже вдвое меньшей энергией, чем в первом случае. Вообще, энергия внешнего магнитного поля уменьшится примерно в  $N$  раз, по сравнению с энергией однодоменного кристалла, если кристалл будет состоять из  $N$  доменов со взаимно противоположными магнитными моментами.

Еще более выгодной с энергетической стороны является доменная структура, изображенная на рисунке 9.5, в и г. В этом случае магнитное поле замыкается внутри кристалла, а вне кристалла оно практически равно нулю.

Процесс дробления кристалла на домены имеет определенный предел. Дело в том, что дробление кристалла на домены связано с образованием новых поверхностей, разграничивающих домены. Граничные слои обладают некоторым количеством связанной с ними энергии, так как на противоположных сторонах граничного слоя намагниченность направлена антипараллельно. Обменные силы в ферромагнетиках способствуют параллельной и противостоят антипараллельной ориентации спиновых магнитных моментов,

следовательно, для образования граничных слоев между доменами нужно затратить соответствующую энергию.

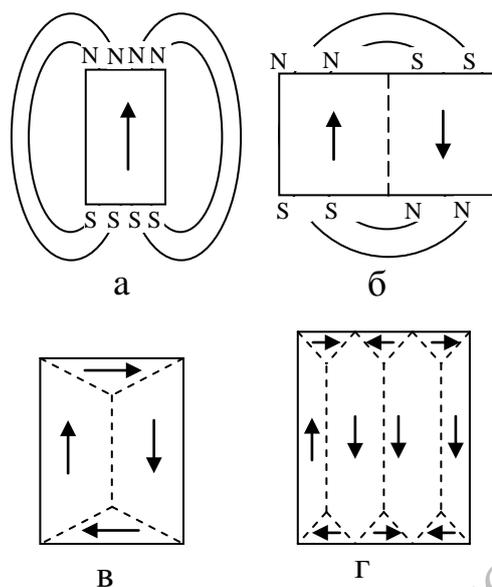


Рисунок 9.5 – Доменная структура

Очевидно, процесс дальнейшего дробления доменов станет энергетически невыгодным при таких размерах доменов, когда энергия, необходимая для образования новых граничных слоев между доменами, станет больше того выигрыша в энергии, который происходит за счет уменьшения энергии внешнего магнитного поля ферромагнетика, соответствующего дальнейшему дроблению доменов.

Очень малые ферромагнитные кристаллы оказываются однодоменными, т. е. состоят из одного домена. Доказательством этого служит широко известное явление намагничивания опилок при обработке некоторых ферромагнитных материалов. Например, при обработке ненамагниченного железного или стального прутка слесарной пилой получают намагниченные опилки.

## 9.4 Антиферромагнетизм

В 1933 г. Л. Д. Ландау теоретически предсказал, что в природе должны существовать вещества – антиферромагнетики. Это тоже должны быть вещества, которые содержат атомы (ионы) с нескомпенсированными спинами электронов на недостроенных

оболочках; они тоже должны иметь доменную структуру, внутри каждого домена тоже должна наблюдаться строгая упорядоченная ориентация спинов, но характер этой упорядоченности противоположен тому, который свойственен ферромагнетикам. Если в ферромагнетиках под влиянием сил обменного взаимодействия все спины внутри домена приобретают параллельную ориентировку, то в антиферромагнетиках соседние спины ориентированы антипараллельно и полностью компенсируют друг друга.

Оказалось, что действительно такие вещества существуют. Антиферромагнетики экспериментально открыты в 1938 г. Антиферромагнетиками являются  $MnO$ ,  $MnS$ ,  $NiCr$ ,  $Cr_2O_3$  и довольно большое количество других соединений.

Для антиферромагнетиков, также как и для ферромагнетиков, существует определенная температура, при которой вещество теряет антиферромагнитные свойства (разрушается антиферромагнитный порядок), при более высокой температуре оно ведет себя как обычный парамагнетик. Эта своего рода антиферромагнитная точка Кюри называется точкой Нееля.

При низких температурах магнитная восприимчивость антиферромагнетика имеет ничтожно малую величину, с повышением температуры магнитная восприимчивость увеличивается (так как нарушается строгая попарная антипараллельность спинов), достигая максимума в точке Нееля.

Дальнейшее повышение температуры сопровождается уменьшением магнитной восприимчивости, как у всякого парамагнетика.

