

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ  
«Брестский государственный университет имени А.С. Пушкина»

# ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Кафедра общей и теоретической физики

Электронный учебно-методический комплекс  
для студентов физико-математического факультета второй ступени получения  
высшего образования по специальности 1-31 80 05 Физика

Брест  
БрГУ имени А.С. Пушкина  
2022



Начало

Содержание



Страница 1 из 133

Назад

На весь экран

Закреть

УДК 538.9

ББК 22.3

**Автор-составитель:**

**Демидчик Александр Владимирович**

заведующий кафедрой общей и теоретической физики учреждения образования «Брестский государственный университет имени А.С. Пушкина», кандидат физико-математических наук, доцент

**Рецензенты:**

**Кафедра физики**

учреждения образования Брестский государственный технический университет

**Сендер Николай Никитич**

заведующий кафедрой математического анализа, дифференциальных уравнений и их приложений учреждения образования «Брестский государственный университет имени А.С. Пушкина», кандидат физико-математических наук, доцент

Электронный учебно-методический комплекс предназначен для проведения лекционных и практических занятий по учебной дисциплине «Функциональные материалы» для студентов второй ступени получения высшего образования по специальности 1-31 80 05 «Физика».

УДК 538.9

ББК 22.3



Начало

Содержание



Страница 2 из 133

Назад

На весь экран

Закреть

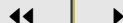
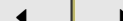
## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ . . . . .	4
СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА . . . . .	7
УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ . . . . .	8
ЛЕКЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ . . . . .	10
ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ . . . . .	124
ПРИМЕРНЫЙ ПЕРЕЧЕНЬ ЗАНЯТИЙ ПО УПРАВЛЯЕМОЙ СА- МОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЕ СТУДЕНТОВ (УСР), ТЕМ РЕФЕРАТОВ . . . . .	128
Литература . . . . .	132



Начало

Содержание



Страница 3 из 133

Назад

На весь экран

Закреть

## ВВЕДЕНИЕ

Электронный учебно-методический комплекс по учебной дисциплине «Функциональные материалы» предназначен для студентов второй ступени получения высшего образования специальности 1-31 80 05 «Физика». Учебная программа по учебной дисциплине «Функциональные материалы» разработана на основании ОСВО 1-31 80 05-2019. Специальность 1-31 80 05 Физика, утверждённого и введённого в действие постановлением Министерства образования Республики Беларусь от 26.06.2019 г. № 81.

Учебная дисциплина «Функциональные материалы» базируется на учебный материал курса общей физики (молекулярная физика, электричество, атомная физика), частично – на материал теоретической физики. Дисциплина относится к государственному компоненту, модуль 1.1 «Современная физика».

Цель изучения дисциплины – формирование знаний, умений и навыков в области материаловедения, ознакомление с основными материалами, применяемыми в настоящее время в промышленности, приборостроении, а также технологиях их получения.

Задачи изучения дисциплины:

- формирование знаний об основных понятиях, методах и устройствах современного материаловедения, а также методах исследования в этой области;
- формирование умений самостоятельно приобретать и практически использовать знания, наблюдать и объяснять физические процессы, протекающие в процессе получения функциональных материалов;
- формирование знаний о структуре, свойствах и основных методах получения современных функциональных материалов, методах их диагностики и областях применения.



Начало

Содержание



Страница 4 из 133

Назад

На весь экран

Закреть

Магистранты должны **знать** основные методы компьютерного моделирования физических систем, особенности моделирования физических систем, **уметь** анализировать компьютерные модели физических процессов, применять на практике программы общего и специального назначения для моделирования физических процессов в конденсированных системах, а также получить **навыки** анализа результатов компьютерного моделирования

**Универсальные компетенции.** Магистр должен обладать следующими универсальными компетенциями:

Быть способным к инновационной, научно-исследовательской и научно-образовательной деятельности, к разработке новых методов исследования, изменению профиля научно-исследовательской деятельности, выдвижению самостоятельных гипотез.

**Требования к углубленным профессиональным компетенциям.** Магистр должен обладать следующими углубленными профессиональными компетенциями:

Быть способным описывать электрические, магнитные и оптические свойства твёрдых тел на основе данных об атомной структуре, определять области использования твёрдых тел на основании их электрических, магнитных и оптических свойств.

Методы обучения – словесные (лекция, беседа, дискуссия), практические (практикум по решению задач) и наглядные (мультимедийные презентации, демонстрационный эксперимент).

Форма обучения – лекции и семинарские занятия.

Самостоятельная подготовка магистрантов подразумевает теоретическую подготовку к экзамену. При изучении курса в качестве метода самостоятельной работы планируется широко использовать средства Интернет.

На дисциплину «Функциональные материалы» предусмотрено в первом семестре 90 часов (общее количество), из них 46 часа аудиторных (20 часов лекции и 10 часов семинарские занятия, 16 часов УСР). Изучение курса завершается экзаменом в 1 семестре.

ЭУМК предназначен для студентов второй ступени дневной формы получения



Начало

Содержание



Страница 5 из 133

Назад

На весь экран

Закреть

образования.

Структура учебно-методического комплекса:

- введение;
- основная часть, содержащая теоретический и практический разделы;
- вспомогательная часть, состоящая из содержания учебного материала, учебно-методической карты;
- контролирующая часть (тестовые задания).

Цель данного учебно-методического комплекса – систематизировать знания в области материаловедения, а также ознакомить с современными достижениями в этой отрасли физики твёрдого тела.

Учебно-методический комплекс разработан в соответствии с требованиями ОСВО 1-31 80 05-2019. Специальность 1-31 80 05 Физика.

Содержание комплекса соответствует учебному плану специальности 1-31 80 05 Физика и учебной программе специальности 1-31 80 05 Физика от 04.07.2019 г., рег. № УД-20-003-19/уч.



[Начало](#)

[Содержание](#)



Страница 6 из 133

[Назад](#)

[На весь экран](#)

[Закреть](#)

## СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

- § 1. Физические и физико-химические свойства материалов.
- § 2. Электронное строение и электрофизические свойства материалов.
- § 3. Методы синтеза и кристаллизации неорганических материалов.
- § 4. Керамические материалы и их свойства.
- § 5. Пористые материалы.
- § 6. Электроны в твёрдом теле. Зонная структура и электронный транспорт: диэлектрики, металлы и полупроводники.
- § 7. Сверхпроводимость и сверхпроводящие материалы.
- § 8. Углеродные наноматериалы (фуллерены, нанотрубки, графен).



Начало

Содержание



Страница 7 из 133

Назад

На весь экран

Закреть

# УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

Номер раздела, темы	Название раздела, темы, перечень изучаемых вопросов	Количество аудиторных часов					Средства обучения (оборудование, учебно-наглядные пособия и др.)	Форма контроля знаний
		Лекции	Практические занятия	Семинарские занятия	Лабораторные занятия	Количество часов УСР		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>Функциональные материалы (46 часов)</b>		<b>20</b>		<b>10</b>		<b>16</b>		<b>экзамен</b>
1	Физические и физико-химические свойства материалов	2		2		2	мультимедийный проектор	Устный опрос, написание реферата
2	Электронное строение и электрофизические свойства материалов	2				2	мультимедийный проектор	Устный опрос, написание реферата
3	Методы синтеза и кристаллизации неорганических материалов	2				2	мультимедийный проектор	Устный опрос, написание реферата
4	Керамические материалы и их свойства	2		2		2	мультимедийный проектор	Устный опрос, написание реферата
5	Пористые материалы	2		2		2	мультимедийный проектор	Устный опрос, написание реферата



Начало

Содержание



Страница 8 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть



6	Электроны в твёрдом теле. Зонная структура и электронный транспорт: диэлектрики, металлы и полупроводники	4		2		2	мультимедийный проектор	Устный опрос, написание реферата
7	Сверхпроводимость и сверхпроводящие материалы	2		2		2	мультимедийный проектор	Устный опрос, написание реферата
8	Углеродные наноматериалы (фуллерены, нанотрубки, графен)	4				2	мультимедийный проектор	Устный опрос, написание реферата



*Начало*

*Содержание*



*Страница 9 из 133*

*Назад*

*На весь экран*

*Закреть*

# ЛЕКЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ

## § 1. Физические и физико-химические свойства материалов.

Каждый предмет, окружающий человека, изготовлен из определенного сырья. В его качестве выступают различные материалы. Для того чтобы эффективнее их использовать, прежде всего следует тщательно исследовать присущие им свойства и характеристики.

**Физические свойства материала** — все свойства, которые присущи веществам без химического воздействия на них. Эти свойства могут быть:

1. Удельными характеристиками строения и структурными характеристиками;
2. Гидрофизическими (ответная реакция на воздействия воды или мороза);
3. Теплофизическими (свойства возникающие под воздействием тепла или холода);

**Удельные и структурные характеристики** — это истинная, средняя и насыпная плотность материала, а также различные виды пористости.

*Истинной плотностью  $\rho$  (кг/м<sup>3</sup>)* называется физическое свойство материалов, которое выражается отношением массы вещества к его объему. При этом исследуемый объект должен пребывать в абсолютной плотности, то есть без пустот и пор.

$$\rho = \frac{m}{V_a}$$

*Средней плотностью  $\rho_0$  (кг/м<sup>3</sup>)* называют физическую величину, которая определяется отношением массы вещества к объему, занимаемому им в пространстве. При расчете этого свойства объем объекта включает в себя все внутренние и внешние поры и пустоты.

$$\rho_0 = \frac{m}{V_0}$$

Истинная плотность в отличие от средней плотности является достаточно постоянной характеристикой, которая не может быть изменена, как средняя плотность материала, до



Начало

Содержание



Страница 10 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

изменения его химического состава или молекулярной структуры. Большинство строительных материалов имеют поры, поэтому у них истинная плотность всегда больше средней. Лишь у плотных материалов (стали, стекла, битума) истинная и средняя плотность равны, так как объемы пор очень малы.

*Насыпная плотность*  $\rho_n$  (кг/м<sup>3</sup>) — отношение массы материала в насыпном состоянии к его объему. Насыпную плотность определяют для сыпучих материалов (песка, щебня, цемента и т. п.). В ее значении отражается влияние не только пор в каждом зерне, но и межзерновых пустот в рыхлонасыпанном объеме материала.

*Пористость* — относительная величина, показывающая, какая часть объема материала занята внутренними порами или пустотами. Поры представляют собой ячейки, не заполненные твердым веществом. В данном контексте поры - это мельчайшие ячейки, заполненные водой или воздухом. Они могут быть крупными и мелкими, открытыми и закрытыми. Если мелкие поры, к примеру, заполнены воздухом, это повышает теплоизоляционные свойства материала. Величина пористости помогает судить и о других важных характеристиках - долговечности, прочности, водопоглощении, плотности.

Различают общую, открытую и закрытую пористость. *Общая пористость* вычисляется по формуле

$$P_0 = \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \times 100\%$$

*Открытая пористость*  $P_0$  численно равна объемному водопоглощению материала (см. ниже). *Закрытая пористость*  $P_з$  равна разности  $P$  и  $P_0$ .

Более крупные поры, например, между зернами сыпучих материалов, или полости, имеющиеся в некоторых изделиях (пустотелый кирпич, панели из железобетона), называют пустотами.

**Гидрофизические свойства** — это свойства материалов по отношению к действию воды (гигроскопичность, влажность, водопоглощение, влажностные деформации, водопроницаемость, водостойкость, а также морозостойкость).

*Гигроскопичность* — это свойство предусматривающее поглощение объектом водяных паров из воздуха. Гигроскопичные материалы должны храниться в сухих, проветриваемых помещениях, в которых поддерживается относительно постоянная температура и



Начало

Содержание



Страница 11 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

влажность. Из обычных тел гигроскопичностью отличаются: дерево, бумага, растительные волокна и животные ткани, крахмал, сухой белок, уголь, поваренная соль, содержащая подмесь хлористого магния, вещества очень гигроскопичного, натровая или чилийская селитра, окись меди, свинца и др.

*Влажность* характеризует относительное содержание воды в материале в процентах.

*Водопоглощение* — способность материала впитывать и удерживать воду при непосредственном контакте с ней. Величина водопоглощения зависит от структуры материала, и прежде всего от открытой (капиллярной) пористости. Различают водопоглощение по массе

$$B_M = \frac{m_{\text{нас}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}} \times 100\%,$$

и водопоглощение по объему

$$B_O = \frac{m_{\text{нас}} - m_{\text{сух}}}{V_0 \times \rho_B} \times 100\%,$$

где  $m_{\text{нас}}$  — масса образца, насыщенного водой, г;  $m_{\text{сух}}$  — масса сухого образца, г;  $V_0$  — объем образца, см<sup>3</sup>;  $\rho_B$  — плотность воды, 1 г/см<sup>3</sup>.

В результате насыщения материала водой остальные его физические свойства порой значительно изменяются: возрастает теплопроводность и плотность, увеличивается объем (характерно для глины, древесины), понижается прочность из-за нарушения связей между отдельными частицами.

*Влажностные деформации* — это усадка и набухание. *Усадка* — уменьшение объема и размеров материала при его высыхании. Оно вызывается уменьшением толщины слоев воды, окружающих частицы материала, и действием капиллярных сил, стремящихся их сблизить. *Набухание* — увеличение объема и размеров материала при его увлажнении. Оно происходит вследствие расклинивающего действия воды и уменьшения капиллярных сил.

*Водопроницаемость* — это физическое свойство — способность материалов пропускать через себя жидкость под давлением. Характеризуется объемом воды, которая за 1 час проходит через 1 кв. м материала под давлением в 1 МПа.

*Водостойкостью* называется способность вещества сохранять свою прочность в результате увлажнения. Водостойкость характеризуется коэффициентом размягчения  $K_p$ , который вычисляется по формуле

$$K_p = \frac{R_{\text{нас}}}{R_{\text{сух}}},$$



Начало

Содержание



Страница 12 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

где  $R_{\text{нас}}$  — предел прочности на сжатие в насыщенном водой состоянии, МПа;  $R_{\text{сух}}$  — предел прочности на сжатие в сухом состоянии, МПа.

К неводостойким материалам относят материалы с  $K_p$  менее 0,6, к ограниченно водостойким — материалы с  $K_p$  не ниже 0,6, а к водостойким — материалы с  $K_p$  не ниже 0,7 (0,8 — для гидротехнических сооружений и фундаментов).

*Морозостойкостью* является способность материала, насыщенного водой, многократно выдерживать заморозку и оттаивание без снижения уровня прочности и разрушения. Разрушение материала при его замораживании в насыщенном водой состоянии связано с образованием в порах льда, объем которого примерно на 9% больше объема воды.

**Теплофизические** свойства характеризуют отношение материала к действию тепла. Такие свойства описывают последствия воздействий тепла или холода на вещества и материалы.

*Теплопроводность* — способность материала передавать тепло от тела с большей температурой к менее теплому. Характеризуется коэффициентом теплопроводности  $\lambda$  (Вт/(м  $\times$  °С)), который равен

$$\lambda = \frac{Q \times \delta}{A \times (t_1 - t_2) \times T},$$

где  $Q$  — количество тепла, Дж;  $\delta$  — толщина материала, м;  $A$  — площадь сечения, м<sup>2</sup>;  $(t_1 - t_2)$  — разность температур, °С;  $T$  — продолжительность прохождения тепла, с.

Теплопроводность зависит от структуры материала, его влажности и температуры.

*Термическое сопротивление* — тепловое сопротивление, способность тела (его поверхности или какого-либо слоя) препятствовать распространению теплового движения молекул. Различают полное термическое сопротивление — величину, обратную коэффициенту теплопроводности, поверхностное термическое сопротивление — величину, обратную коэффициенту теплоотдачи, и термическое сопротивление слоя, равное отношению толщины слоя к его коэффициенту теплопроводности. Общая формула:

$$R_t = \frac{T_2 - T_1}{P},$$

где  $R_t$  — тепловое сопротивление на участке тепловой цепи, К/Вт;  $T_2$  — температура начала участка, К;  $T_1$  — температура конца участка, К;  $P$  — тепловой поток, протекающий через участок цепи, Вт.

Тепловое сопротивление участка цепи постоянного сечения:



Начало

Содержание



Страница 13 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

$$R_t = \frac{l}{\lambda S},$$

где  $R_t$  — тепловое сопротивление на участке тепловой цепи, К/Вт;  $l$  — длина участка тепловой цепи, м;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности материала, Вт/(м·К);  $S$  — площадь поперечного сечения участка, м<sup>2</sup>.

Термическое сопротивление сложной системы:

$$R = R_1 + R_2 + R_3 + \dots + R_n.$$

*Теплоемкость* — физическая величина, описывающая способность того или иного материала накапливать в себе температуру от нагретой окружающей среды. Удельная теплоемкость равна количеству энергии, необходимой для того, чтобы нагреть тело массой 1 кг на 1 градус.

$$C = \frac{Q}{m(T_1 - T_2)}$$

*Огнестойкостью* называется физическое свойство материала, которое описывает его способность противостоять действию высокой температуры и жидкости при пожаре. В соответствии с уровнем огнестойкости материалы и вещества могут быть несгораемыми, трудносгораемыми и сгораемыми.

*Огнеупорность* — это способность объекта выдерживать длительные воздействия высокими температурами без последующего расплавления и деформации. В зависимости от уровня огнеупорности вещества могут быть огнеупорными, тугоплавкими и легкоплавкими.

**Физико-химические свойства** — способность веществ раскрывать межмолекулярные связи под влиянием физических явлений. К основным методам изучения физико-химических свойств относится растворимость, удельная поверхность порошкообразных материалов, адгезия, структурная прочность, вязкость, химическая стойкость, биохимическая стойкость.

*Растворимость* — способность вещества образовывать с другими веществами однородные системы — растворы, в которых вещество находится в виде отдельных атомов, ионов, молекул или частиц.

*Дисперсность* — физическая величина, характеризующая размер взвешенных частиц в дисперсных системах. Это величина, показывающая какое число частиц можно уложить



Начало

Содержание



Страница 14 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

вплотную в одном кубическом метре. Чем меньше размер частиц, тем больше дисперсность. *Дисперсная система* — образования из двух или большего числа фаз, которые практически не смешиваются и не реагируют друг с другом химически. Усредненным показателем дисперсности является *удельная поверхность*. Для пористых тел вместо понятия дисперсности используют равнозначное понятие пористости. Дисперсность как технологический показатель имеет важное значение в производстве и применении различных порошкообразных и мелкозернистых продуктов, таких, как пигменты, наполнители для пластмасс, строительные материалы, фармацевтические препараты, пищевые продукты и др.

*Адгезия* — сцепление поверхностей разнородных твёрдых и/или жидких тел. Адгезия обусловлена межмолекулярными взаимодействиями в поверхностном слое и характеризуется удельной работой, необходимой для разделения поверхностей. Адгезия существенно влияет на природу трения соприкасающихся поверхностей: так, при взаимодействии поверхностей с низкой адгезией трение минимально. Адгезия имеет место в процессах склеивания, пайки, сварки, нанесения покрытий. Адгезионные эффекты:

1. Капиллярность — явление подъема или опускания жидкости в узких трубках, канала произвольной формы, пористых телах.
2. Смачивание — физическое взаимодействие жидкости с поверхностью твердого тела
3. Поверхностное натяжение — стремление жидкости сократить свою свободную поверхность, т.е. уменьшить избыток своей потенциальной энергии на границе раздела.
4. Мениск жидкости в узком капилляре — искривление свободной поверхности жидкости вследствие ее соприкосновения с поверхностью твердого тела.
5. Трение покоя — сила возникающая между двумя неподвижными контактирующими телами и препятствующая возникновению относительного движения.

*Структурная прочность* — это предельное значение напряжений на контакте между частицами, при котором отсутствует их взаимное смещение.



Начало

Содержание



Страница 15 из 133

Назад

На весь экран

Закреть

*Вязкость* — способность материала поглощать механическую энергию при его деформировании. Вязкость материала зависит от структуры, наличия примесей, образующих хрупкие избыточные фазы, а также от условий работы. В зависимости от температуры эксплуатации, скорости нагружения, наличия концентратора, вида напряженного состояния, масштабного фактора один и тот же материал будет в пластичном состоянии, либо перейдет в хрупкое состояние. Вязкость оценивается ударной вязкостью, численно равной работе разрушения  $A$  стандартного образца к площади его поперечного сечения в месте надреза  $F_0$ .

$$\eta = \frac{A}{F_0} \left( \frac{\text{Дж}}{\text{см}^2} \right)$$

*Тиксотропия* — способность субстанции уменьшать вязкость от механического воздействия и увеличивать вязкость в состоянии покоя. Физическая основа тиксотропии – разрушение структурных связей внутри пластично-вязкого материала. При этом материал теряет структурную прочность и превращается в вязкую жидкость, а после прекращения механического воздействия материал обретает структурную прочность. Явление тиксотропии используют при виброуплотнении бетонных и растворных смесей, при нанесении мастичных и окрасочных составов шпателем.

*Химическая стойкость* — способность материала сопротивляться действию агрессивных жидкостей (кислот, щелочей, растворов солей) и газов. Коррозионная стойкость – способность материалов сопротивляться коррозионному воздействию среды.

Коррозия — разрушение материала под влиянием агрессивных химических и электрохимических процессов. Высокие температуры, концентрация продукта, механические нагрузки и высокие скорости течения — всё это значительно ускоряет коррозию.

*Биохимическая стойкость* — это свойство материала противостоят воздействию грибов, прорастания растений, порчи насекомыми и грызунами, то есть биокоррозии.



Начало

Содержание



Страница 16 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть



## § 2. Электронное строение и электрофизические свойства материалов.

### Электронное строение материала

#### Понятия о межатомных силах связи

В природе все тела существуют в одном из трех агрегатных состояний: жидком, твердом и газообразном. В газовом состоянии расстояние между атомами очень велико (порядка десяти атомных диаметров и более), поэтому силы межатомного сцепления небольшие, и атомы могут относительно легко перемещаться и менять своих соседей. В жидкостях и твердых телах атомы находятся в непосредственной близости между собой.

В твердом состоянии вещества могут иметь аморфную и кристаллическую структуру. Аморфные тела представляют переохлажденные вязкие жидкости обычных жидкостей отличаются только степенью податливости. Вязкость аморфных тел с повышением температуры падает постепенно, при этом невозможно четко определить температуру перехода из твердого состояния жидкое.

Физика твердого тела рассматривает только кристаллические тела, у которых атомы находятся в строго определенном порядке. Такие вещества имеют строгую температуру плавления, зависящую от внешнего давления. Химическое сродство атомов предусматривает наличие между ними сил притяжения, а взаимное отталкивание ядер - сил отталкивания. Величина этих сил зависит от расстояния между ними. Поэтому взаимное расположение атомов в том ли другом агрегатном состоянии определяется равнодействующей этих сил, связанной с энергией их взаимодействия, которую в первом приближении можно определить в виде суммы двух слагаемых

$$U(r) = U_{от} + U_{пр},$$

где  $U_{от}$  и  $U_{пр}$  — потенциалы сил отталкивания и притяжения соответственно.

На рис. 1 представлены зависимости потенциалов сил отталкивания и притяжения от расстояния между атомами. Как видно из рисунка, при значительных расстояниях между атомами силы притяжения  $U_{пр}$  малы, а силы отталкивания ( $U_{от}$ ) вообще равны нулю. При сближении атомов силы притяжения возрастают, а потенциальная энергия приобретает отрицательное значение (кривая  $U(r)$ ). При дальнейшем сближении атомов начинают про-



Начало

Содержание



Страница 17 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

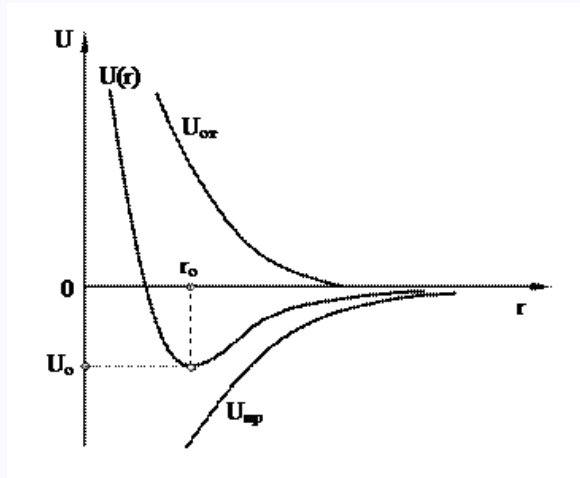


Рис. 1: Изменение потенциалов сил отталкивания и притяжения в зависимости от расстояния между атомами

являться силы отталкивания, которые определяют положительную составляющую потенциальной энергии. Положение минимума на кривой энергии  $U(r)$  соответствует равенству сил притяжения и отталкивания и равновесному расстоянию между атомами. Дальнейшее сближение атомов приводит к повышению потенциальной энергии за счет увеличения сил притяжения.

Чем больше глубина потенциальной ямы ( $U_0$ ), тем прочнее атомы связаны между собой. Значение  $U_0$  определяет агрегатное состояние вещества, которое в первую очередь зависит от температуры и давления. Повышение давления приводит к уменьшению объёма, а, следовательно, уменьшению межатомного расстояния. Повышение температуры действует в противоположном направлении.

В твердых телах различают три основных вида межатомарных связей: ионную, кова-



Начало

Содержание



Страница 18 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

лентную и металлическую.

*Ионная связь* имеет место в молекулах и кристаллах, состоящих из положительных и отрицательных ионов, между которыми действуют электрические (кулоновские) силы притяжения, удерживающие их в молекулах или кристаллах в определенном положении. Ионы при таком взаимодействии что кулоновские силы притяжения между противоположно заряженными ионами значительно превышают кулоновские силы отталкивания между одноименно заряженными ионами. В результате этого степень ионизации атомов, составляющих ионный кристалл, бывает такова, что электронные оболочки всех ионов соответствуют электронным оболочкам внешних электронов атомов инертных элементов.

Ионная связь характеризуется ненасыщенностью и ненаправленностью. Ее ненасыщенность проявляется в том, что каждый ион стремится приблизить к себе как можно больше противоположно заряженных ионов, т.е. образовать структуру с высоким координационным числом.

Из-за большой энергии ионной связи ионные кристаллы обладают значительной прочностью, твердостью, высокими температурами плавления и малым коэффициентом термического расширения. Так как в ионных кристаллах все электроны сосредоточены на атомарных орбиталях отдельных атомов и не могут принимать участия в проводимости, то все ионные кристаллы являются хорошими изоляторами.

*Ковалентная или гомополярная связь* возникает в результате обобществления внешних электронов двумя или большим числом атомов, образующих в итоге устойчивую электронную структуру типа  $(ns)^2(np)^6$  обобществленные электроны имеют попарно противоположную ориентацию спинов, вследствие чего ковалентную связь можно представить как обменное взаимодействие электронов, в результате которого возникает эффект резонанса, т.е. электроны начинают принадлежать частично обоим атомам и не связаны ни с одним из них. Это приводит к перераспределению электронной плотности и изменениям энергии системы атомов по сравнению с суммарной энергией изолированных атомов.

Для ковалентных связей характерна насыщенность, выражающаяся в том, что каждый атом может иметь связь только с определенным количеством своих соседей, необходимых для образования внешней устойчивой электронной оболочки  $(ns)^2(np)^6$ . Число необходимых соседей определяется правилом  $(8 - N)$ , где  $N$  - количество электронов на внешней обо-



Начало

Содержание



Страница 19 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

лочке данного атома, которое одновременно определяет его принадлежность к  $N$ -й группе Периодической системы.

*Металлическая связь* в основном проявляется у элементов металлической группы. Образование устойчивых атомных групп при металлической связи происходит следующим образом. При конденсации металлических паров валентные электроны утрачивают связь с отдельными атомами и обобществляются на все количество атомов, содержащихся в объеме. В связи с тем, что атом при потере валентного электрона становится положительным ионом, металлической жидкое и твердое тело можно рассматривать как объем, состоящий из положительных ионов, погруженных в среду образованную коллективными электронами.

Коллективные электроны могут свободно перемещаться в объеме металла, так как они не связаны с определенными атомами и образуют как бы своеобразный электронный газ, плотность которого будет возрастать с увеличением валентности металлического элемента. Связь в металлической решетке возникает вследствие взаимодействия положительных ионов с коллективными электронами. Свободные электроны, находящиеся между ионами как бы стягивают их, стремясь уравновесить силы отталкивания между одноименно заряженными ионами.

Коллективные электроны могут свободно перемещаться в объеме металла, так как они не связаны с определенными атомами и образуют как бы своеобразный электронный газ, плотность которого будет возрастать с увеличением валентности металлического элемента. Связь в металлической решетке возникает вследствие взаимодействия положительных ионов с коллективными электронами. Свободные электроны, находящиеся между ионами как бы стягивают их, стремясь уравновесить силы отталкивания между одноименно заряженными ионами.

Особенностью металлической связи по сравнению с другими видами является отсутствие у нее насыщения. При образовании металлической связи не все валентные электроны атомов принимают участие в образовании электронного газа, степень коллективизации зависит от прочности валентных электронов с ядром. Валентные электроны щелочных металлов наиболее слабо связаны с атомами, и поэтому они легко коллективизируются. В общем случае, чем правее и выше расположен элемент в таблице Менделеева, тем сильнее



Начало

Содержание



Страница 20 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

силы связи валентных электронов с атомами и труднее происходит их коллективизация.

### Классическая электронная теория металлов

Установление наличия в металлах свободных электронов позволило объяснить особенности атомного строения и свойства металлов и сплавов с позиций так называемой электронной теории. Эта теория имеет три направления развития: классическая, квантовая и зонная теории.

Согласно классической теории, металл описывается как совокупность сферически — симметричных ионов, окруженных электронным газом. Предполагается что в металле электроны газа движутся свободно во всех направлениях, и это движение подчиняется законам классической кинетической теории газов.

Средняя кинетическая энергия движения электрона равна его средней кинетической энергии поступательного движения, следовательно

$$\frac{m u_{\text{ср}}^2}{2} = \frac{3}{2} k T$$

или

$$u_{\text{ср}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (2.1)$$

где  $m$  — масса электрона,  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура;  $u_{\text{ср}}$  — среднеквадратичная скорость беспорядочного теплового движения электрона.

В обычных условиях движение электронов хаотично, но при наложении электрического поля оно становится вполне определенным от отрицательного полюса к положительному, порождая электрический ток в металле. Столкновение между ионами не позволяет электронам бесконечно увеличивать скорость под действием электрического поля. Поэтому при некотором значении напряженности электрического поля достигается устойчивый электрический ток, пропорциональный этой напряженности. Плотность этого электрического тока определяется выражением

$$I = ne u \quad (2.2)$$

где  $n$  — число свободных электронов в единице объема,  $e$  — заряд электрона,  $u$  — добавочная скорость, которую приобретает электрон в направлении силовых линий электрического поля в промежутках от одного столкновения до другого под действием поля за время  $t$ .

Добавочная скорость может быть определена из выражения



Начало

Содержание



Страница 21 из 133

Назад

На весь экран

Закреть

$$u = \frac{1}{2} \frac{eE}{m} \tau \quad (2.3)$$

где — напряженность электрического поля.

При выводе выражения (2.3) предполагается, что электрон теряет добавочную скорость каждый раз, как только он испытывает столкновение с узлом решетки, и вновь ее приобретает под действием поля.

Предполагая, что средняя скорость электронов значительно превосходит добавочную, т.е.  $u_{\text{ср}} \gg u$ , время свободного пробега при известной длине свободного пробега ( $L$ ) можно представить

$$\tau = \frac{L}{u_{\text{ср}}} \quad (2.4)$$

С учетом (2.3) и (2.4) выражение (2.2) примет вид

$$I = \frac{Ene^2L}{2mu_{\text{ср}}} \quad (2.5)$$

Из (1.5) следует

$$\frac{I}{E} = \sigma = \frac{ne^2L}{2mu_{\text{ср}}}$$

Отношение силы тока к напряженности электрического поля называется электропроводностью ( $\sigma$ ), а обратная величина этого выражения – электросопротивлением

$$r = \frac{1}{\sigma} = \frac{2mu_{\text{ср}}}{ne^2L} \quad (2.6)$$

Подставив в выражение (2.6) значение средней скорости (2.1), получим

$$r = \frac{2\sqrt{mkT}}{ne^2L} \quad (2.7)$$

Из (2.7) следует, что электросопротивление тем меньше, чем больше свободных электронов в единице объема и чем больше средняя длина свободного пробега  $L$ . Если принять длину  $L$  равной межатомному расстоянию порядка —  $10^{-8}$  см, то имеет место хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений электропроводности и электросопротивления.

На основе классической электронной теории металлов находит объяснение закон Видермана-Франца, согласно которому отношение теплопроводности металла к его электропроводности представляет универсальную величину, не зависящую от природы металла

$$\frac{\lambda}{\sigma} = 3\left(\frac{k}{e}\right)^2 T$$

Классическая теория металлов хорошо объясняет оптические свойства металлов. В соответствии с этой теорией при падении луча света на металл свободные электроны могут



Начало

Содержание



Страница 22 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

колебаться в переменном электромагнитном поле, возникающем в металле под действием светового луча. При этом электрон поглощает энергию пучка и тем самым делает металл непрозрачным. Сам же электрон находясь в возбужденном состоянии, стремится вернуться на более низкие энергетические уровни, испуская при этом энергию. Таким образом, за счет обмена энергией между квантом света и электроном световой луч будет полностью отражаться от металла вследствие чего появится блеск активация.

Однако классическая теория обладает рядом недостатков, в частности она не объясняет температурной зависимости электросопротивления, а также не в полной мере раскрывает теплоемкость электронного газа.

### Квантовая теория свободных электронов

Квантовая электронная теория металлов, так же как и классическая теория, исходит из допущения существования свободных электронов Согласно волновым представлениям, свободно движущийся электрон описывается плоской монохроматической волной. Если длина волны превышает удвоенное межатомное расстояние, то в неискаженной решетке такая волна распространяется без рассеяния и отражается на поверхности металла. В стационарном состоянии в металле образуется система плоских стоячих волн, подобно системе акустических волн, образующих дискретный спектр. Вследствие большого диапазона частот и большой густоты их расположения этот спектр можно рассматривать как квазинепрерывный и образующий энергетическую полосу конечной ширины (по ширине не превышающий значение внутреннего потенциала решетки).

Квантовая механика базируется на математической теории вероятности. Принципиальное ее отличие от классической состоит в том, что квантовая механика позволяет определить лишь вероятность события, например, нахождения частицы в данной точке пространства в конкретное время. В основе квантовой теории лежит уравнение Шредингера, описывающее движение микрочастиц в эквипотенциальных энергетических полях, в том числе и электронов. Энергетический спектр квантовых частиц дискретен и состоит из отдельных уровней, при этом энергия электрона в энергетическом поле атома также квантована.

В основе квантовой теории свободных электронов лежит рассмотрение общего случая поведения электрона в трехмерном пространстве. Допустим, что имеем объем металла в виде куба с длиной ребра  $L$  и объемом  $V = L^3$ , в котором по всем направлениям сво-



Начало

Содержание



Страница 23 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

бодно движутся коллективизированные электроны. Согласно принципу неопределенности, точное нахождение импульса или энергии электрона накладывает неопределенность на положение электрона в твердом теле, которая в любом направлении будет равна размеру кристалла в этом направлении.

При переходе к трехмерному пространству если неопределенность в направлении каждой оси составляет  $h/L$ , то для куба со стороной  $L$  она в изменении импульса каждого состояния будет равна

$$(\Delta p^3) = \frac{h^3}{L^3} = \frac{h^3}{V}$$

и может быть представлена в трехмерном (фазовом) пространстве в виде минимального объема:  $h^3/V$ . В связи с этим все пространство импульсов, связанное со значениями энергии, можно представить, как состоящим из маленьких ячеек с длиной ребра  $h/L$  и объемом  $h^3/V$ .

Каждая такая ячейка представляет собой одно из возможных квантовых электронных состояний, к которым применим принцип Паули. Это означает, что в каждом квантовом состоянии могут находиться максимум два электрона с противоположными спинами.

Последнее в свою очередь означает, что все электроны при  $T = 0^\circ\text{K}$  не могут собраться в начале координат, т.к. в этом случае в ячейке, соответствующей началу координат, содержалось бы более двух электронов. Следовательно, при абсолютном нуле энергия электронного газа не может быть равна нулю.

Принцип Паули требует, чтобы при абсолютном нуле и электронов в объеме  $V$  занимали  $N/2$  уровней от  $E_{min}$  до  $E_{max}$ , при этом будут заполнены те уровни, которым соответствует минимальная энергия. Последнее требует симметричного заполнения уровней относительно начала координат в пространстве импульсов, занятые состояния образуют сферу с центром в начале координат (рис. 2), которая названа сферой ферми.

Внутри сферы Ферми энергия убывает от поверхности к центру, а граница сферы отвечает максимально возможной энергии электронов при абсолютном нуле температуры. Кинетическая энергия электронов внутри сферы возрастает пропорционально квадрату расстояния, т.к. импульс пропорционален радиусу, а полная энергия равна

$$E = \frac{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}{2m} \quad (2.8)$$

Все электроны, значения импульсов которых лежат на поверхности сферы радиусом



Начало

Содержание



Страница 24 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть



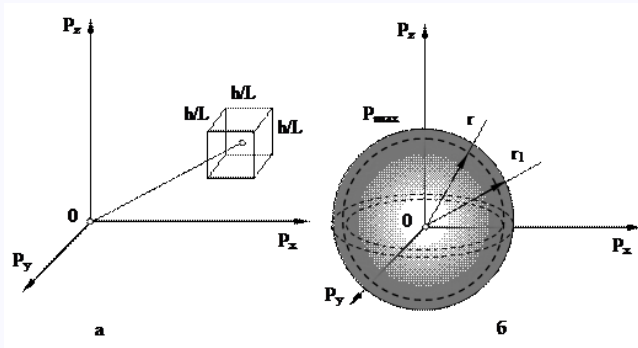


Рис. 2: Пространство импульсов электронного энергетического состояния

$r_1$ , имеют одинаковую энергию, и им отвечает максимальный импульс.