РЕПОЗИТОРИИ

# Лекция 10

## Сверхпроводимость

- 10.1 Сверхпроводники первого и второго рода
- 10.2 Теория Бардина–Купера–Шифера

В 1911 г. голландский физик Камерлинг-Оннес, измеряя электрическое сопротивление ртути при очень низких температурах, обнаружил, что при температуре 4,2 °К сопротивление ртути исчезает. На рисунке 10.1 изображена зависимость сопротивления ртути от температуры, полученная Камерлинг–Оннесом.

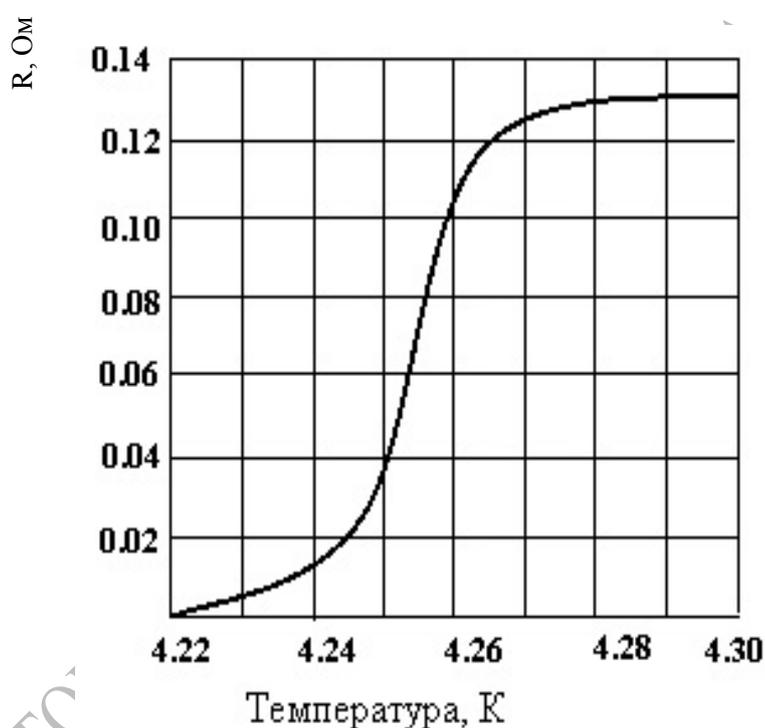


Рисунок 10.1 – Зависимость сопротивления ртути от температуры

В дальнейшем было установлено, что и у других металлов и сплавов электрическое сопротивление при достаточном охлаждении становится равным нулю. Такое состояние проводника, при котором его электрическое сопротивление равно нулю, называется сверхпроводимостью, а вещества в таком состоянии – сверхпроводниками.

## 10.1 Сверхпроводники первого и второго рода

Различают сверхпроводники первого и второго рода.

Сверхпроводниками первого рода являются чистые металлы, всего их насчитывается более 20. Среди них нет металлов, которые при комнатной температуре являются хорошими проводниками (серебро, медь, золото), а, наоборот, сверхпроводниками являются металлы, обладающие сравнительно плохой проводимостью при комнатной температуре (ртуть, свинец, титан и др.).

Сверхпроводниками второго рода являются химические соединения и сплавы, причем не обязательно это должны быть соединения или сплавы металлов, в чистом виде являющиеся сверхпроводниками первого рода. Например, соединения  $MoN$ ,  $WC$ ,  $CuS$  являются сверхпроводниками второго рода, хотя  $Mo$ ,  $W$ ,  $Cu$  и тем более  $N$ ,  $C$  и  $S$  не являются сверхпроводниками. Число сверхпроводников второго рода составляет несколько сотен и продолжает увеличиваться. Переход вещества в сверхпроводящее состояние происходит в очень узком температурном интервале, и поэтому считают, что переход осуществляется при определенной температуре, называемой критической температурой перехода вещества в сверхпроводящее состояние. В таблице 9.1 даны критические температуры для некоторых сверхпроводников первого и второго рода. Максимальной критической температурой для сверхпроводников первого рода является  $11,2^\circ K$ , а для сверхпроводников второго рода –  $18^\circ K$ .

Внешнее магнитное поле совершенно не проникает внутрь сверхпроводника первого рода. Он является идеальным диамагнетиком. Но если напряженность внешнего магнитного поля достигнет некоторой величины  $H_k$ , называемой критической напряженностью, то сверхпроводник скачком перейдет в нормальное состояние, и поле пронизает весь его объем. В сверхпроводник второго рода магнитное поле начинает проникать постепенно в виде «струй», как только напряженность его станет больше нижней критической напряженности.