Объем всех занятых уровней — ячеек внутри сферы ферми можно найти из соотношения

$$\frac{N}{2} \frac{h^3}{V} = \frac{N h^3}{2V}$$

Так как  $P_{max}$  соответствует радиусу границы сферы Ферми, то объем занятых ячеек будет равен

$$\frac{N h^3}{2V} = \frac{4}{3} \pi r_1^3 = \frac{4}{3} \pi P_{max}$$

$$\text{откуда следует } P_{max} = h \sqrt[3]{\frac{3N}{8\pi V}}$$

Из (2.8) следует, что при  $t = 0^\circ\text{K}$

$$E_{max} = \frac{P_{max}^2}{2m} = \frac{h^2}{2m} \left( \frac{3N}{8\pi V} \right)^{\frac{2}{3}}$$

где  $N$  — число свободных электронов в металле объемом  $V$ .

Свойства совокупности свободных электронов зависят от их распределения по энергетическим состояниям и характеризуется кривой  $N(E)$ , которая определяет плотность электронов с энергией. Для свободных электронов эта кривая описывается уравнением (2.9) и имеет вид параболы (рис. 3).



Начало

Содержание



Страница 25 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

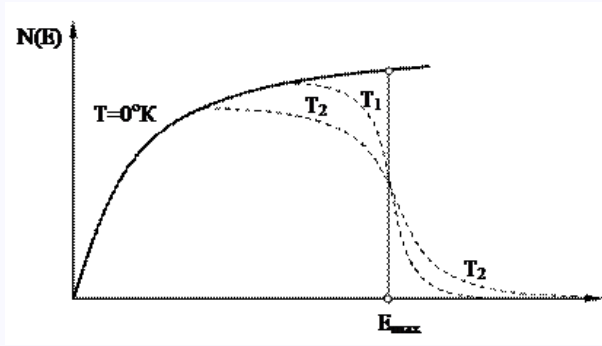


Рис. 3: Распределение электронов по энергетическим состояниям

$$N(E) = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \sqrt{E} \quad (2.9)$$

Произведение  $N(E)dE$  представляет собой количество квантовых состояний в единице объема металла, которое приходится на интервал энергии между  $E$  и  $E + dE$ . Другими словами это произведение равно числу электронов, которое заполняет указанный интервал. Из рис. 3 следует, что чем больше энергия электронов, тем больше плотность энергетических состояний.

В соответствии с принципом Паули при  $t = 0^\circ\text{K}$  электроны занимают все возможные наиболее низкие энергетические состояния, и так как при указанной температуре нет электронов с энергией, превышающих максимальную энергию свободных электронов, то плотность  $N(E)$  будет ограничена условием  $E = E_{max}$

Общее число электронов с энергиями от 0 до  $E_{max}$  графически равно площади под кривой  $N(E)$ , тогда суммарная энергия всех свободных электронов находится из уравнения

$$E_{\Sigma} = \frac{3}{5} N E_{max}$$

откуда следует, что средняя энергия одного электрона при  $t = 0^\circ\text{K}$  составляет  $3/5$  от  $E_{max}$ . Средняя энергия свободных электронов даже при абсолютном нуле довольно высока, что является прямым следствием принципа Паули, который исключает пребывание в одном



Начало

Содержание



Страница 26 из 133

Назад

На весь экран

Закреть

энергетическом состоянии более двух электронов с противоположными спинами.

Определим длину волны электронов, обладающих максимальной энергией на поверхности сферы Ферми значение длины волны можно найти из выражения, представляющее решение уравнения Шредингера для электрона в одномерной потенциальной яме

$$E = \frac{h^2}{8mL^2}$$

где  $m$  — масса электрон,  $h$  — постоянная Планка,  $L$  — ширина потенциальной ямы.

При  $n = 1$  и  $\lambda = 2L$  получим

$$\lambda_{min}^2 = \frac{h^2}{2mE_{max}}$$

А с учетом значения окончательно получим

$$\lambda_{min} = 2\left(\frac{\pi V}{3N}\right)^{\frac{1}{3}}$$

Расчеты показывают, что для одновалентных металлов длина волны  $\lambda_{min}$  составляет примерно удвоенное межатомное расстояние.

### Зонная теория металлов

Рассмотрим основные положения зонной теории металлов. Металлы в твердом состоянии имеют кристаллическое строение, характеризующееся правильным расположением ионов в узлах решеток. Так как ионы обладают положительным зарядом, то в бездефектной структуре они создают периодическое поле, представляющее собой последовательный ряд одинаковых потенциальных ям и барьеров. Характер движения электронов в таком поле зависит от соотношения их кинетической энергии и глубины потенциального барьера.

Если кинетическая энергия электронов намного меньше высоты потенциальных барьеров, разделяющих ямы, то барьеры становятся практически непроницаемыми для электронов. В этом случае обеспечивается сильная связь электрона со своим ядром атома. Волновые функции таких электронов представляют стоячие волны, ограниченные размерами потенциальной ямы. Энергия таких электронов квантована, энергетический спектр дискретен. Отсутствует взаимодействие между электронами соседних атомов, а энергетические уровни таких электронов одинаковы.

Если кинетическая энергия электронов превышает высоту потенциального барьера, т.е. энергия взаимодействия электронов с ионами кристаллической решетки меньше кинетической энергии самих электронов. В этом случае электроны рассматриваются как свободные, а волновые функции таких электронов представляют бегущие волны, энергетический



Начало

Содержание



Страница 27 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

спектр которых непрерывен.

Усиление связи приводит к усилению периодического возмущения движения электронов и вызывает появление разрывов в энергетическом спектре с разделением его на отдельные полосы – зоны. Дальнейшее усиление связи приводит к захвату ионами электронов и вырождению энергетических полос в линейчатые уровни.

Состояние коллективизированных электронов в зонной теории металлов, в отличие от теории свободных электронов, описывается не в пространстве импульсов, а в пространстве волновых векторов. Связь между импульсом и волновым вектором можно получить из соотношения де Бройля

$$p = \frac{h}{2\pi}\beta$$

где  $\beta$  – волновой вектор, который по направлению совпадает с импульсом и прямо пропорционален ему по величине.

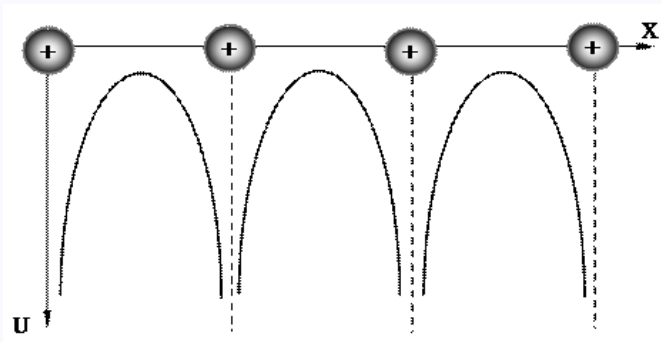


Рис. 4: Характер изменения потенциальной энергии поля кристаллической решетки металла, воздействующей на электрон при его перемещении

В реальных кристаллах электронный газ не является полностью свободным. На движение электронов существенное влияние оказывает периодически меняющееся поле решетки, в результате чего энергетические уровни свободных электронов расщепляются в почти



Начало

Содержание



Страница 28 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

непрерывные энергетические зоны. На рис. 4 показано возможное изменение потенциальной энергии поля решетки, воздействующее на электрон при его перемещении вдоль оси, проходящее через цепочку равностоящих друг от друга ионов, размещенных в узлах кристаллической решетки. Как видно из рисунка потенциальная энергия  $U(x)$  представляет периодическую функцию с периодом, равным параметру решетки  $d$ .

Анализ уравнения Шредингера для частицы, движущейся в периодическом поле, показывает, что периодически изменяющееся поле приводит к разрыву энергетического спектра на энергетические зоны с разрешенными и запрещенными значениями энергий. Если поле  $U(x) = 0$ , зоны запрещенных значений исчезают. При сильной связи электрона и ядром атома из-за периодичности поля будет иметь место совокупность совершенно изолированных потенциальных ям.

При переходе от сильной к более слабой связи электроны попадают в промежуточное состояние, при котором вместо непрерывной зависимости энергии от волнового вектора получается зависимость в виде отдельных зон. Эти зоны состоят из отдельных уровней, число которых равно числу потенциальных ям, т.е. числу ионов в узлах кристаллической решетки. Каждый уровень представляет одно квантовое состояние, на котором, согласно принципу Паули, могут находиться два электрона с противоположно ориентированными спинами. Поэтому при  $N$  квантовых состояниях в зоне ( $N$  — число ионов в кристаллической решетке) число электронов, которые могут находиться в ней, зависит от характера зоны. В  $s$ -зоне может находиться  $2N$  электронов в  $-$ зоне  $-6N$  электронов и т.д.

Влияние периодичности поля кристаллической решетки приводит к возникновению значений энергии электронов, при которых они перестают быть свободными. При этом электроны испытывают колебательное движение, что сказывается на разрыве зависимости энергии от волнового числа. Зоны разрыва называют энергетический щелью и представляют запрещенные области запрещенные и разрешенные зоны могут быть представлены в виде диаграмм в двух и трехмерном пространстве. В этом случае они называются зонами Бриллюэна.

На границах зоны происходит разрыв энергетического спектра, однако в зонах могут быть направления, по которым возможно соприкосновение и даже перекрытие зон. В результате этого энергетический спектр частицы оказывается квазинепрерывным. Пере-



Начало

Содержание



Страница 29 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

крытие зон происходит только в том случае, когда минимальная энергия нижней границы второй зоны оказывается меньше максимальной энергии верхней границы первой зоны. В противном случае перекрытия зон не происходит.

Каждая зона содержит ограниченное число квантовых состояний, а в соответствии с принципом Паули в каждом таком состоянии может находиться не более двух электронов с противоположными спинами. При ограниченном количестве электронов в твердом теле заполнена будет только часть состояний. Если электронные состояния однородно распределены в пространстве сферы ферми, то их распределение по энергиям неоднородно и характеризуется кривой  $N(E)$ . В случае свободных вид параболы, представленной на рис.

3.

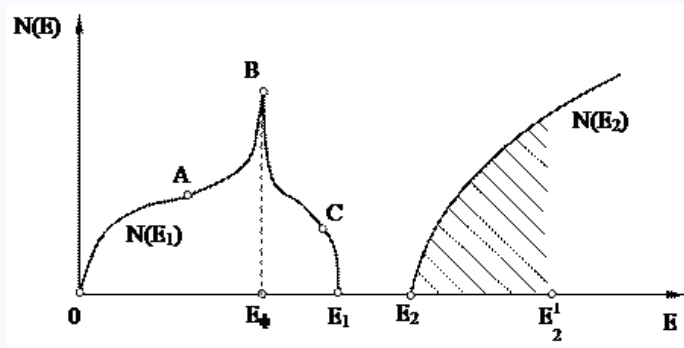


Рис. 5: Распределение электронов по энергиям с учетом зон Бриллюэна

Для коллективных электронов в связи с наличием зон Бриллюэна, вид кривой  $N(E)$  изменяется (рис. 5). В этом случае участок кривой от 0 до точки соответствует кривой для свободных электронов. По мере приближения к границе зоны Бриллюэна квадратичная зависимость энергии электронов от волнового числа, характерная для свободных электронов выполняется все хуже и хуже. В ходе кривой наблюдаются отклонения от параболической зависимости, при этом энергия увеличивается медленнее, чем плотность состояний. Кри-



Начало

Содержание



Страница 30 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

вая  $N(E)$  после точки  $E_1$  начинает идти выше, чем для свободных электронов, и достигает максимума в точке  $E_2$ .

После точки  $E_1$  происходит заполнение только узлов зоны, вследствие чего плотность уменьшается, спадая вертикальным отрезком к нулю, когда заполнится последнее состояние. Наличие максимума на кривой  $N(E)$  указывает на то, что наибольшая плотность квантовых состояний соответствует значениям энергии, лежащим в окрестностях вертикали  $E_2$ . Обрыв кривой отрезком к нулю обозначает, что ни один электрон в первой зоне не может иметь энергии, превосходящие значение  $E_1$ . Электроны, для которых не хватило мест в первой зоне Бриллюэна, должны располагаться во второй, когда перекрытия зон Бриллюэна не происходит, между кривыми  $N(E_1)$  первой зоны и  $N(E_2)$  Второй зоны будет наблюдаться разрыв, а плотность состояний между точками  $E_1$  и  $E_2$  будет нулевой. Следовательно, между точками  $E_1$  и  $E_2$  нет электронных состояний, хотя по обе стороны они имеются. Заштрихованная область во второй зоне указывает на то, что наличного количества электронов вполне достаточно, чтобы заполнить не всю зону, а только ее часть до значения энергии  $E_2$ .

Если первая и вторая зоны перекрываются, то общая картина получается при наложении друг на друга кривых  $N(E_1)$  и  $N(E_2)$  в результате общая кривая  $N(E)$  кристаллов принимает сложный вид.

Заполняемость электронами квантовых состояний в зонах зависит от количества коллективных электронов в объеме металла. Если количества коллективных электронов не достаточно для заполнения всех квантовых состояний, то в первую очередь заполнение осуществляется по состояниям с наименьшими энергиями в случае перекрытия зон Бриллюэна полное заполнение одной зоны (на пример первой) невозможно без того, чтобы не началось заполнение второй (последующей).

Установленное зонной теорией положения объясняют многие свойства металлов. Рассмотрим с точки зрения зонной теории электронные свойства проводников полупроводников и изоляторов.

Итак, последовательные зоны в каком-либо кристалле могут пересекаться или не пересекаться друг с другом. В заполнении энергетических уровней отдельных зон также возможны два случая: уровни заполнены электронными парами полностью или не полно-



Начало

Содержание



Страница 31 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

стью.

Возможные различные типы энергетических спектров кристаллов показаны на рис. 6.

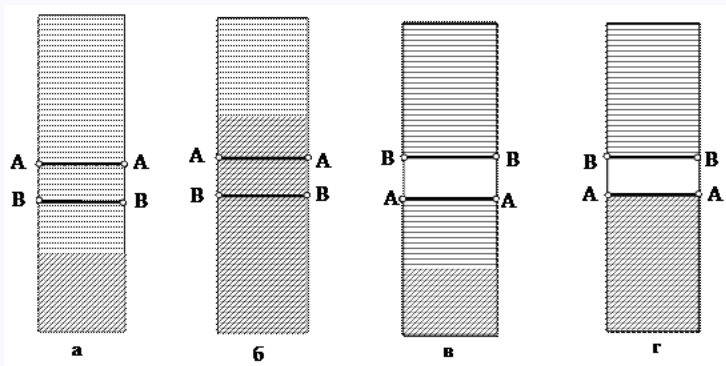


Рис. 6: Схеме зон и заполнение энергетических уровней электронами в различных кристаллах

Линия изображает верхнюю границу первой зоны линия —дно второй зоны, горизонтальные уровни - возможные электронные уровни, косые линии области заполненных уровней. Случай рис.6.а и рис.6.б отвечают перекрытию зон , а случай рис.6.в и рис.6.г отображает разрывы между зонами . В схемах, представленных на рис.6.а и рис.6.в имеет место частичное заполнение первой зоны , а в схемах на рис.6.б . и рис.6.г — полное заполнение. Первые три типа энергетических спектров соответствуют кристаллам с металлическими свойствами, так как непосредственно над заполненными уровнями находятся свободные уровни. При помещении такого кристалла в электрическое поле электроны, находящиеся у верхнего края заполненной области, могут разгоняться электрическим полем и переходить на более высокие уровни. При неупругих столкновениях такие электроны будут переходить на нижние свободные уровни, и разница в энергиях при этих переходах выделяется в виде джоулева тепла.



Начало

Содержание



Страница 32 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть



Случай на рис.6.г отвечает изолятору. Первая энергетическая зона в этом случае полностью заполнена, а вторая зона, отделенная от первой большим энергетическим разрывом, полностью свободна. В кристаллах с таким энергетическим спектром электрическое поле не может разгонять электроны. Такой кристалл будет обладать свойствами диэлектрика, хотя в нем так же, как и в металле, имеется значительное количество коллективных электронов.

### Зонная теория полупроводниковых материалов

Электронный спектр полупроводника близок к изолятору (рис.6.г). Первая энергетическая зона полностью заполнена, а вторая, отделенная от первой, полностью пуста. Однако величина энергетического разрыва между зонами значительно меньше, чем у изолятора. За счет термического, светового или другого возбуждения электроны первой зоны могут перебрасываться во вторую, благодаря чему кристалл приобретает способность проводить электрический ток.

Переброс определенного количества электронов в верхнюю, ранее пустую, зону освобождает такое же количество электронных состояний в нижней, ранее полностью заполненной зоне. Эти пустые электронные состояния можно трактовать теперь как дырки в энергетическом спектре кристалла. Появление дырок в первой зоне также обуславливает перенос электричества в результате смещения дырок на более низкие уровни и обмена местом с электроном, находящимся на этих уровнях.

Следовательно, перенос электричества в полупроводниках может осуществляться как электронами, переброшенными в пустую зону, так и дырками в заполненной зоне. В связи с этим дырочную проводимость необходимо рассматривать как перемещение дырок, которое соответствует движению частиц с эффективной массой и зарядом, равным заряду электрона, но обратного знака. В связи с двойным механизмом переноса электричества в полупроводниках рассматриваются два вида проводимости. Во второй зоне проводимость обеспечивается обычными электронами и называется электронной проводимостью (обозначается  $\Delta n$ ), а в первой заполненной зоне перенос заряда обеспечивается перемещением дырок с эффективным положительным зарядом - дырочная проводимость (обозначается  $\Delta n+$ ). По виду проводимости полупроводниковые материалы делятся на две группы полупроводники  $\Delta n-$  и  $\Delta n+$  типов.



Начало

Содержание



Страница 33 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

Электропроводность полупроводниковых материалов зависит от количества электронов в зоне проводимости и дырок, а также их подвижности. Поэтому электропроводность полупроводников в отличие от металлов с повышением температуры растет по закону, описываемому уравнением Аррениуса

$$\gamma = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

где  $A$  — коэффициент, связанный с природой полупроводников. Полупроводниковые материалы, проводимость которых зависит только от числа носителей тока и их подвижности, обусловленной температурой кристалла, называют собственными, а их проводимость — собственной проводимостью. Это связано с тем, что механизм появления электронов проводимости и дырок определяется только собственным энергетическим спектром и не связан с примесями.

Увеличение числа носителей тока может быть связано также с дефектами кристаллического строения. Нарушение атомной структуры кристалла, в том числе нарушения типа вакантных узлов и дислоцированных атомов вследствие деформации и наличия примесей приводит к искажению и появлению дефектов в картине энергетического спектра кристалла. Полупроводники, в которых концентрация носителей тока обусловлена примесями, называют примесными полупроводниками.

### Электрофизические свойства материалов

*Электропроводность* — свойство материалов проводить электрический ток обусловленное наличием в них подвижных зарядов – носителей тока. Природу электропроводности твердых тел объединяет зонная теория – квантовая теория энергетического спектра элементов в твердых телах, согласно которой этот спектр состоит из чередующихся зон разрешенных и запрещенных энергий.

В нормальном состоянии электроны могут иметь только определённые значения энергии, т.е. занимать разрешённые энергетические уровни. Эти уровни образуют в твердом теле валентную зону, которую при температуре абсолютного нуля целиком заполнена электронами. Пустые или частично заполненные более высокие уровни образуют зону проводимости. Возбуждаясь, т.е. приобретая добавочную энергию (нагревание, излучение, электрическое поле и др.), валентные электроны могут переходить в зону проводимости. Основной вклад в электропроводность дают ионы, образованные в результате разрыва химических



Начало

Содержание



Страница 34 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

связей.

Электрическое сопротивление постоянному току, приводящие к переходу электрической энергии в тепло, называют активным или омическим. Для кристаллических материалов оно связано с рассеянием электронов проводимости и может быть записано:

$$\rho_{\Sigma} = \rho_{\Phi} + \rho_{\text{пр}} + \rho_{\text{д}} + \rho_{\text{гр}}$$

где  $\rho_{\Phi}$  — рассеяние на тепловых колебаниях кристаллической решетки (фононах),  $\rho_{\text{пр}}$ ,  $\rho_{\text{д}}$  и  $\rho_{\text{гр}}$  — примесных атомах, дефектах структуры и границах зерен, соответственно. Видно, что электрическое сопротивление зависит от температуры и только при  $T = 0^{\circ}\text{K}$ , когда тепловые колебания атомов отсутствуют, оно полностью определяется составом и кристаллической структурой материала.

Электрическое сопротивление переменному току называется полным — в его цепи любой проводник, помимо активного ( $R_a$ ), обладает емкостным  $R_e$  и индуктивным  $R_L$  сопротивлениями, которые обусловлены передачей энергии электрическому и магнитному полям.

С увеличением частоты полное  $R_a$  возрастает, поскольку растут  $R_e$  и  $R_L$  и ток вытесняется к поверхности проводника (скин-эффект).

Основными электрическими свойствами материалов являются:

- удельное электрическое сопротивление:  $\rho = R \frac{S}{L}$ , где  $S$  — площадь поперечного сечения образца,  $L$  и  $R$  — его длина и сопротивление;
- удельная электропроводность:  $\sigma = 1/\rho$ . Для проводников  $\sigma = 10^5 \dots 10^8 (\text{Ом/м})^{-1}$ , для полупроводников  $\sigma = 10^{-3} \dots 10^5 (\text{Ом/м})^{-1}$ , для диэлектриков  $\sigma = 10^{-16} \dots 10^{-3} (\text{Ом/м})^{-1}$ .

*Связь с коэффициентом теплопроводности*

Закон Видемана — Франца устанавливает однозначную связь удельной электрической проводимости  $\sigma$  с коэффициентом теплопроводности  $K$ :

$$\frac{K}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} (k_e)^2 T$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $e$  — элементарный заряд.



Начало

Содержание



Страница 35 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

### § 3. Методы синтеза и кристаллизации неорганических материалов.

#### Неорганические материалы

К неорганическим полимерным материалам относят минеральное стекло, ситаллы (стеклокристаллические материалы), керамику и др. Этим материалам присуща негорючесть, высокая стойкость к нагреву, химическая стойкость, неподверженность старению, большая твердость. Однако они обладают повышенной хрупкостью, плохо переносят резкую смену температур.

Основой неорганических материалов является главным образом оксиды и бескислородные соединения металлов. Большинство неорганических материалов содержит различные соединения кремния с другими элементами. Такие материалы называют силикатными. Используются также и другие соединения: чистые оксиды алюминия, магния, циркония и др.

Неорганическое стекло следует рассматривать как затвердевший раствор - сложный расплав высокой вязкости кислотных и основных оксидов. Стеклообразное состояние является разновидностью аморфного состояния вещества. Неорганические стекла характеризуются неупорядоченностью и неоднородностью внутреннего строения. Неорганические стекла подразделяют на технические (оптические, светотехнические, электротехнические, химико-лабораторные, приборные, трубные), строительные (оконные, витринные, армированные, стеклоблоки) и бытовые (стеклотара, посудные, бытовые зеркала), что и определяет их назначение.

Ситаллы получают на основе неорганических стекол путем их полной или частичной кристаллизации. Эти стекла имеют кристаллическое строение.

Из ситаллов изготавливают подшипники, детали для двигателей внутреннего сгорания, трубы для химической промышленности, оболочки вакуумных электронных приборов, детали радиоэлектроники. Их также используют в качестве жаропрочных покрытий, в производстве текстильных машин, абразивов для шлифования, фильер для вытягивания синтетических волокон.

Керамика - неорганический материал, получаемый из отформованных минеральных масс в процессе высокотемпературного отжига. Техническая керамика включает искус-



[Начало](#)

[Содержание](#)



[Страница 36 из 133](#)

[Назад](#)

[На весь экран](#)

[Заккрыть](#)

ственно синтезированные керамические материалы различного химического и фазового состава. Она обладает специфическими комплексами свойств. Такая керамика содержит минимальное количество или совсем не содержит глины. Любой керамический материал является многофазной системой. В керамике могут присутствовать кристаллическая, стекловидная и газовая фазы.

Изделия из керамики применяют во многих областях техники: резцы, используемые на больших скоростях, калибры, фильтры для протяжки стальной проволоки, детали высокотемпературных печей, подшипники печных конвейеров, детали насосов, свечи зажигания в двигателях внутреннего сгорания и др.

### **Методы неорганического синтеза**

Неорганический синтез, получение неорганических соединений. Как правило, состоит из нескольких последовательных или параллельных процессов - механических, химических, физико-химических. В общем случае неорганический синтез включает смешение реагентов, активацию реакционной смеси и собственно химическую реакцию, выделение и очистку целевого продукта.

Выбор метода смешения определяется свойствами реагентов и продуктов и их агрегатным состоянием. Труднее всего получать однородные смеси сильно отличающихся по свойствам веществ, особенно находящихся в разных агрегатных состояниях или в виде порошков.

Наиболее распространенные методы активации повышение температуры и давления. При этом увеличивается скорость процессов, а также может быть достигнуто изменение выхода и фазового состояния продуктов. Повышение давления может также приводить к изменению направления химической реакции, понижению скорости химических реакций в случае твердых тел, расширению области гомогенности твердых фаз, стабилизации более плотных фаз (например, алмаза). В специальных устройствах достигают давления порядка 108-109 Па. Для активации используют также катализаторы, электрический ток, интенсивное световое излучение, ионизирующее и микроволновое излучение, магнитные поля, ультразвук, мощные пучки заряженных частиц и др. Твердые вещества активируют измельчением, истиранием, сочетанием высокого давления со сдвигом, а также специальными механическими приемами.



[Начало](#)

[Содержание](#)



[Страница 37 из 133](#)

[Назад](#)

[На весь экран](#)

[Заккрыть](#)

Для синтеза неорганические соединения используют реакции – окислительно-восстановительную, комплексообразования, разложения и др., которые могут осуществляться в газовой, жидкой, твердой фазах или в гетерогенных системах.

Большинство методов очистки неорганических веществ основано на изменении агрегатного состояния очищаемого вещества или примесей, переводе их в разлагающие фазы с последующим разделением фаз.

Многие синтезы проводят в водных и неводных растворах. При этом целевой компонент или примеси переводят в осадок (осаждение, кристаллизация, высаливание, вымораживание), газовую фазу (перегонка), несмешивающуюся с исходным раствором вторую жидкую фазу (жидкостная экстракция), пену (ионная флотация), на поверхность или в объем твердого сорбента (ионообменная сорбция). Вещества в микрограммовых количествах получают также соосаждением.

Газообразные вещества очищают путем селективной конденсации (или десублимации), селективного поглощения растворами, расплавами или гранулированными твердыми веществами, твердые вещества - перекристаллизацией, зонной плавкой, с помощью химических транспортных реакций и др. Для очистки часто используют селективное окисление, восстановление или комплексообразование. Применяют также различные виды хроматографии, мембранные процессы разделения, дистилляцию, ректификацию.

Использование вакуума при проведении неорганического синтеза обеспечивает большую чистоту продуктов, а в случае термически неустойчивых веществ - большой выход. Методы плазмохимии предусматривают перевод реагентов с помощью электрических разрядов, электрической дуги или высокочастотных излучений в состояние низкотемпературной плазмы с последующим закаливанием продуктов.

При получении тугоплавких соединений применяют методы порошковой металлургии, реакционное спекание, химическое осаждение из газовой фазы. Некоторые сильно экзотермичные реакции проводят в условиях горения, например синтез  $P$  сжиганием  $P$  на воздухе,  $SF_6$ -сжиганием  $S$  в потоке  $F_2$ , некоторые тугоплавкие соединения получают при беспламенном горении.

Для получения термически неустойчивых соединений, однородных смесей тонких порошков (с последующим их спеканием), для проведения реакций в матрично-изолированном



Начало

Содержание



Страница 38 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

состоянии используют криогенную технику. Для ионной имплантации и синтеза неустойчивых веществ, применяют атомные, ионные, молекулярные или кластерные пучки.

При синтезе множества твердых веществ большое внимание уделяют их текстуре или структуре, а также морфологии поверхности, поскольку эти характеристики сильно влияют на свойства неорганических материалов. Так, сферические однородные частицы порошков получают плазменной обработкой или с помощью золь-гель процесса. Разработаны специальные методы монокристаллов выращивания, получения монокристаллических пленок, в т.ч. эпитаксиальных, и волокон. Созданы методы сохранения высокотемпературных кристаллических модификаций некоторых веществ (напр., кубический  $ZrO_2$ ) при низких температурах, способы получения веществ в аморфном состоянии, приемы синтеза аморфных "сплавов" разнородных веществ (напр., сплавы  $Si$  или  $Ge$ , содержащие водород, фтор, азот и др.), различных стеклокристаллических материалов.

### **Кристаллизация неорганических стекол**

При определенном химическом составе или при регулируемой кристаллизации стекломатериала при повышенных температурах получают частично закристаллизованные стекла, которые называют атоллами. В ходе этого процесса в объеме материала формируются микрообласти кристаллического строения размером до 1 мкм. Концентрация этих областей в ситаллах может превышать 50 % по объему.

По химическому составу ситаллы отличаются от стекол тем, что в них добавляют катализаторы (затравки) кристаллизации. В качестве катализаторов кристаллизации используют микрочастицы золота, серебра, платины, меди (вводят сотые доли процента) или оксиды титана, циркония, цинка, хрома, ванадия и др.

По структуре ситаллы занимают промежуточное положение между обычными стеклами и керамикой. В связи с этим ситаллы иногда называют стеклокерамикой. Ситаллы - многокомпонентные, гетерогенные, многофазные системы. Благодаря строго регулируемому, направленному процессу кристаллизации в стекломатериале, удается получить материалы с очень высоким уровнем свойств. Ситаллы обладают высокой механической прочностью, твердостью, химической и термической устойчивостью, малым термическим расширением и другими полезными свойствами. Например, ситалл, известный иод названием «ниро-керам», прочнее прокатанного стекла, высокоуглеродистой стали, легче алюминия, а по



Начало

Содержание



Страница 39 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

коэффициенту термического расширения и термостойкости не отличается от кварца.

На рис. 7 показана схема цикла превращения стекла в ситалл. Вначале стекло проходит стадию варки (температура  $T_m$ ), затем стекло формируется в изделие и охлаждается до температуры  $T_n$  – температуры образования центров кристаллизации. При этой температуре стеклоизделие выдерживают около 1 ч. В результате в объеме материала образуются мелкие кристаллы и становится возможным повысить температуру до  $g$ . При температуре  $g$  происходит рост кристаллов, материал теряет прозрачность. Время выдержки стеклоизделия при  $g$  составляет 4-6 ч.

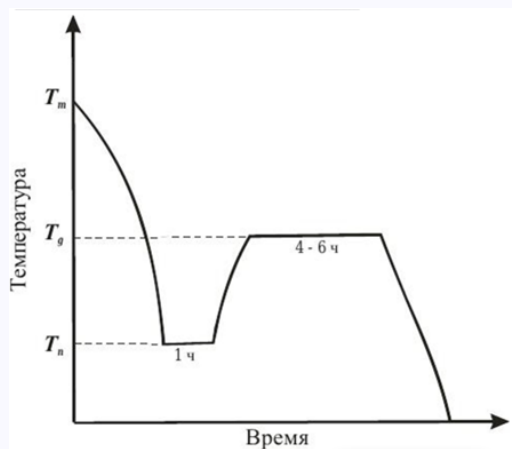


Рис. 7: Схема процесса превращения стекла в ситалл:  $T_m$  – температура варки Стекла;  $T_n$  – температура максимальной скорости роста зародыша кристаллов;  $g$  – температура максимальной скорости роста кристаллов



Начало

Содержание



Страница 40 из 133

Назад

На весь экран

Закреть



## § 4. Керамические материалы и их свойства.

*Керамика* — это поликристаллические материалы и изделия из них, состоящие из соединений неметаллов III–VI групп периодической системы с металлами или друг с другом и получаемые путем формования и обжига соответствующего исходного сырья. Исходным сырьем могут служить как вещества природного происхождения (силикаты, глины, кварц и др.), так и получаемые искусственно (чистые оксиды, карбиды, нитриды и др.).

Керамические материалы классифицируют по химическому составу и по назначению. Классификация керамики по химическому составу:

1. Оксидная керамика. Данные материалы состоят из чистых оксидов  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $BeO$ ,  $ThO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $UO_2$ , оксидов редкоземельных металлов, их механических смесей ( $ZrO_2 - Al_2O_3$  и др.), твердых растворов ( $ZrO_2 - Y_2O_3$ ,  $ZrO_2 - MgO$  и др.), химических соединений.
2. Безоксидная керамика. Этот класс составляют материалы на основе карбидов, нитридов, боридов, силицидов, фосфидов, арсенидов и халькогенидов (кроме оксидов) переходных металлов и неметаллов III–VI групп периодической системы.

Классификация керамики по назначению:

1. Строительная керамика.
2. Тонкая керамика.
3. Химически стойкая керамика.
4. Огнеупорная керамика.
5. Техническая керамика.

Техническая керамика объединяет материалы, применяемые в различных областях современной техники, которые можно разделить на следующие группы:



Начало

Содержание



Страница 41 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

1. Конструкционная керамика.
2. Инструментальная керамика.
3. Электрорадиотехническая керамика.
4. Керамика с особыми свойствами.

### Свойства керамических материалов

#### Структура

Спеченный керамический материал обычно состоит из двух фаз: кристаллической и аморфной (стекловидной). Кристаллическая фаза представляет собой определенные химические соединения, твердые растворы, фазы внедрения. Аморфная фаза всегда присутствует во всех традиционных керамиках, а также в некоторых видах технической керамики, поскольку в состав данных материалов входит стеклообразующий оксид  $SiO_2$ . Количество стеклофазы может достигать 60%. В керамике конструкционного и инструментального назначения наличие стеклофазы недопустимо, т.к. это приводит к деградации прочностных характеристик материала.

Все спеченные керамические материалы содержат поры. Их подразделяют на две группы:

- закрытые поры – не сообщающиеся с окружающей средой.
- открытые поры – сообщающиеся с окружающей средой.

В некоторых видах керамики пористость задается и формируется целенаправленно, например, в керамических фильтрах. В технологии других керамик, например, огнеупорных, допускается определенная пористость, не влекущая за собой заметного снижения эксплуатационных свойств изделий. В технологии прочной керамики конструкционного и инструментального назначения пористость является отрицательным фактором, поскольку она определяет уровень прочностных характеристик изделий.

Пористость и плотность керамик принято характеризовать следующими показателями:



Начало

Содержание



Страница 42 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

1. Истинная (теоретическая) плотность  $\rho_{и}$ , г/см<sup>3</sup> – плотность беспористого материала.
2. Кажущаяся плотность  $\rho_{к}$ , г/см<sup>3</sup> – плотность материала, содержащего поры.
3. Относительная плотность  $\frac{\rho_{к}}{\rho_{и}}$
4. Истинная пористость  $\Pi_{и}$  , – суммарный объем всех пор, выраженный в процентах или долях к общему объему материала.
5. Кажущаяся (открытая) пористость – объем открытых пор, заполняемых водой при кипячении, выраженный в процентах к общему объему материала.

### Механические свойства

Для оценки прочностных свойств керамики используются величины предела *прочности* при сжатии  $\sigma_{сж}$  и изгибе  $\sigma_{изг}$  , причем прочность конструкционной и инструментальной керамики чаще оценивается пределом прочности при изгибе.

Механическая прочность керамики существенно зависит от объема испытуемого изделия. У изделий большего объема выше вероятность наличия опасных дефектов, их средняя прочность меньше. По теории Вейбулла соотношение значений прочности при растяжении двух образцов, имеющих объемы  $V_1$  и  $V_2$ , будет следующим:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\frac{1}{m}}$$

где  $m$  – константа, характеризующая однородность материала. Чем выше  $m$ , тем однороднее материал.

Значительное влияние на прочность керамики оказывает микроструктура: количественное соотношение кристаллических фаз, содержание и состав стеклофазы, размер зерна, пористость. Увеличение содержания кристаллических фаз и уменьшение размера зерна ведет к росту прочности. Наличие стеклофазы в керамике в большинстве случаев приводит к снижению прочности. Поры не только уменьшают площадь поперечного сечения, но и действуют как концентраторы напряжений. Зависимость прочности керамики от пористости описывается формулой Рышкевича:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-n\Pi),$$



Начало

Содержание



Страница 43 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

где  $n$  – постоянная, изменяющаяся от 4 до 7,  $\Pi$  – пористость в долях,  $\sigma_0$  – прочность беспористой керамики.

Из этой зависимости следует, что при пористости 5% прочность снижается на 25–40% по сравнению с прочностью материала, полностью свободного от пор, а при пористости 10% прочность снижается примерно в два раза.

Также важной характеристикой, которая определяет уровень механических свойств керамики, является *твердость*. Хотя при обычной температуре керамические материалы не испытывают пластической деформации при нагрузке, тем не менее при вдавливании алмазного индентора в поверхность керамики возникает пластическая деформация в прилегающих к индентору микрообъемах материала. Сопротивление материала этой деформации оценивается твердостью.

Помимо изгибной прочности и твердости механические свойства керамик оцениваются также *модулем упругости  $E$ , модулем сдвига  $G$  и коэффициентом Пуассона*.

Модуль упругости определяется по формуле

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E}$$

где  $\varepsilon$  – упругая деформация,  $\sigma$  – нормальное напряжение.

Модуль сдвига  $G$  входит в аналогичную формулу, связывающую деформацию сдвига и касательное напряжение:

$$\gamma = \frac{\tau}{G}$$

где  $\gamma$  – упругая деформация сдвига,  $\tau$  – максимальное касательное напряжение.

Коэффициент Пуассона определяется по формуле

$$\nu = (\Delta d/d)/(\Delta l/l)$$

где  $\Delta d/d$  – относительное сужение,  $\Delta l/l$  – относительное удлинение испытуемого образца.

Для большинства керамик  $\nu$  колеблется в пределах 0,2 – 0,25, при пластической деформации обычно  $\nu = 0,5$ . Между модулями  $E$  и  $G$  существует зависимость:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}$$

Термомеханические свойства

Значительная часть керамических материалов предназначена для работы при высоких температурах. В этих условиях для оценки механических свойств керамики используются



Начало

Содержание



Страница 44 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

следующие характеристики: кратковременная прочность керамики при температурах ее службы, температура деформации под нагрузкой и ползучесть.

Прочность керамики при температурах ее службы, так же, как и прочность при обычной температуре, оценивается чаще всего пределом прочности при сжатии и изгибе. Главное отличие поведения керамики при нагрузке, при обычной (20°C) и повышенной температуре (свыше 1000°C) состоит в том, что при повышенных температурах керамический материал начинает испытывать пластическую деформацию.