Эти «струи» при увеличении напряженности внешнего магнитного поля сближаются, среднее значение напряженности увеличивается, и сверхпроводник постепенно переходит в нормальное состояние. Величина напряженности магнитного поля, при которой сверхпроводник второго рода полностью переходит в нормальное состояние, называется верхней критической напряженностью.

При этом сверхпроводник сохраняет нулевое сопротивление вплоть до верхней критической напряженности.

Таблица 10.1 – Критические температуры для некоторых сверхпроводников первого и второго рода

Сверхпроводники 1-го рода	$T_c$ , °K	Сверхпроводники 2-го рода	$T_c$ , °K
Ti	0,37	CuS	1,6
Zn	0,79	PbTi	3,8
Al	1,14	Mo <sub>2</sub> N	5
Tl	2,38	NbB	6
Sn (белое)	3,73	MoNe	8-12
Hg	4,15	NbTi	9,3
La	4,71	NbZr	10,5
V	5,1	V <sub>2</sub> Ga	14,5-16,5
Pb	7,22	V <sub>3</sub> Si	16,9-17,1
Tc	11,2	NbSn	18

В сверхпроводниках электрический ток течет в тонком поверхностном слое, но, несмотря на это, допустимая плотность тока в них на несколько порядков выше, чем в нормальном состоянии. Величина допустимой плотности тока ограничена тем, что ток может разрушить сверхпроводящее состояние, если сила его превысит некоторое критическое для данного сверхпроводника значение  $I_c$ .

Если ток в сверхпроводнике первого рода превысит критический, то его сопротивление становится конечным, и ток начинает идти по всему сечению проводника. В сверхпроводники второго рода ток проникает постепенно, но сопротивление сверхпроводника остается нулевым до тех пор, пока ток не превысит верхнего критического значения. Величина критического тока в сверхпроводниках первого рода пропорциональна величине критической напряженности, а в сверхпроводниках второго рода эта зависимость не выполняется.

Деление веществ по их сверхпроводящим свойствам не является абсолютным. Любой сверхпроводник первого рода можно превратить в сверхпроводник второго рода, если создать в нем достаточную концентрацию дефектов кристаллической решетки. Например, у чистого олова  $T_c = 3,7$  °K, а если вызвать в олове резко неоднородную механическую деформацию, то критическая температура возрастает до 9 °K, а величина критической напряженности увеличивается в 70 раз. Введение в чистый металл

посторонних атомов, пустых узлов, атомов в междоузлиях и других дефектов с концентрацией в несколько процентов тоже превращает сверхпроводник первого рода в сверхпроводник второго рода.

Критическая температура сверхпроводника  $T_k$  зависит от его изотопного состава: при изменении изотопного состава сверхпроводника его критическая температура изменяется обратно пропорционально корню квадратному из среднего массового числа. Но также изменяется в зависимости от изотопного состава и температура Дебая, поэтому между температурами  $T_k$  и  $\Theta$  для сверхпроводников разного изотопного состава существует зависимость

$$\frac{T_k}{\Theta} = const ,$$

которая прямо говорит о том, что сверхпроводимость связана со взаимодействием сверхпроводящих электронов с колебаниями кристаллической решетки.

Теплопроводность вещества при переходе его в сверхпроводящее состояние заметно уменьшается. Это можно объяснить тем, что электроны проводимости при этом переходят в особое состояние, в котором они перестают участвовать в теплопроводности.

## 10.2 Теория Бардина–Купера–Шифера

Теория, которая полностью объясняла все опытные данные, полученные при изучении сверхпроводящего состояния, была завершена к 1957 г. американскими учеными Бардиным, Купером и Шиффером.

Рассмотрим основные положения теории, позволяющие объяснить механизмы процессов в металле, приводящие к сверхпроводимости.