Определение температуры деформации под нагрузкой проводится в основном для аттестации огнеупорных материалов, используемых для кладки различных теплотехнических устройств. Температура деформации керамики определяется ее фазовым составом, температурой плавления кристаллической фазы, количеством и вязкостью стеклофазы.

Температуру деформации керамики определяют при нагрузке 2кг/см<sup>2</sup> и скорости нагрева 5град/мин. Регистрируются следующие температуры: температура начала размягчения  $t_{нр}$ , соответствующего сжатию испытываемого образца высотой 50мм на 0,3мм, и температуры, соответствующие 4 и 40% деформации сжатия. Считают, что предельная температура эксплуатации керамики лежит между  $t_{нр}$  и  $t_{4\%деф}$ .

Ползучестью называется необратимая пластическая деформация материала при одновременном воздействии на него высокой температуры и механического напряжения.

Ползучесть оценивается по скорости деформации керамики в период установившейся ползучести при температуре 1500–1800°C и напряжении 1–10 МПа:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = S e^{-\frac{Q}{RT}} \sigma^n$$

где  $S$  – структурный фактор,  $Q$  – энергия активации,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура,  $\sigma$  – напряжение,  $n = const(1 - 2)$ .

Ползучесть керамики обычно определяют при изгибе и сжатии.

#### Теплофизические свойства

Теплофизическими свойствами являются теплоемкость, теплопроводность, теплопроводность и термическое расширение. Названные свойства имеют очень важное значение, т.к. они определяют термостойкость керамики.

Теплоемкость характеризует количество тепла, затрачиваемого при нагреве 1 кг вещества на 1 градус (удельная теплоемкость  $c$ ). Это тепло идет на усиление колебаний атомов



Начало

Содержание



Страница 45 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

вещества и возбуждение электронов.

Теплопроводность определяется как скорость распространения тепла через материал:

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda \frac{dT}{dx}$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности,  $\frac{dT}{dx}$  – градиент температур.

Установлено два механизма теплопередачи в твердом теле: перенос тепла упругими колебаниями атомов - фононами и движение электронов. Для оксидной керамики характерен фононный механизм распространения тепла. Коэффициент теплопроводности оценивается величиной свободного пробега фонона. При низких температурах длина пробега фонона значительна, что связано с гармоничностью колебаний атомов. Зависимость теплопроводности от температуры имеет два участка: область, ниже характеристической температуры (т.н. температуры Дебая) и область «последебаевских» температур (рис.8).

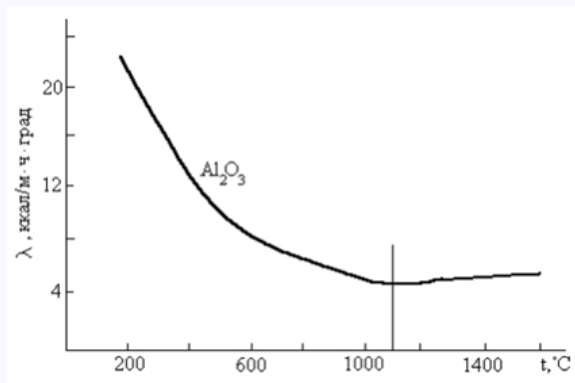


Рис. 8: Зависимость теплопроводности керамики от температуры

В области «додебаевских» температур теплопроводность зависит, прежде всего, от ангармоничности атомных колебаний, которая обуславливается различием атомных масс, имеющих в решетке ионов. У оксидов с легкими катионами, например, *Be*, *Al*, *Mg*, атомная масса которых близка к атомной массе кислорода, теплопроводность оказывается более



Начало

Содержание



Страница 46 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

высокой, чем у оксидов с тяжелыми катионами, например *Th, U, Zr*. Более сложное строение кристаллической решетки, наличие дефектов, стеклофазы и пористость дополнительно снижают теплопроводность керамики.

Термическое расширение керамики характеризуется средним коэффициентом линейного термического расширения (ТКЛР), который определяется следующей формулой:

$$\alpha_{\text{ср}} = \frac{l_t - l_{t_0}}{l_{t_0}(t - t_0)}$$

где  $l_{t_0}$  – длина образца при комнатной температуре,  $l_t$  – длина образца при температуре измерения.

ТКЛР оксидов обычно увеличивается с повышением температуры, что объясняется ослаблением при этом сил связи ионов в кристаллической решетке.

### Термические свойства

Термические свойства характеризуют способность материала противостоять воздействию высоких температур. Для керамик важными термическими свойствами являются огнеупорность, термостойкость и термическое старение.

Огнеупорность керамических материалов определяется их температурами расплавления. Температура плавления является физической характеристикой перехода кристаллического состояния вещества в жидкое и имеет строго определенное значение. Однако во многих керамических материалах наряду с кристаллической фазой присутствует и аморфная, вследствие чего при нагреве переход к менее вязкому состоянию – расплавление – происходит постепенно. Достижению определенной вязкости материала и соответствует температура расплавления.

Огнеупорность определяют на коническом образце высотой 30 мм при постоянном нагреве. По мере расплавления вершина конуса склоняется к основанию. Температура, соответствующая моменту падения конуса, и определяет огнеупорность керамики.

Термостойкостью называется способность керамики выдерживать колебания температуры, не разрушаясь, в процессе ее эксплуатации. Термостойкость керамики при условии относительно медленного нагрева и охлаждения оценивают критической разностью температур, которая определяется по формуле:

$$\Delta T = \frac{\lambda(1-\nu)\sigma_B}{\alpha_{\text{ср}}E}$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности,  $\nu$  – коэффициент Пуассона,  $\sigma_B$  – предел проч-



Начало

Содержание



Страница 47 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

ности,  $\alpha$  – коэффициент термического расширения,  $\mu$  – модуль Юнга.

Для огнеупоров применяется непосредственный метод определения термостойкости: нагрев торца кирпича до  $850^{\circ}\text{C}$  и  $1300^{\circ}\text{C}$  с последующим охлаждением в проточной воде.

Термическим старением керамики называется увеличение размера зерна материала, обусловленное процессом рекристаллизации при высокотемпературной эксплуатации изделий. Размер зерна может достигать сотен микрон, в результате чего прочностные характеристики керамики резко снижаются. Рост размера зерна определяется по формуле

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tau^n$$

где  $D_0$  – исходный размер зерна,  $Q$  – энергия активации рекристаллизации,  $n = \text{const}$  (для оксидов  $n = 1/3$ ),  $\tau$  – время выдержки при температуре  $T$ .

### Электрофизические свойства

Важнейшими электрофизическими свойствами технической керамики, как и всякого диэлектрика, являются *диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ , температурный коэффициент диэлектрической проницаемости  $\text{TK}_\epsilon$ , удельное сопротивление  $\rho$  (Ом·м), диэлектрические потери  $\text{tg}\delta$ , электрическая прочность или пробивная напряженность  $E_{\text{пр}}$ .*

Относительную *диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$*  определяют, как отношение зарядов на обкладках конденсатора при замене пластин из данного диэлектрика на вакуум:

$$\epsilon = \frac{C}{C_B}$$

Такое изменение емкости конденсатора происходит в результате явления поляризации диэлектрика.

Поляризация представляет собой процесс смещения структурных элементов (электронов, атомов, ионов и др.) кристаллической решетки со своего нормального положения под влиянием электрического поля. В результате взаимодействия с внешним электрическим полем происходит нарушение и перераспределение электростатических сил, действующих внутри кристалла, при сохранении его общей нейтральности. Механизм поляризации может быть различен в зависимости от того, какие структурные элементы участвуют в процессе поляризации. В керамических материалах наблюдаются следующие основные виды поляризации: электронная, ионная, электронно- и ионно-релаксационная, спонтанная. Степень поляризации керамического диэлектрика и его поляризуемость в целом складывается как сумма поляризаций каждого вида. Величина диэлектрической проницаемости отражает



Начало

Содержание



Страница 48 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть



поляризуемость данного вида керамики.

Электронная поляризация представляет собой упругое смещение центра тяжести и деформацию отрицательно заряженного электронного облака под влиянием электрического поля. Электронная поляризация протекает практически мгновенно и не связана с потерей энергии. Электронная поляризация для большинства видов керамики не является характерной.

Ионная поляризация – это относительное смещение ионов. Этот вид поляризации присущ керамике, содержащей ионные кристаллы. Ионная поляризация также протекает мгновенно. Если же на возврат электронов или ионов требуется какой-либо заметный промежуток времени, то различают электронно- и ионно-релаксационную поляризацию. Вещества с электронно-релаксационной поляризацией обладают большой диэлектрической проницаемостью.

Спонтанная поляризация представляет собой направленную в отношении внешнего электрического поля ориентацию электрических моментов, расположенных хаотически в отдельных областях кристалла (доменах) до наложения электрического поля. Спонтанная поляризация связана со значительным рассеиванием энергии. Особенность спонтанной поляризации состоит в нелинейной зависимости диэлектрической проницаемости от величины напряженности электрического поля и наличия максимума при некоторой температуре. Спонтанной поляризацией обладает ряд кристаллов определенной структуры, например,  $BaTiO_3$  и некоторые другие вещества.

По величине  $\epsilon$  керамические материалы весьма различны. Большинство оксидных, силикатных и алюмосиликатных керамических материалов имеют  $\epsilon$  в пределах 6-12. Некоторые керамики имеют  $\epsilon$  до нескольких тысяч, например,  $BaTiO_3$ .

С повышением температуры диэлектрическая проницаемость разных по природе керамических материалов меняется в разной степени. Кристаллы с прочными связями и малой поляризацией при повышении температуры значение  $\epsilon$  меняют незначительно. Легко поляризуемые кристаллы, наоборот, весьма чувствительны к температурным изменениям.

Температурная зависимость  $\epsilon$  выражается *температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости*  $TK_\epsilon$ :

$$TK_\epsilon = \frac{d(\Delta\epsilon/\epsilon)}{dT}$$



Начало

Содержание



Страница 49 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

Угол диэлектрических потерь  $tg\delta$  определяет выбор керамики электро- и радиотехнического назначения. Диэлектрические потери вызывают нагрев диэлектрика, при этом рассеиваемая мощность определяется как

$$P = U^2\omega Ctg\delta$$

где  $U$  – напряжение,  $\omega$  – угловая частота,  $C$  – емкость.

При увеличении частоты прилагаемого поля смещение зарядов начинает отставать по фазе от поля. Поэтому истинная диэлектрическая проницаемость определяется как

$$\varepsilon_{и} = \varepsilon_{д} - i\varepsilon_{м}$$

где  $\varepsilon_{д}$  и  $\varepsilon_{м}$  – действительная и мнимая диэлектрическая проницаемость соответственно.

Угол диэлектрических потерь определяется по формуле:

$$tg\delta = \varepsilon_{и}/\varepsilon_{д}$$

Электропроводность керамики принято оценивать по обратной величине проводимости – сопротивлению. Удельное объемное сопротивление  $\rho$  (Ом·см) численно равно сопротивлению куба с ребром 1см при условии, что ток проходит через две противоположные грани.

В подавляющем большинстве случаев электропроводность керамики имеет ионный характер. Ионы, входящие в кристаллическую решетку, а также находящиеся в менее упорядоченном состоянии в стекловидном веществе, имеют определенную подвижность. Она тем меньше, чем прочнее внутрикристаллические связи. Те ионы, которые находятся в междоузлиях и дефектных положениях кристаллической решетки, а также ионы примесных соединений и ионы стекловидной фазы всегда более подвижны, чем ионы кристаллической фазы. Именно они и являются основным источником электропроводности керамики. Большой подвижностью обладают ионы щелочных металлов, особенно  $N^+$  и  $K^+$ . Установлено, что электропроводность стекла в общем случае прямо пропорциональна содержанию окислов натрия. Для характеристики керамического материала очень важна зависимость электропроводности от температуры. С повышением температуры электропроводность увеличивается, так как подвижность ионов в результате нагрева возрастает.

Электрической прочностью керамики называют ее способность противостоять действию электрического поля, которая выражается отношением пробивного напряжения к толщине диэлектрика. Электрический пробой обусловлен образованием электронной лавины и протекает за время менее  $10^{-7}$ с.



Начало

Содержание



Страница 50 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

## Магнитные свойства

В электро- и радиотехнике важную роль играют магнитные материалы — металлические и керамические, с помощью которых удается превратить электрическую энергию в механическую работу и наоборот. Основным препятствием для применения металлических магнитов, особенно при высоких частотах, являются вихревые токи, вызывающие в них большие потери электромагнитной энергии. Ограничить мощность вихревых токов удалось в магнитодиэлектриках, ферритах, обладающих высоким электрическим сопротивлением и очень низкой добротностью — более 1000 единиц. Однако ферриты имеют низкую намагниченность насыщения, что ограничивает их применение в мощном оборудовании электроэнергетики — генераторах, трансформаторах, к тому же некоторые из них более дороги, чем металлические магниты.

Магнитные свойства у ферритов вызваны образованием магнитных моментов в атомах, ионах, молекулах, например, у переходных элементов, редкоземельных элементов и актиноидов, имеющих частично заполненные внутренние электронные оболочки, или в атомах и молекулах металлов, содержащих нечетное число электронов. Таким образом, магнитный момент  $m$  атома, выражаемый в магнетонах Бора, складывается из орбитального момента и спинового момента электрона. В ферритах орбиты электронов связаны в решетке за счет химических связей так, что орбитальные моменты в значительной 82 степени «заморожены». Поэтому главный вклад в величину их магнитного момента вносится спинами электронов. Проявление свойств в микрообъемах материала оказывается заметным при согласованной ориентации элементарных магнитных моментов в виде магнитных доменов, которые образуются при температурах ниже магнитной точки Кюри. Таким образом, основным свойством ферромагнитного состояния вещества является самопроизвольная (спонтанная) намагниченность без приложения внешнего магнитного поля. При неупорядоченном расположении доменов направления векторов их магнитных моментов различны и равновероятны, поэтому магнитный поток такого тела во внешнем пространстве равен нулю.

Магнитные материалы, в которых наблюдается взаимно параллельное расположение спинов, называют ферромагнетиками; при антипараллельном расположении — антиферромагнетиками. При антипараллельном расположении спинов, если их суммарный магнит-



Начало

Содержание



Страница 51 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

ный момент не равен нулю, вещества относят к ферромагнетикам.

Под влиянием внешнего магнитного поля ферромагнетики начинают намагничиваться, что выражается в увеличении размеров тех доменов, магнитные моменты которых составляют наименьший угол с направлением магнитного поля (смещение границ доменов) и в повороте векторов магнитных моментов в направлении поля (процесс ориентации).

Керамические магнитные материалы – ферриты – относят к ферромагнетикам. Их свойства зависят от структуры. Одной из особенностей ферритов, как и ферромагнетиков, является нелинейная зависимость их намагниченности  $I$ , следовательно, и индукции от напряженности магнитного поля.

Между этими величинами существуют следующие соотношения:

$$I = \chi H;$$

$$B = (1 + \chi)H;$$

$$\mu = 1 + \chi,$$

где  $\chi$  – магнитная восприимчивость;  $\mu$  – магнитная проницаемость.

Значения могут быть отрицательными и положительными. Вещества, имеющие положительную восприимчивость, называют парамагнетиками, а отрицательную – диамагнетиками. Диамагнетики и большинство парамагнетиков имеют незначительную ( $10^{-4}$ – $10^{-7}$ ) восприимчивость. Небольшая часть ферромагнетиков и ферриты имеют высокое значение восприимчивости, иногда более  $10^3$ .

Предел значения магнитной проницаемости при напряженности магнитного поля, стремящейся к нулю, называется начальной магнитной проницаемостью  $\mu_n$ . При определенной напряженности поля она достигает максимума  $\mu_m$  и снижается до 1 при очень высоких полях.

Магнитная проницаемость существенно зависит от температуры. Температурный коэффициент начальной магнитной проницаемости должен быть по возможности мал в интервале рабочих температур.

Намагниченность ферромагнетика при увеличении температуры уменьшается. При достижении некоторой температуры ферромагнитные свойства резко ухудшаются, и при критической температуре, называемой температурой или точкой Кюри (ТС), ферромагнетик превращается в парамагнетик.



Начало

Содержание



Страница 52 из 133

Назад

На весь экран

Закреть

## Химические свойства

Наиболее распространенными случаями химического взаимодействия между керамикой и другими веществами являются следующие:

- взаимодействие с кислотами и щелочами – коррозия в растворах.
- взаимодействие с расплавами, чаще металлическими – коррозия в расплавах.
- взаимодействие с газами – газовая коррозия.

### *Коррозия в растворах.*

Исследование коррозионной стойкости керамики в различных растворах кислот и щелочей необходимо для оценки возможности изготовления из нее деталей химической аппаратуры, насосов для перекачки кислот, подшипников, работающих в агрессивных средах и т.д. Для оценки стойкости обычно подсчитывается убыль массы керамического образца после его выдержки в растворе заданной концентрации. Допустимая потеря массы для кислотоупорной керамики не должна превышать 2–3%.

### *Коррозия в расплавах.*

При плавке металла в тиглях из оксидной керамики возможно восстановление огнеупорного материала тигля. Большое количество безоксидных керамических материалов также используют для изготовления деталей, работающих в контакте с расплавами самых различных металлов. В связи с этим изучение коррозионной стойкости керамики в этих условиях имеет важное практическое значение. При выборе материала тигля часто пользуются следующим правилом: восстановление оксида происходит в том случае, если его теплота образования меньше, чем теплота образования оксида переплавляемого металла. При взаимодействии безоксидных керамик с расплавами металлов имеет место образование химических соединений, фаз внедрения, интерметаллидов. Коррозия керамики в расплавах определяется методами микроскопического, химического, фазового анализа, позволяющими определить наличие и количество продуктов взаимодействия.

### *Газовая коррозия.*

Очень распространенным видом химического взаимодействия является взаимодействие между керамикой и газами. Во многих случаях керамика должна противостоять действию



Начало

Содержание



Страница 53 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

газообразных галогенов, сернистого газа, оксидов азота, различных углеводородов и др. Если в состав керамики входят элементы с переменной валентностью, то при некоторых условиях газовой среды возможны окислительно-восстановительные реакции с образованием более легкоплавких соединений. Особенно усиливается воздействие газов во влажной среде и при повышенных температурах. Стойкость керамики против газообразных агентов зависит во многом от химической природы керамики, а также от ее структурных особенностей.

Оксидные керамики обладают очень важным достоинством: они не подвержены окислению. Бескислородная конструкционная керамика, хотя и имеет ряд преимуществ по сравнению с оксидной керамикой, обладает существенным недостатком – способностью окисляться при нагреве на воздухе до высоких температур. Учитывая, что в реальных условиях эксплуатации изделий из безоксидной керамики в двигателях к процессу окисления нагретым воздухом добавляется коррозионное воздействие продуктов сгорания топлива и солей морской воды, попадающих, например, в судовые газотурбинные двигатели, становится очевидным, что используемая керамика должна быть стойкой к высокотемпературной коррозии. Необходимо учитывать, что ввиду довольно высокой коррозионной стойкости керамики часто очень трудно оценивать степень ее коррозионного повреждения по изменению массы образцов, глубине проникновения коррозии, количеству очагов коррозии, на единицу площади поверхности и т.п., как это делается для металлов. Более того, окисление может приводить не только к ухудшению свойств керамики, но и к повышению ее прочности, а, следовательно, к увеличению работоспособности керамического изделия. Поэтому оценить действие коррозии на работоспособность конструкционной керамики можно только по изменению ее механических характеристик.

Коррозионная активность продуктов сгорания топлива обусловлена, прежде всего, содержанием в них натрия, серы и ванадия. По окислительной способности  $S_2$  примерно в 15 раз превосходит воздух. Высокой коррозионной активностью характеризуются также образующиеся при сгорании топлива  $N_2SO_4$  и  $V_2O_5$ .

При высокотемпературной коррозии безоксидной керамики в газовом потоке в начальный период происходит образование окисленного слоя и прирост массы из-за окисления, а через некоторое время убыль массы за счет эрозионного уноса материала.



Начало

Содержание



Страница 54 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

## § 5. Пористые материалы.

В зависимости от способа производства пористые материалы получают с пористостью до 98% и размером пор от долей микрометра до нескольких миллиметров. Для каждого способа производства с учетом характеристик исходного материала имеется определенная возможность получать материалы с различными размерами, геометрией пор и пористостью.

Пористые среды характеризуются рядом параметров, совокупность которых дает полное представление о свойствах пористого материала. К этим параметрам относятся: пористость, ее распределение по объему материала; вид пористости (открытая, закрытая, полуоткрытая или тупиковая); просвет; форма и коэффициент извилистости пор; распределение пор по размерам (средние и максимальные размеры пор); удельная поверхность пор; состояние поверхности пор; проницаемость и распределение проницаемости по площади фильтрации пористого материала; физико-механические свойства пористого материала.

### Пористость, просвет.

Пористостью  $\Pi$  называется отношение объема  $V_{\Pi}$  пустот в материале к его полному объему  $V$ . Пористость определяют по одной из формул:  $\Pi = V_{\Pi}/V$ , или  $\Pi = \frac{m_n - m}{r_{ж}V}$ , где  $m_n$  – масса насыщенного жидкостью материала.

Если известны объем и масса пористого тела, а также плотность компактного материала, то пористость материала определяют по формуле:  $\Pi = 1 - r/r_k$ .

Поры в материалах разделяют на три вида: открытые (пористость  $\Pi_o$ ), тупиковые (пористость  $\Pi_T$ ) и закрытые (пористость  $\Pi_3$ ). Общая пористость тела складывается из этих трех видов пористости:  $\Pi = \Pi_o + \Pi_3 + \Pi_T$ .

Открытая пора сообщается с поверхностями пористого тела и участвует в фильтрации жидкости или газа при наличии градиента давления на пористом теле. Закрытая пора не сообщается с поверхностью пористого тела и не участвует в фильтрации жидкости или газа. Часть пор соединяется только с одной поверхностью пористого тела, образуя тупиковую пористость. Тупиковые (полуоткрытые или полузакрытые) поры при фильтрации частично заполняются жидкостью, но не влияют на проницаемость пористого материала.

Закрытые и тупиковые поры образуются в результате пластической деформации частиц порошка при высоких давлениях прессования, а также из-за наличия внутренней



Начало

Содержание



Страница 55 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

пористости частиц.

Доля тупиковой и закрытой пористости при  $\Pi > 0,18$  составляет 2–5% общей пористости материала. При  $\Pi < 0,18$  эта доля возрастает. При  $\Pi = 0,07 - 0,08$  открытая пористость практически исчезает.

Пористость отдельных участков пористого изделия зависит прежде всего от равномерности распределения частиц по размерам в объеме шихты перед формованием и от технологических режимов обработки этих участков при прессовании и спекании.

При одно- и двустороннем прессовании шихты в пресс-формах всегда наблюдают изменение пористости изделий в направлении прессования. Например, втулки, изготовленные этими способами, имеют существенную неравномерность пористости по высоте (до 80% от средней), при этом увеличение соотношения высоты втулки к диаметру всегда увеличивает неравномерность распределения пористости по высоте.

Распределение пористости в материале можно определить методом микрофотографий, методом измерения расхода газа при его фильтрации через отдельные участки пористой поверхности, разрезкой материала на отдельные элементы с последующим определением пористости каждого из них и др. методами.

Просветом  $\Phi$  называется доля площади сечения пористого материала, приходящаяся на пустоты. Часто полагают, что пористость и просвет пористого материала численно равны.

Основным методом определения величины просвета является исследование шлифов или микрофотографий поверхности материалов. Этот метод часто используют и для определения пористости материалов с анизотропной структурой.

#### Форма и состояние поверхности пор

Форма пор сложна и зависит от формы и размеров частиц, давления прессования, режимов спекания и т.п. Наиболее простую форму пор имеют пористые материалы из сферических частиц одного размера. Однако, даже в случае плотнейшего расположения эта форма достаточно сложна, например, для сфер поперечные сечения порового канала – криволинейные треугольники с переменной площадью по длине канала.

В пористых материалах, изготовленных из несферических частиц разного размера, форма пор носит ярко выраженный случайный характер. Поры имеют по всей длине большое число сужений и расширений; на поверхности пор, как правило, встречаются макро-



[Начало](#)

[Содержание](#)



[Страница 56 из 133](#)

[Назад](#)

[На весь экран](#)

[Заккрыть](#)



неровности в виде выступов и впадин. Поры соединяются с соседними пустотами через сужения в плоскости, непараллельной направлению фильтрации жидкости; направление движения жидкости в порах почти всегда не совпадает с направлением фильтрации жидкости; путь частицы жидкости при фильтрации всегда больше толщины образца вследствие извилистости пор и т. п.

На структуру порового пространства существенно влияют состояние поверхности и форма частиц. Чем сложнее форма частиц и больше число неровностей на поверхности частиц, тем неоднороднее поры спеченного пористого материала.

При спекании порошковых пористых материалов состояние поверхности частиц может измениться в том случае, если интенсивно протекают процессы диффузии и межчастичной собирательной рекристаллизации. Эти процессы интенсивны при повышении температур спекания и использовании мелких частиц при изготовлении материалов. Степень сглаживания шероховатостей на поверхности пор при спекании оценивают по результатам измерения удельной поверхности пор прессованных образцов до спекания  $SV_{уд.н.}$  и после спекания  $SV_{уд.к.}$

Результаты опытов показывают заметное изменение поверхности пор лишь у мелкозернистых материалов ( $d=10-12\text{мкм}$ ). В остальных случаях уменьшение удельной поверхности пор образцов при спекании не превышает 10–20%.

Для определения формы и состояния поверхности пор обычно применяют метод исследования микрофотографий, позволяющий получить представление о строении порового пространства и некоторые сведения о шероховатости поверхности пор.

Известен также метод изучения структуры порового пространства наполнением пор жидким веществом. После отверждения этого вещества и удаления основного материала (растворением, травлением и т.п.) остается твердая губка, точно воспроизводящая поровое пространство. Исследуя эту губку, можно определить форму и размеры пор, шероховатость их поверхности и некоторые другие параметры порового пространства.

#### Коэффициент извилистости пор.

Минимальная длина поровых линий в порах всегда равна или больше толщины пористого тела в направлении фильтрации среды. Это увеличение длины пор по сравнению с толщиной пористого тела характеризует коэффициент извилистости пор:  $a_{изв.} = l\Pi/l$ .



Начало

Содержание



Страница 57 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

Для тела, образованного сферическими частицами одного диаметра, теоретически показано, что коэффициент извилистости пор меняется от 1,065 до 1,0 при изменении пористости от 0,259 до 0,476. Для насадки сферических частиц одного диаметра коэффициент извилистости пор равен 1,13 при пористости 0,425. Насадки сфер из частиц разного диаметра с отношением  $d_m/d_{min} = 1,8 - 3,0$  при изменении пористости от 0,29 до 0,355 имеют коэффициент извилистости пор 1,15–1,49.

У реальной пористой среды коэффициент извилистости почти всегда больше, чем у идеальной. Это объясняется дисперсностью порошков, искажением формы частиц по сравнению со сферической и наличием макрошероховатостей на поверхности пор. Уменьшение пористости, усложнение формы и увеличение дисперсности частиц сопровождается ростом коэффициента извилистости ( $a_{изв.}$ ). Обычно значения коэффициента извилистости пор находятся в пределах 1,0–1,5 при изменении пористости от 0,84 до 0,26. Значениям пористости 0,3–0,4 соответствуют значения коэффициента извилистости пор 1,3–1,2, соответственно.

Коэффициент извилистости пор определяют либо из геометрических соображений (для пористых структур с относительно несложным строением порового пространства), либо по результатам измерения электрического сопротивления электропроводной жидкости, заполняющей поры неэлектропроводного материала.

### Размеры пор.

Распределение пор по размерам обычно подчинено одному из следующих законов: нормальное распределение или логарифмически нормальное распределение. Распределение пор по размерам используют для определения таких распространенных характеристик, как максимальный и средний размеры пор.

Наиболее распространенные методы определения размеров пор следующие: вдавливание ртути, вытеснение жидкости из пор, исследование микрофотографий.

Метод вдавливания ртути основан на свойстве ртути не смачивать многие твердые тела. Для заполнения объема пор тела ртутью с краевым углом смачивания, превышающим  $90^\circ$ , необходимо внешним давлением преодолеть сопротивление поверхностных сил (сил капиллярного сопротивления). По известному давлению вдавливания ртути в поры  $p$ , поверхностному натяжению для ртути  $\sigma$  и краевому углу смачивания  $\theta$  на границе раздела фаз ртуть – поверхность пор определяют размер пор по следующей формуле, полагая, что



Начало

Содержание



Страница 58 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

они имеют в сечении форму круга:  $d_{\Pi} = 4scosb/p$ .

По размеру пор и массе ртути, вошедшей в поры данного размера, определяют их количество. Изменяя давление, можно определить распределение пор по размерам.

Метод вытеснения жидкости из пор, как и метод вдавливания ртути, основан на использовании сил капиллярного взаимодействия. Для определения размеров пор по той же формуле свободный объем пористого образца предварительно заполняют смачивающей жидкостью (спирт, вода и др.), а затем определяют давление газа, необходимое для вытеснения жидкости из пор. Если одновременно учесть расход газа через открывшиеся поры, то можно определить количество пор данного размера. Последовательно увеличивая давление, можно найти распределение пор по размерам.

При определении среднего размера пор этим методом принимают в формуле  $b = 0$  из-за отсутствия истинных значений.

#### Удельная поверхность пор.

Удельная поверхность пор – это площадь внутренних поверхностей пор в единице объема  $S/V_{уд.}$ ,  $m^2/m^3$  или в единице массы  $S/m_{уд.}$ ,  $m^2/г$ , пористого материала. Величины  $S/V_{уд.}$  и  $S/m_{уд.}$  связаны соотношением:  $SV_{уд.} = Sm_{уд.}r_k(1 - \Pi)106$ , где  $r_k$  – плотность компактного материала.

Удельную поверхность пор определяют несколькими методами, из которых наибольшее распространение получили: исследование: шлифов (микрофотографий) пористого материала, адсорбция газов, фильтрация газов, ртутная порометрия и др.

#### Проницаемость.

Проницаемость пористой среды зависит преимущественно от размера поровых каналов, из которых слагается поровое пространство. Поэтому изучению структуры, строения и размеров пор уделяется большое внимание.

Зависимость проницаемости от размера пор можно получить путем приложения законов Дарси и Пуазейля к пористой среде, которую представим в виде системы трубок одинакового сечения. По закону Пуазейля расход  $Q$  жидкости через такую пористую среду составит

$$Q = \frac{n\pi r^4 F \Delta P}{8\mu L} \quad (5.1)$$

где  $n$  – число пор на единицу площади фильтрации;  $r$  – радиус порового канала;  $F$  –



Начало

Содержание



Страница 59 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

площадь фильтрации;  $\Delta P$  – перепад давления;  $L$  – длина порового канала;  $\mu$  – вязкость жидкости.

По определению коэффициент пористости среды, через которую проходит фильтрация, можно представить следующим образом:

$$m = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{образца}}} = \frac{nFr^2L}{FL} = n\pi r^2 \quad (5.2)$$

Подставляя в формулу (5.1) вместо  $n\pi r^2$  значение пористости получим

$$Q = F \frac{m\pi r^2 \Delta P}{8\mu L} \quad (5.3)$$

Сравнивая полученное нами уравнение (5.3) с уравнением Дарси ( $Q = kF\Delta P/\mu L$ ) и приравняв правые части этих уравнений, сократив подобные параметры, получим выражение для искомой взаимосвязи проницаемости, пористости и радиуса порового канала:

$$k_{\text{пр}} = \frac{mr^2}{8} \quad (5.4)$$

Выражение (5.4) используется и для оценки радиуса (размера) порового канала для образцов кернового материала с известными величинами пористости и проницаемости:

$$r = \sqrt{\frac{8k_{\text{пр}}}{m}} \quad (5.5)$$

Уравнения (5.4 – 5.5) справедливы только для однородной пористой среды, например для кварцевого песка, и характеризуют взаимосвязь между пористостью, проницаемостью, радиусом порового канала. Для реальных коллекторов оценка радиуса порового канала производится с учётом структурных особенностей порового пространства пород. Обобщённым выражением для этих целей является, например, эмпирическое уравнение Ф. И. Котляхова:

$$r = \frac{2}{7 \cdot 10^5} \sqrt{\frac{k_{\text{пр}} \varphi}{m}} \quad (5.6)$$

где  $r$  – радиус пор;  $\varphi$  – структурный коэффициент, учитывающий извилистость порового пространства.

Величины  $\varphi$  оценивают экспериментально на модельных средах путём измерения электрического сопротивления пород. Как правило, значения коэффициентов  $\varphi$  обратно пропорциональны величинам коэффициентов пористости ( $m$ ). По экспериментальным данным для керамических, пористых сред при изменении пористости от 0,39 до 0,28, коэффициент  $\varphi$  изменяется от 1,7 до 2,6.



Начало

Содержание



Страница 60 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

## § 6. Электроны в твёрдом теле. Зонная структура и электронный транспорт: диэлектрики, металлы и полупроводники.

### Элементы зонной теории твёрдого тела

#### Уравнение Шредингера для кристалла

Кристалл представляет собой единую систему легких (электроны) и тяжелых (ядра) частиц. Обозначим координаты электронов через  $r_1, r_2, \dots$ , а ядер через  $R_1, R_2, \dots$ . Стационарное состояние частиц описывается уравнением Шредингера

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

где  $\hat{H}$  – гамильтониан кристалла,  $\Psi$  – его собственная волновая функция,  $E$  – его собственное значение, или энергия кристалла. Волновая функция кристалла зависит от координат всех частиц:

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots; R_1, R_2, \dots) = \Psi(r_i, R_\alpha),$$

где для краткости через  $r_i$  обозначены координаты электронов, а через  $R_\alpha$  – координаты ядер.

Оператор Гамильтона включает в себя все виды энергии, а именно:

1. кинетическую энергию электронов  $\hat{T}_e$  :

$$\hat{T}_e = \sum_i \hat{T}_i = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i\right)$$

2. кинетическую энергию ядер  $\hat{T}_z$  :

$$\hat{T}_z = \sum_\alpha \hat{T}_\alpha = \sum_\alpha \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha\right)$$

3. энергию попарного взаимодействия электронов  $\hat{U}_e$  :

$$\hat{U}_e = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \hat{U}_{ij}$$



Начало

Содержание



Страница 61 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

4. энергию попарного взаимодействия ядер:

$$\widehat{U}_e = - \sum \frac{z_\alpha z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_\alpha - R_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \widehat{U}_{\alpha\beta}$$

5. энергию взаимодействия электронов с ядрами  $\widehat{U}_{ez}$

$$\widehat{U}_{ez} = - \sum \frac{z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_0 - R_\alpha|} = \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \widehat{U}_{i\beta}$$

6. энергию всех частиц во внешнем поле  $\widehat{V}$

$$\widehat{V} = \widehat{V}(r_1, r_2, \dots; R_1, R_2, \dots)$$

В таком случае гамильтониан кристалла во внешнем поле может быть записан в следующем виде:

$$\widehat{H} = \widehat{T}_e + \widehat{T}_z + \widehat{U}_e + \widehat{U}_z + \widehat{U}_{ez} + \widehat{V};$$
$$\widehat{H}\Psi = E\Psi \quad (6.1)$$

Уравнение Шредингера (6.1) содержит  $3(Z+1)N$  переменных, если через  $N$  обозначить число атомов в кристалле. Так как в  $1\text{см}^3$  содержится примерно атомов, то при  $Z = 14$  число переменных составляет  $14\text{см}^3$ . Ясно, что такое уравнение не может, быть решено в общем виде. Это связано не только с техническими вычислительными трудностями, но и с трудностями принципиальными, поскольку современная квантовая механика по существу не имеет аппарата при решении задач для системы с большим числом частиц. Для того чтобы решить уравнение Шредингера системы взаимодействующих частиц, необходимо свести такую систему к системе невзаимодействующих частиц. В последнем случае уравнение для системы частиц распадается на систему уравнений, каждое из которых описывает движение одной частицы.

Волновая функция  $\Psi(r_1, \dots; R_1, \dots)$  позволяет найти движение любой частицы кристалла. С ее помощью, рассматривая состояния с минимальной энергией, теоретически можно было бы найти кристаллическую структуру вещества и ее возможные модификации.

#### Энергетические зоны в кристаллах

Спектр разрешенных значений энергии состоит из множества близкорасположенных дискретных уровней. В действительности валентные электроны в кристалле движутся не



Начало

Содержание



Страница 62 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

вполне свободно — на них действует периодическое поле решетки. Это обстоятельство приводит к тому, что спектр возможных значений энергии валентных электронов распадается на ряд чередующихся разрешенных и запрещенных зон (рисунок 9). В пределах разрешенных зон энергия изменяется квазинепрерывно.

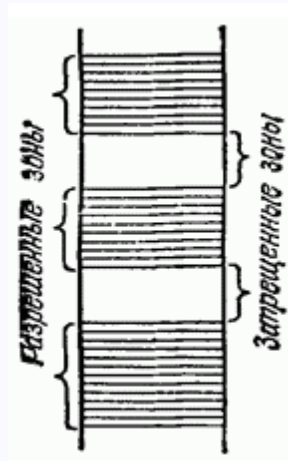


Рис. 9:

Значения энергии, принадлежащие запрещенным зонам, не могут реализоваться.

Чтобы понять происхождение зон, рассмотрим воображаемый процесс объединения атомов в кристалл. Пусть первоначально имеется  $N$  изолированных атомов какого-либо вещества. Пока атомы изолированы друг от друга, они имеют полностью совпадающие схемы энергетических уровней. Заполнение уровней электронами осуществляется в каждом атоме независимо от заполнения аналогичных уровней в других атомах. По мере сближения атомов между ними возникает все усиливающееся взаимодействие, которое приводит к изменению положения уровней. Вместо одного одинакового для всех  $N$  атомов уровня возникают  $N$  очень близких, но не совпадающих уровней. Таким образом, каждый уровень изолированного атома расщепляется в кристалле на  $N$  густо расположенных уровней, обра-



Начало

Содержание



Страница 63 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

зующих полосу или зону. Величина расщепления для разных уровней не одинакова. Сильнее возмущаются уровни, заполненные в атоме внешними электронами. Уровни, заполненные внутренними электронами, возмущаются мало. На рисунке 10 показано расщепление уровней как функция расстояния  $r$  между атомами. Из схемы видно, что возникающее в кристалле расщепление уровней, занятых внутренними электронами, очень мало. Заметно расщепляются лишь уровни, занимаемые валентными электронами. Такому же расщеплению подвергаются и более высокие уровни, не занятые электронами в основном состоянии атома.