Сопротивление проводника в нормальном состоянии обусловлено тем, что направленное движение электронов проводимости, вызванное внешним электрическим полем, быстро затухает после прекращения действия поля вследствие рассеяния отдельных электронов на колебаниях решетки и ее дефектах. В сверхпроводнике направленное движение электронов продолжается и в отсутствие внешнего электрического поля. Объясняется это тем, что в металле при определенных условиях образуются пары электронов, между которыми существуют силы взаимного притяжения. Эти связанные электроны имеют противоположные импульсы и спины. Энергия

связи электронов в паре равна  $2w$ , и пара может быть разрушена, если она получит квант энергии величиной

$$h\nu \geq 2w.$$

При разрушении пары образуются два отдельных электрона, каждый из них переходит на энергетический уровень, отстоящий от начального на  $w$ . Следовательно, в энергетическом спектре электронов проводимости в металле имеется энергетический зазор или щель шириной  $w$ .

В образовании связанных электронных пар участвует кристаллическая решетка металла. Взаимодействие электронов с решеткой, приводящее к образованию таких пар, описывается следующей схемой. Один электрон, взаимодействуя с кристаллической решеткой, переводит ее в возбужденное состояние и изменяет свой импульс. Вторым электрон, также взаимодействуя с решеткой, переводит ее обратно в нормальное состояние и тоже изменяет свой импульс. В результате состояние решетки не изменяется, а между электронами, обменявшимися, по сути дела, фононом, возникает сила взаимного притяжения.

Из-за слабости силы взаимного притяжения среднее расстояние между электронами в паре оказывается равным нескольким тысячам межатомных расстояний в металле. Электроны каждой пары движутся в области, содержащей в то же время множество других пар.

Все эти пары не могут изменять свои состояния независимо друг от друга, иначе это привело бы к нарушению принципа Паули. Поэтому электронные пары движутся согласованно, электронные волны, описывающие их движение, имеют одинаковые длины и фазы.

В сверхпроводниках первого рода для всех сверхпроводящих электронов ширина энергетической щели одинакова, и поэтому они либо все находятся в сверхпроводящем состоянии (связаны в пары), либо все одновременно переходят в нормальные состояния. В сверхпроводниках второго рода может существовать несколько групп сверхпроводящих электронов. Ширина энергетической щели у этих групп может лежать в интервале от нуля до некоторой максимальной для данного сверхпроводника величины.

Разрушение сверхпроводимости (переход отдельных групп электронов в нормальное состояние) в сверхпроводнике второго рода происходит постепенно, однако нулевое сопротивление он сохраняет

до тех пор, пока в нем существует хотя бы одна группа сверхпроводящих электронов.

Рассмотренный механизм сверхпроводимости объясняет наблюдаемые на опыте свойства сверхпроводника. Отсутствие сопротивления в сверхпроводнике объясняется тем, что движение всех электронных пар в металле можно описать, как распространение одной (суммарной) электронной волны, которая не рассеивается решеткой потому, что решетка участвует сама в образовании этой волны, т. е. тепловые волны решетки согласованы с электронной волной.

Вытеснение магнитного поля связано с экранирующим действием тока сверхпроводящих электронов в тонком поверхностном слое сверхпроводника. Разрушение сверхпроводящего состояния магнитным полем можно объяснить разрушением сверхпроводящих пар. Электрон в магнитном поле приобретает дополнительную энергию  $\Delta e$ , равную произведению магнитного момента электрона  $P_e$  на напряженность внешнего магнитного поля  $H$  ( $\Delta e = P_e H$ ).

Если только эта энергия  $\Delta e$  окажется больше ширины энергетической щели  $w$  ( $\Delta e \geq w$ ), электронные пары перейдут на уровни, соответствующие их нормальному состоянию, т. е. пары разрушатся. В сверхпроводниках первого рода, где все электронные пары имеют одинаковую энергию связи, пары разрушаются сразу, как только напряженность внешнего магнитного поля превысит критическую ( $H \geq H_k$ ). В сверхпроводниках второго рода пары разрушаются постепенно по группам. Наличие различных групп сверхпроводящих электронов в этих сверхпроводниках связано с тем, что они образуются в результате взаимодействия электронов с различного рода дефектами решетки и с самой решеткой.

На границе двух сверхпроводников, разделенных тонкой диэлектрической пленкой (например, окисной) наблюдается интересное явление. Если толщина диэлектрической пленки составляет несколько межатомных расстояний, то электронные пары проникают через нее благодаря туннельному эффекту, и пленка оказывается сверхпроводящей. Но критический ток в пленке очень мал, и сверхпроводимость в ней можно разрушить, пропуская через сверхпроводники ток, больший критического для диэлектрической пленки, но меньший критического для металлических сверхпроводников. В диэлектрике при прохождении электрического тока по цепи возникает разность потенциалов. При этом ток через контакт становится переменным и сопровождается электромагнитным излучением, частота которого находится из равенства

$$h\nu = 2q_e U,$$

где  $U$  – разность потенциалов в диэлектрике. Объясняется это явление тем, что электронные пары проходят через тонкий слой диэлектрика, не распадаясь. В электрическом поле, существующем в диэлектрике, пара приобретает энергию  $2q_e U$ , а входя снова в сверхпроводник, она излучает эту энергию в виде фотона электромагнитного излучения с энергией  $h\nu$ . Это явление может быть использовано для генерации электромагнитных колебаний очень высокой частоты.