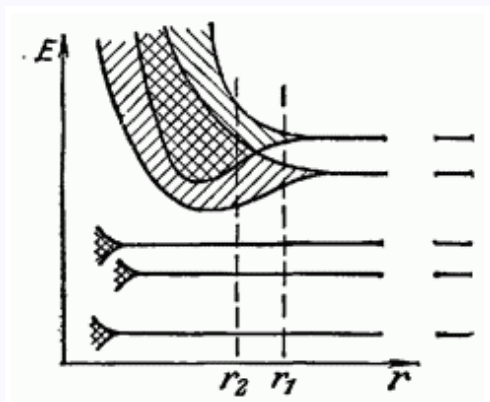


Рис. 10:

В зависимости от конкретных свойств атомов равновесное расстояние между соседними атомами в кристалле может быть либо типа  $r_1$  либо типа  $r_2$  (см. рисунке 10). При расстоянии типа  $r_1$  между разрешенными зонами, возникшими из соседних уровней атома, имеется запрещенная зона. При расстоянии типа  $r_2$  происходит перекрытие соседних зон. Число уровней в такой слившейся зоне равно сумме количеств уровней, на которые расщепляются оба уровня атома.

Зонная структура энергетических уровней получается непосредственно из решения уравнения Шрёдингера для электрона, движущегося в периодическом силовом поле. Это



Начало

Содержание



Страница 64 из 133

Назад

На весь экран

Закреть



поле создается решеткой кристалла. Уравнение Шрёдингера, учитывающее поле решетки, имеет вид

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta^2 \Psi + \widehat{U} \Psi = E \Psi$$

где- функция, обладающая свойствами

$$U(x + a, y, z) = U(x, y, z)$$

$$U(x, y + b, z) = U(x, y, z)$$

$$U(x, y, z + c) = U(x, y, z)$$

( $a, b, c$  – периоды решетки вдоль осей  $x, y, z$ )

Решение уравнения Шрёдингера с периодическим потенциалом имеет вид

$$\widehat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r) \quad (6.2)$$

где  $U(r)$  – функция, имеющая периодичность потенциала, т. е. периодичность решетки.

Решения (6.2) называются функциями Блоха. Они отличаются наличием периодического множителя.

В приближении свободных электронов зависимость энергии электрона от волнового числа (модуля волнового вектора) описывается графиком, изображенным на рисунке 11.

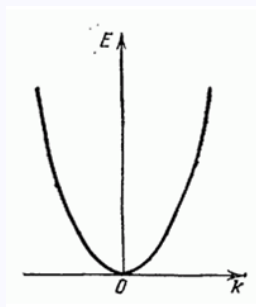


Рис. 11:

Значения энергии образуют квазинепрерывную последовательность. Следовательно, график  $E_k$  состоит из дискретных точек. Однако эти точки расположены так густо, что зрительно сливаются в сплошную кривую.



Начало

Содержание



Страница 65 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

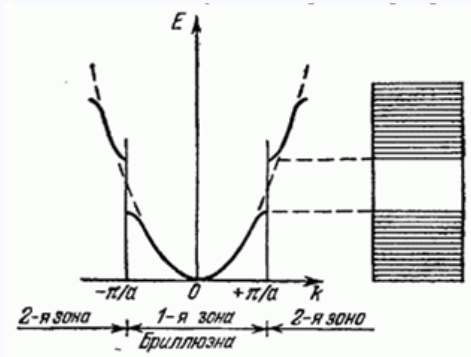


Рис. 12:

В случае периодического поля зависимость  $E$  от  $k$  имеет вид, показанный на рисунке 12. Из рисунка видно, что изображенные сплошными линиями зоны квазинепрерывно изменяющейся энергии (разрешенные зоны) чередуются с запрещенными зонами. Каждая разрешенная зона состоит из близкорасположенных дискретных уровней, число которых равно количеству атомов в образце кристалла.

Область – пространства, внутри которой энергия электрона в кристалле изменяется квазинепрерывно, называется зоной Бриллюэна. На границах зон энергия терпит разрыв.

Спектр возможных значений энергии валентных электронов в кристалле распадается на ряд разрешенных и запрещенных зон. Ширина зон не зависит от размеров кристалла. Таким образом, чем больше атомов содержит кристалл, тем теснее располагаются уровни в зоне. Ширина разрешенных зон имеет величину порядка нескольких электронвольт. Следовательно, если кристалл содержит  $n \sim 10^{20} - 10^5$  атомов, расстояние между соседними уровнями в зоне составляет  $10^{-22}$  эВ. Каждый энергетический уровень отвечает определенному значению  $k$ . Поскольку квантовое число  $m_s$  может принимать два значения, на любом разрешенном уровне могут находиться два электрона, обладающие противоположными спинами.



Начало

Содержание



Страница 66 из 133

Назад

На весь экран

Закреть

Существование энергетических зон позволяет объяснить с единой точки зрения существование металлов, полупроводников и диэлектриков.

### Принцип Паули. Понятие металла, полупроводника и диэлектрика

Состояние классической частицы характеризуется набором шести физических величин. Если не учитывать спин, то состояние квантовой частицы описывается тремя величинами, например  $(x, y, z)$ ,  $(p_x, p_y, p_z)$ , или  $(E, M^2, M_z)$ . Более точное описание должно в любом наборе содержать четвертую величину – проекцию спина на некоторое направление, обычно на ось  $z_1 - s_z$ . Таким образом, полный набор, необходимый для описания квантовых состояний, состоит из четырех физических величин  $(L_1, L_2, L_3, s_z)$ . Выбор трех физических величин  $(L_1, L_2, L_3)$  определяется обычно видом квантовой системы. В атоме наиболее употребителен набор из энергии  $E$ , модуля орбитального момента  $|M|$  и проекции орбитального момента  $M_z$ . Обычно эти величины выражаются через соответствующие квантовые числа  $n, l, m_l$ . Для описания состояний электрона в кристалле наиболее удобно использовать набор из проекций квазиимпульса  $(p_{\downarrow x}, p_{\downarrow y}, p_{\downarrow z})$  или волнового вектора  $(k_x, k_y, k_z)$  и проекции спина  $s_z$ .

Принцип Паули: при измерении физических величин  $(L_1, L_2, L_3, s_z)$ , входящих в полный набор, каждый полный набор может быть получен не более чем один раз. В более простой формулировке принцип Паули гласит: в любом состоянии с полным набором  $(L_1, L_2, L_3, s_z)$  может находиться не более одного электрона. Применительно к кристаллу это означает, что в состоянии  $k_x, k_y, k_z, s_z$  может находиться не более одного электрона.

Если учесть, что  $s_z$  принимает лишь два значения  $+1/2$  и  $-1/2$ , то можно сказать, что в состоянии  $(k_x, k_y, k_z)$  может быть не более двух электронов. Набор  $(k_x, k_y, k_z)$  определяет величину энергии  $E(k)$  поэтому, согласно принципу Паули, на данном энергетическом уровне может быть ограниченное число электронов.

Найдем число возможных состояний в зоне. Если кристалл имеет вид параллелепипеда с длиной ребер  $N_1 a_1, N_2 a_2, N_3 a_3$ , где  $N_i$  число атомов вдоль  $i$ -го ребра, то полное число атомов в кристалле равно  $N_1 a_1 \cdot N_2 a_2 \cdot N_3 a_3 = N$ ;  $i$ -ая проекция вектора  $k$  принимает следующие значения:

$$k_i = \frac{2\pi n_i}{a_i N_i}; n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{N-i-1}{2}, -\frac{N_i}{2}$$

число различных значений  $k_i$  равно  $N_i$ . Полное число различных состояний в зоне



Начало

Содержание



Страница 67 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

Бриллюэна равно  $N_1 a_1 \cdot N_2 a_2 \cdot N_3 a_3 = N$ ; т. е. равно числу атомов в кристалле. Это означает, что в простой (невыврожденной) энергетической зоне и соответствующей ей зоне Бриллюэна имеется состояний и в ней может быть не более электронов. Если зона - кратно вырождена, то в ней может быть электронов. Этот результат означает сохранение числа состояний при образовании кристалла из атомов. Действительно, пусть зона образована из  $g$  - кратно вырожденного уровня. В свободном атоме на нем может быть  $2g$  электронов. Если кристалл образован из  $N$  свободных атомов, то у них имеется состояний. Таким образом, число конечных состояний (в кристалле) равно числу исходных состояний (в атомах). Если в некоторой зоне нет ни одного электрона, то при наложении внешнего электрического поля эта зона никакого вклада в проводимость внести не может. Точно такой же результат справедлив и для зоны, в которой все состояния заняты электронами.

Действительно, электрон под действием внешнего поля переходит на соседние энергетические уровни. Но это возможно только в том случае, если соседние уровни свободны. Если же все состояния заняты, то переходы электронов в другие состояния согласно принципу Паули не возможны и, следовательно, электрическое поле не может создать направленного движения такой совокупности электронов. Электроны могут стать электронами проводимости только в том случае, если они находятся в незаполненной зоне. Этот простой вывод является основой для классификации веществ по классам проводимости.

К проводникам относятся вещества, имеющие при любой температуре не целиком заполненные зоны. К непроводникам относятся вещества, имеющие некоторое число целиком занятых зон а их свободные зоны отделены от заполненных энергетическим зазором или запрещенной зоной. Непроводники могут быть полупроводниками или диэлектриками. Деление непроводников на полупроводники и диэлектрики условно. К полупроводникам относят вещества, для которых ширина запрещенной зоны, отделяющей самую верхнюю из заполненных (она называется валентной) от самой нижней из свободных зон (она называется зоной проводимости), не более 2 — 3 эВ. К диэлектрикам относят вещества, ширина запрещенной зоны которых не менее 2 — 3 эВ. На рисунке 13 дана энергетическая схема металла (а), полупроводника (б) и диэлектрика (в). Рассмотрим в качестве примера проводимость некоторых веществ с точки зрения расположения их зон.

### Зонная структура полупроводников и металлов



Начало

Содержание



Страница 68 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

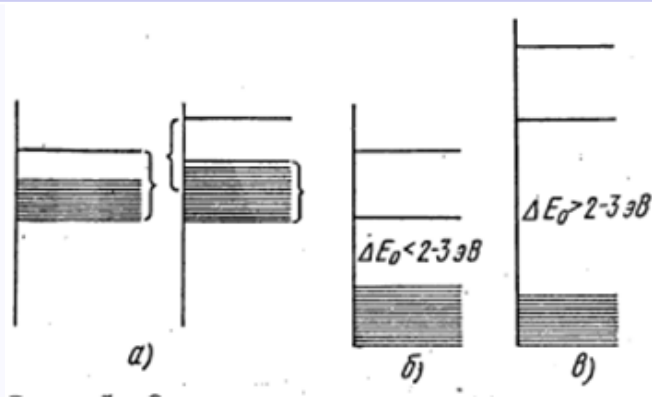


Рис. 13: Зона энергии металла (а), полупроводника(б) и диэлектрика(в)

### Методы расчета зонной структуры

Расчет зонной структуры конкретных полупроводниковых веществ крайне затруднен в силу целого ряда причин, и прежде всего потому, что отсутствует аналитическое выражение для  $U(r)$ . Поэтому при любых расчетах в формулах содержатся некоторые параметры, значение которых определяется на основе сравнения расчетов с экспериментальными данными. Например, ширина запрещенной зоны определяется только экспериментально.

В настоящее время существует много методов расчета энергетической структуры. Рассмотрим кратко некоторые из них.

#### 1. Метод плоских волн (метод ПВ).

Представив периодическое поле решетки в виде комбинации фурье-компонентов, имеем разложение вида

$$U(r) = \sum c_b e^{i2\pi(br)} \quad (6.3)$$

где  $c_b$  определяется соотношениями (6.4) и (6.5)

$$w_{k'k} = U_{k'k} = \int \Psi_{k_1}^0(r) U(r) \Psi_k^0(r) d\tau \quad (6.4)$$



Начало

Содержание



Страница 69 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

$$\begin{aligned}
 U_{k'k} &= \frac{1}{G} \int_G e^{-i(k'r)} \sum_b c_b e^{2\pi(br)} e^{i(kr)} d\tau = \frac{1}{G} \sum_b c_b \int_G e^{i(k+2\pi b-k')r} d\tau = \\
 &= \sum_b c_b \delta_{k', k+2\pi b} = \begin{cases} 0, & k' \neq k + 2\pi b \\ c_b, & k' = k + 2\pi b. \end{cases} \quad (6.5)
 \end{aligned}$$

Поскольку  $\varphi_k(r)$  – функция периодическая, ее можно разложить в ряд Фурье:

$$\varphi_k(r) = \sum_{g'} a_{g'} e_{i2\pi(\frac{k}{2\pi} + g'r)}$$

В таком случае волну Блоха можно представить в виде:

$$\varphi(r) = \sum a_g e_{i2\pi(gr)}$$

Подставив выражения для  $U$  и  $\varphi_k$  в уравнение Шредингера, получим

$$a_g \frac{\hbar^2(k+2\pi g)^2}{2m} + \sum_b c_b a_{g-b} = E a_g \quad (6.6)$$

Система уравнений (6.6) относительно  $a_g$  позволяет найти  $E(k)$  из секулярного уравнения в предположении, что  $c_b$  известны, т.е. известно выражение для поля решетки. При вычислении  $E(k)$  необходимо брать большое число плоских волн, что существенно затрудняет практическое применение этого метода.

## 2. Метод ортогонализированных плоских волн (ОПВ), или метод Херринга

Плохая сходимость рядов при вычислении  $E(k)$  в методе ПВ связана с тем, что вблизи ядра волновая функция существенно отличается от плоской волны, поэтому для ее разложения требуется использование большого числа плоских волн с малыми длинами волн, или большими  $K$ . Вблизи ядер состояние лучше описывается атомной волновой функцией  $T_j^a(r-n)$ , поэтому можно составить из них сумму вида

$$\varphi_{kj}(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i(kn)} T_j^a(r-n)$$

где  $j$  – некоторое атомное состояние ( $s, p, d$  и т. п.);  $N$  – число атомов в кристалле, положение которых в решетке определяется вектором  $n$ .

Рассмотрим, выражение вида:



Начало

Содержание



Страница 70 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

$$\chi_k(r) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i(kr)} - \sum_j \mu_{kj} \varphi_{kj}(r).$$

Вблизи некоторого ядра  $\chi_k(r)$  ведет себя в основном как соответствующая атомная волновая функция, вдали от ядер она подобна плоской волне. Для упрощения вычислений можно потребовать, чтобы функции  $\chi_k(r)$  были ортогональны всем «основным» состояниям  $\varphi_{kj}(r)$  :

$$\int \varphi_{kj}^*(r) \chi_k(r) d\tau = 0$$

Это позволяет однозначно выбрать коэффициенты  $\mu_{kj}$ . Метод ОПВ существенно упрощает вычисления, улучшая сходимость рядов при вычислении  $E(k)$ .

### 3. Метод присоединенных плоских волн (ППВ), или метод Слэтера.

В методе ППВ волновая функция для кристалла строится в виде комбинации плоских волн вне атома и атомных волновых функций  $\varphi_{lm}^\alpha$  внутри атома :

$$\Phi_k(r) = \theta(r - r_i) a_0 e^{i(kr)} + \sum_{lm} a_{lm} \theta(r_i - r) \varphi_{lm}^\alpha(r)$$

Атом при этом моделируется в виде шара радиуса  $r_i$ ;  $\theta(\zeta)$  – единичная ступенчатая функция, включающая в действие либо плоскую волну при  $r > r_i$ , у либо атомную функцию при  $r < r_i$ :

$$\theta(\zeta) = \begin{cases} 1, & \text{при } \zeta > 0, \\ 0, & \text{при } \zeta < 0. \end{cases}$$

### 4. Метод псевдопотенциала.

На основе метода ОПВ был развит метод, получивший в дальнейшем название метода псевдопотенциала (Филлипс и Клейнман), широко используемый в настоящее время для расчета зонной структуры.

Пусть – искомая волновая функция, являющаяся решением уравнения Шредингера для кристалла, а – сумма Блоха, составленная из атомных волновых функций таким образом, чтобы она была ортогональна функциям:



Начало

Содержание



Страница 71 из 133

Назад

На весь экран

Закреть

$$\int \varphi_k^{(\alpha)}(r) \varphi_{kj}(r) d\tau = 0$$

Построим функцию  $\Phi(r)$  следующим образом:

$$\Phi(r) = \varphi_k^{(\alpha)}(r) - \sum_j a_{kj} \varphi_{kj}(r).$$

Поскольку вблизи ядер ведет себя как одна из атомных функций, входящих в сумму Блоха  $\Phi(r)$ , будет плавной функцией всюду, в том числе и вблизи ядер. Коэффициенты  $a_{kj}$  находятся из условия ортогональности  $\varphi_k^{(\alpha)}$  и  $\varphi_{kj}(r)$ :

$$a_{kj} = - \int \varphi_{kj}(r) \Phi(r) d\tau = -(\varphi_{kj} \Phi)$$

Найдем уравнение для  $\Phi(r)$ . Исходя из условий  $\hat{H} \varphi_k^{(\alpha)}(r) = E(k) \varphi_k^{(\alpha)}(r)$ ;  $\hat{H} \varphi_{kj} = E_i \varphi_{kj}$ , получим

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r)\right) \Phi(r) + \sum a_{kj} E_i \varphi_{kj} = E(k) \Phi(r) + E(k) \sum a_{kj} \varphi_{kj}$$

Перепишем следующим образом:

$$\left(\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r)\right) + \sum_j \frac{a_{kj}(E_i - E) \varphi_{kj}}{\Phi(r)}\right) \Phi(r) = E \Phi(r)$$

Член  $\sum_j \frac{a_{kj}(E_i - E) \varphi_{kj}}{\Phi(r)} = V_p$  называется потенциалом отталкивания, а  $V_p = U + V_R$  называется псевдопотенциалом.

Теперь можно записать

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_p\right) \Phi(r) = E(k) \Phi(r)$$

Поскольку  $\Phi(r)$  достаточно гладкая функция, ее можно образовать из небольшого числа плоских волн, которые обеспечивают быструю сходимость ряда для получения дисперсионной зависимости  $E(k)$ . Более того, псевдопотенциал можно рассматривать в качестве возмущения.

В разновидности метода, получившего название эмпирического метода псевдопотенциала, для нахождения  $V_p$  используются результаты экспериментальных исследований, прежде всего спектра отражения или вычисляемого из него спектра мнимой



Начало

Содержание



Страница 72 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть



части диэлектрической проницаемости. Используя данные по положению пиков отражения, удается вычислять значение  $E(k)$  в произвольных точках зоны Бриллюэна, что является существенным достоинством метода по сравнению с другими. Его слабой стороной является необходимость подгонки параметров форм фактора для получения численных значений межзонных расстояний.

#### 5. Вариационный принцип, или метод ККР (метод Кона — Кориннга — Ростокера).

Выбор пробных функций и модели потенциала позволяет получать расчет зонной структуры без дополнительной «подгонки» параметров.

Минимальную неопределенность в расчет вносит метод, основанный на релятивистском гамильтониане, однако результаты, получаемые на его основе, достаточно далеки от результатов, получаемых другими методами. Как видим, практически используемые методы расчета по существу представляют некоторую комбинацию методов квазисвободного и квазисвязанного электрона.