В теории сверхпроводимости было указано, что критическая температура для известных ранее веществ не может быть выше  $20^\circ \text{K}$ . Однако рассмотренный механизм образования сверхпроводящих электронных пар дает возможность предполагать, что более высокие критические температуры могут быть получены в искусственно созданных веществах с заданной структурой. Действительно, в настоящее время известны факты возникновения сверхпроводящего состояния в веществах, находящихся при комнатной температуре.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ

## Литература

- 1 Савельев, И. В. Курс общей физики: в 3 т. Т. 3. Физика твердого тела: учеб. пособие для втузов / И. В. Савельев. – М. : Наука, 1982.– 432 с.
- 2 Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель; пер. с англ.; под ред. А. А. Гусева. – М. : Наука, 1978. –791 с.
- 3 Жданов, Г. С. Физика твердого тела / Г. С. Жданов. – Москва, Наука, 1962. – 502 с.
- 4 Бушманов, Б. Н. Физика твердого тела: учеб. пособие для вузов / Б. Н. Бушманов, Ю. А. Хромов. – М. : Высш. школ, 1971. – 224 с.
- 5 Сивухин, Д. В. Общий курс физики: в 5 т. Т. 2. М. : Наука, 1990. – 552 с.
- 6 Епифанов, Г. И. Физика твердого тела: учеб. пособие для втузов / Г. И. Епифанов. – М. : Высш. школа, 1977. – 288 с.
- 7 Павлов, П. В. Физика твердого тела: учеб. пособие для студ. спец. «Физика» / П. В. Павлов, А. Ф. Хохлов – М. : Высш. школа, 1985. –384 с.
- 8 Жданов, Г. С. Лекции по физике твердого тела / Г. С. Жданов, Ф. Г. Хунджуа – М. : Изд-во МГУ, 1988. – 231 с.
- 9 Давыдов, А. С. Теория твердого тела / А. С. Давыдов – М. : Наука, 1976. – 640 с.
- 10 Зиненко, В. И. Основы физики твердого тела / В. И. Зиненко, Б. П. Сорокин, П. П. Турчин. – М. : Физматлит, 2000. – 332 с.
- 11 Верещагин, И. К. Физика твердого тела: учебное пособие для втузов / И. К. Верещагин [и др.]. – М. : Высшая школа, 2001. – 237 с.
- 12 Сонин, А. С. Курс макроскопической кристаллофизики: учебное пособие для вузов / А. С. Сонин. – М. : Физматлит, 2006. – 256 с.
- 13 Винтайкин, Б. Е. Физика твердого тела / Б. Е. Винтайкин. – М. : МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. – 360 с.
- 14 Шаскольская, М. П. Кристаллография / М. П. Шаскольская. – М. : Высшая школа, 1984. – 375 с.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ ФРАНЦИСКА СКОРИНЫ

Учебное издание

**ХАХОМОВ** Сергей Анатольевич,  
**СЕМЧЕНКО** Алина Валентиновна,  
**НИКИТЮК** Юрий Валерьевич

## **ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА**

### **ТЕКСТЫ ЛЕКЦИЙ**

**для студентов специальности**  
**1 – 31 04 01 «Физика»**

Редактор *В. И. Шкредова*  
Корректор *В. В. Калугина*

Подписано в печать 30.12.2010. Формат 60×84<sup>1/16</sup>.  
Бумага офсетная. Ризография. Усл. печ. л. 6,28.  
Уч.- изд. л. 6,86. Тираж 100 экз. Заказ № 647

Издатель и полиграфическое исполнение:  
учреждение образования  
«Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины»  
ЛИ № 02330/0549481 от 14.05.2009.  
ЛП № 02330/0150450 от 03.02.2009.  
Ул. Советская, 104, 246019, г. Гомель

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ ФРАНЦИСКА СКОРИНЫ