#### 6. $k - p$ -метод.

Для описания многих явлений широко используется дисперсионное соотношение, полученное Кейном на основе модифицированного метода теории возмущения. — метод в этом случае приводит к известным результатам. Новые результаты получаются при учете спин-орбитального взаимодействия.

#### Зонная структура кремния

Прежде всего напомним, что атом кремния имеет 14 электронов, распределение их по состояниям таково  $(1s^2)(2s^2)(2p^6)(3s^2)3p^3P_{012}$ , т. е. две оболочки заполнены, третья оболочка не заполнена. Спины двух р-электронов параллельны, поэтому основное состояние является триплетным. Если исходить из теории квазисвязанного электрона, то для построения нулевого приближения функции Блоха нужно использовать волновые функции — состояний, которые трижды вырождены (без учета спина). При учете взаимодействия частиц в кристалле вырождение снимается и образуются три полосы зависимости  $E(k)$ , которые частично перекрываются, поэтому как валентная, так и зона проводимости



Начало

Содержание



Страница 73 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

представляют собой наложение трех различных зон. На рисунке 6 это изображено тремя ветвями  $E(k)$ . Одна из ветвей  $E(k)$  зоны проводимости лежит значительно ниже других. Положение абсолютного минимума и определяет дно зоны проводимости. Он лежит в направлении, поэтому всего имеется 6 эквивалентных минимумов энергии. Минимум энергии для электронов и дырок называют иногда долинами, поэтому говорят, что зона проводимости кремния имеет шесть долин.

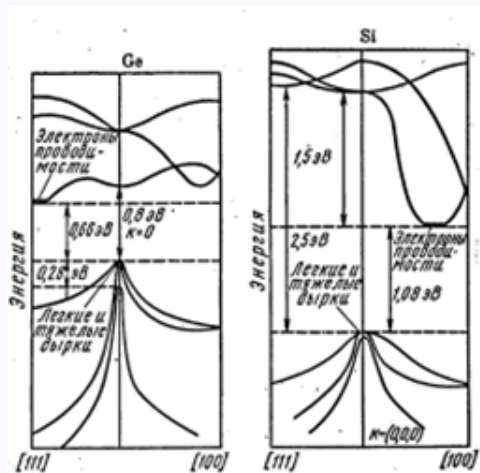


Рис. 14: Зонная структура германия и кремния

Как видно из рисунка 14, зависимость для разных направлений различна. Изоэнергетические поверхности около абсолютных минимумов представляют собой эллипсоиды вращения относительно большей полуоси, которая совпадает с направлением (рисунки 14).

Зависимость энергии от  $k$  можно представить в виде

$$E(k) = E(k_0) + \frac{\hbar^2((k_1 - K_{01})^2 + (k_2 - k_{02})^2)}{2m_1} + \frac{\hbar^2(k_2 - k_{02})^2}{2m_a}, m_1 = m_2 \neq m_a$$

Опыты по циклотронному резонансу дают для компонентов тензора эффективной массы электрона в кремнии следующие значения:

$$m_1 = m_2 = m_t = 0,19m; m_a = m_t = 0,98m$$



Начало

Содержание



Страница 74 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

Отношение  $m_a/m_1 = 5,16$  характеризует анизотропию свойств изоэнергетических поверхностей. Отношение полуосей эллипсоида равно  $\sqrt{m_a/m_1} = 2,27$

Точка минимума находится недалеко от границы зоны Бриллюэна. На рисунке 15 указаны изоэнергетические поверхности зоны проводимости кремния вокруг абсолютного минимума.

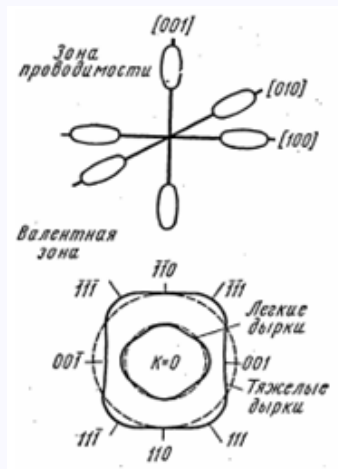


Рис. 15: Поверхности энергии в кремнии

Для валентной зоны максимум энергии находится в центре зоны Бриллюэна  $k_0$  для всех трех полос.

При этом постоянной в точке  $k_0$  все три зоны смыкаются, так что энергия в центре зоны Бриллюэна оказывается вырожденной. Учет спин-орбитального взаимодействия (тонкой структуры уровней) приводит к тому, что вырождение частично снимается — одна из зон опускается на величину  $E_{s0} = 0,035\text{эВ}$ . Связь между энергией и волновым вектором задается соотношением

$$E_{1,2}(k) = E(0) - \frac{\hbar^2}{2m} (Ak^2 \pm \sqrt{B^2k^4 + C^2(k_x^2k_y^2 + k_y^2k_z^2 + k_z^2k_x^2)})$$



Начало

Содержание



Страница 75 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

где  $A, B, C$  безразмерные константы, равные соответственно  $4, 1 \pm 0, 2; 1, 6 \pm 0, 2; 3, 3 \pm 0, 5$ . Изоэнергетические поверхности представляют собой деформированные сферы (гофрированные поверхности, рисунок 15).

Если усреднить выражение  $E_{1,2}$ , то можно записать

$$E_{1,2}(k) = E(0) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} (A \pm \sqrt{B^2 + C^2/5})$$

т. е. гофрированная поверхность заменяется некоторой «средней» сферической поверхностью. В этом случае будем считать эффективную массу скалярной величиной

$$m_p = \frac{m}{A \pm \sqrt{B^2 + C^2/5}}$$

при этом должны существовать два вида дырок: тяжелые

$$m_T = \frac{m}{A - \sqrt{B^2 + C^2/5}}; m_T = 0,52m$$

и легкие

$$m_L = \frac{m}{A + \sqrt{B^2 + C^2/5}}; m_L = 0,16m$$

с отношением масс

$$\frac{m_T}{m_L} = 3,3$$

Опыт дает  $m_T = 0,49m, m_L = 0,16m$  и  $m_T/m_L = 3,1$

Для третьей ветви выражение

$$E_s(k) = E(0) - E_{s0} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} A; E_{s0} = 0,035 \text{ эВ}$$

Эффективная масса  $m_L$  третьего типа дырок является скалярной величиной, она равна  $m_c = \frac{m}{A}; m_c = 0,24m$ , т. е. принимает среднее значение между массами легких и тяжелых дырок. Однако экспериментально дырки со средним значением массы не наблюдаются, поскольку соответствующая им полоса энергии опущена на величину  $0,035 \text{ эВ}$  по сравнению с энергией легких и тяжелых дырок.

Минимальное расстояние между дном зоны проводимости и потолком валентной зоны соответствует значениям энергии в различных точках зоны Бриллюэна, что имеет существенное значение для целого ряда физических явлений. Именно это минимальное расстояние и называется шириной запрещенной зоны, определяющей протекание всех процессов, связанных с термическим возбуждением.

### Зонная структура германия

Зона проводимости германия состоит из трех перекрывающихся полос энергии. Аб-



Начало

Содержание



Страница 76 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

солютный минимум находится в точках зоны Бриллюэна, соответствующих направлению. Следовательно, имеется восемь эквивалентных минимумов. Координаты минимумов имеют вид  $(1/2, 1/2, 1/2)$  в единицах т. е. они лежат на границе зоны Бриллюэна. Изоэнергетические поверхности имеют вид эллипсоида вращения с осью симметрии, совпадающей с кристаллографическими направлениями (рисунок 16). Выражение для энергии имеет вид, аналогичный соответствующему выражению в кремнии:

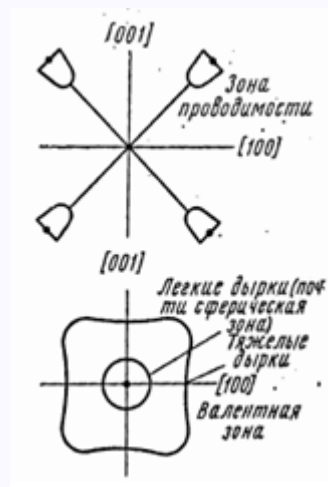


Рис. 16: Поверхности постоянной энергии германия

$$E(k) = E(k_0) + \frac{\hbar^2((k_1 - k_{01})^2 + (k_2 - k_{02})^2)}{2m_1} + \frac{\hbar^2(k_2 - k_{02})^2}{2m_3}$$

Опыты по циклотронному резонансу дают

$$m_1 = m_2 = m_t = (0,082 \pm 0,001)m; m_3 = m_l = (1,58 \pm 0,04)m$$

Отношение квадратов полуосей равно

$$\frac{m_3}{m_1} = \frac{m_l}{m_t} = 19,3; \sqrt{\frac{m_3}{m_1}} = 4,4$$

Зависимость энергии от  $k$  для германия приведена на рисунке 14 для двух разных направлений в зоне Бриллюэна. Поскольку минимум находится на границе зоны Бриллюэна,



Начало

Содержание



Страница 77 из 133

Назад

На весь экран

Закреть

на первую зону Бриллюэна приходится половина эллипсоида энергии, в результате чего в германии имеется не восемь, а только четыре полных эллипсоида энергии.

Валентная зона германия имеет структуру, совершенно аналогичную структуре кремния (рисунок 16). Величину усредненных эффективных масс легких и тяжелых дырок можно найти из значения констант:  $A = 13,0 \pm 0,2$ ;  $B = 8,9 \pm 0,1$ ;  $C = 10,3 \pm 0,2$ . Опыт дает  $m_{\text{л}} = 0,04m$ ,  $m_{\text{т}} = 0,34m$ . Третья зона опущена на величину энергии спин-орбитального взаимодействия  $E_{s0} = 0,28\text{эВ}$ . Средние дырки экспериментально не наблюдаются.

### Зонная структура интерметаллов

Соединения элементов третьей и пятой групп, обозначаемые  $A^{III}B^V$  и называемые интерметаллами, в последнее время имеют все большее значение благодаря целому ряду их свойств. Наиболее известны среди них:  $GaAs$ ;  $InSb$ ;  $GaP$ ;  $GaSb$

Расчеты зонной структуры интерметаллов проводятся сравнением со структурой веществ  $IV$  группы. Это связано с тем, что интерметаллы имеют решетку типа цинковой обманки, в то время как элементы  $IV$  группы кристаллизуются в решетке типа алмаза. Как известно, эти решетки с точки зрения расположения узлов в пространстве совершенно подобны, но атомы Типа  $A$  и  $B$  в решетке типа цинковой обманки чередуются, в то время как решетка типа алмаза построена из одинаковых атомов. Вследствие этого периодическое поле решетки интерметаллов не имеет центра инверсии, т. е.  $U(r) \neq U(-r)$ . Предполагается, что потенциальное поле решетки соединения можно представить в виде комбинации полей веществ  $IV$  группы и некоторой антисимметричной части, которую можно рассматривать в качестве возмущения, приводящего к изменению зон веществ  $IV$  группы, структура которых предполагается известной. Если обозначить потенциальную энергию соединений в виде  $U^{III-V}(r)$ , а потенциальную энергию «соединений» через  $U_s$ , то

$$U^{III-V}(r) = U_s^{IV-IV}(r) + U_a^{IV-IV}(r) + [\Delta U_s(r) + \Delta U_a(r)],$$

$$\text{где } U_s^{IV-IV}(r) = U_s^{IV-IV}(-r); U_a^{IV-IV}(r) = -U_a^{IV-IV}(-r)$$

т. е. симметричная  $U_s$  и антисимметричная  $U_a$  части поля «соединений». Для простого вещества  $U_a(r) = 0$ ,  $\Delta U_s$  и  $\Delta U_a$  соответственно симметричная и антисимметричная части возмущения. Для соединений элементов, стоящих в одном периоде таблицы Менделеева, возмущение в основном должно быть антисимметричным, поэтому поправка к энергии «соединения» в первом приближении должна быть пренебрежимо малой и необходимо



Начало

Содержание



Страница 78 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

использовать второе приближение, теории возмущения. При этом для  $BN$  расчет основан на структуре  $C$  (алмаз),  $GaAs \rightarrow Ge, AlP \rightarrow Si, InSb \rightarrow \alpha - Sn$ .

Анализ имеющихся экспериментальных данных совместно с теоретическими расчетами позволяет сделать следующие заключения об энергетической структуре интерметаллов. Изоэнергетические поверхности как валентной зоны, так и зоны проводимости, являются сферическими, поэтому эффективная масса электронов и дырок является скалярной величиной. Зоны образованы наложением трех различных полос, поскольку они возникают из  $n$ -уровней.

Валентная зона интерметаллов несколько отличается от валентной зоны веществ  $IV$  группы- она также состоит из трех полос, одна из которых вследствие спин-орбитального взаимодействия опущена на величину  $E_{s0}$ , имеющую различное значение для разных соединений. Две другие полосы, соответствующие легким и тяжелым дыркам, расщепляются в центре зоны Бриллюэна в силу наличия антисимметричной части потенциального поля. Благодаря этому максимумы энергии легких и тяжелых дырок смещены относительно зоны Бриллюэна. При этом может быть смещен максимум одной полосы, или обеих полос. Однако смещение, как правило, очень незначительно, так что энергия  $E(0)$  меньше энергии в максимуме на сотые и даже тысячные доли электронвольта. Наименьшее смещение (возможно, равное нулю) имеет место для  $InSb$  и  $InAs$ . Максимумы в валентной зоне, как правило, смещены относительно центра зоны Бриллюэна в направлении  $[111]$  или  $[100]$  (рисунок 17). Зона проводимости состоит из трех полос  $E(k)$ . Абсолютный минимум находится как в центре зоны Бриллюэна, так и в других точках (рисунок 18). Малая величина эффективной массы электронов приводит к быстрому росту энергии с ростом волнового вектора, при этом уже для небольших сравнительно значений  $k$  энергия определяется не только квадратичным членом  $\hbar^2 k^2 / (2m)$ , но и более высокими степенями  $k$ , поэтому величина массы, определяемая в образцах с различной концентрацией электронов, оказывается разной. Другими словами, можно сказать, что эффективная масса зависит от  $k$ , если определить некоторую «обобщенную» эффективную массу соотношением

$$E(k) = E(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Зонная структура диэлектриков

Вещества, удельная электропроводность которых находится в пределах  $\rho = 10^{10} - 10^{15}$



Начало

Содержание



Страница 79 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

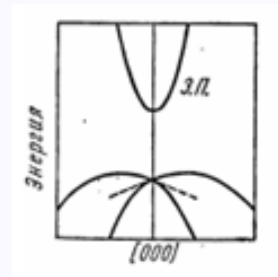


Рис. 17: Структура валентной зоны некоторых полупроводников

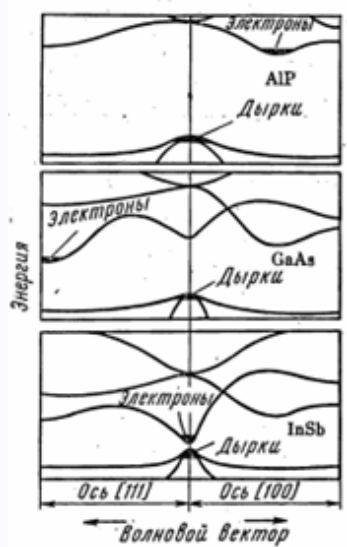


Рис. 18: структура зон соединений



Начало

Содержание



Страница 80 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть



Ом/см называются диэлектриками. В радиоэлектронике при изготовлении микросхем наибольшее распространение получил оксид кремния. На рисунке 19 представлены графики валентной зоны, запрещенной зоны и зоны проводимости для диэлектриков.

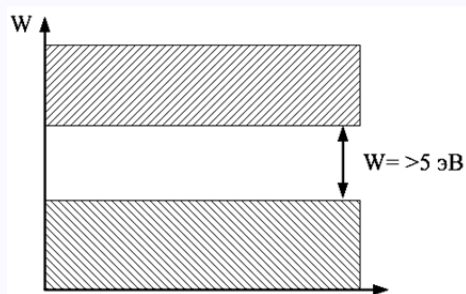


Рис. 19: График энергетических зон в диэлектриках

В принципе диэлектрики почти не отличаются от полупроводников. Однако в них тепловой энергии недостаточно чтобы электрон перешел в зону проводимости. Соотношение функции Ферми-Дирака и энергетических зон в диэлектрике показано на рисунке 20.

Здесь уровень Ферми тоже находится точно посередине запрещенной зоны. В диэлектриках переход электронов в зону проводимости возможен только под воздействием ионизирующего излучения с энергией кванта, превышающей ширину запрещенной зоны. Поэтому проводимость диэлектриков может увеличиваться при их облучении ионизирующим излучением.



Начало

Содержание



Страница 81 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

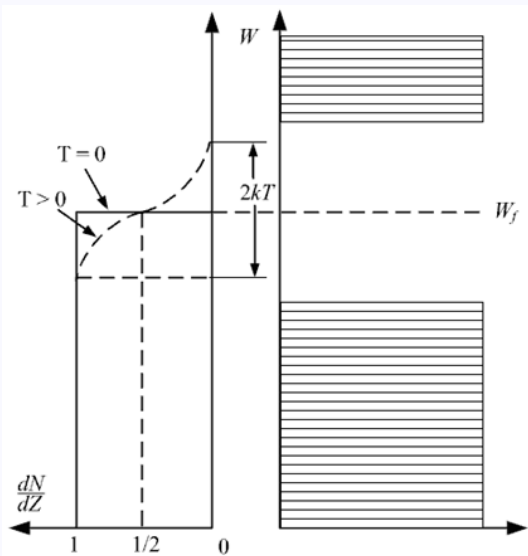


Рис. 20: График энергетических зон в диэлектриках и их соотношение с функцией Ферми-Дирака

## § 7. Сверхпроводимость и сверхпроводящие материалы.

### Открытие сверхпроводимости.

Сверхпроводимость была открыта в 1911г. в Голландии в Лейденской лаборатории. Камерлинг-Оннес, изучая зависимость электросопротивления ртути от температуры, обнаружил, что при температуре около 4 К сопротивление образца внезапно исчезло и не было обнаружено при всех достижимых температурах ниже этой. Важно, что сопротивление исчезало не постепенно с уменьшением температуры, а сразу, скачком. Стало ясно, что образец перешел в какое-то новое, до тех пор неизвестное состояние, в котором он не



Начало

Содержание



Страница 82 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

имеет электрического сопротивления. Это явление было названо сверхпроводимостью.

Температура, при которой происходит переход из нормального состояния в сверхпроводящее, называется критической и обозначается  $T_c$ . Очень скоро после открытия сверхпроводимости было обнаружено, что сверхпроводимость можно разрушить не только нагреванием образца, но и помещением его в сравнительно слабое магнитное поле. Это поле назвали критическим полем массивного материала и обозначили  $H_{cm}$ .

Зависимость  $H_{cm}$  от температуры хорошо описывается эмпирической формулой

$$H_{cm}(T) = H_{cm}(0)[1 - (T/T_c)^2]$$

Эта зависимость приведена на рис 21. Этот рисунок по существу представляет собой фазовую диаграмму сверхпроводящего состояния в координатах (H, T). Любая точка на этой плоскости, лежащая в заштрихованной области, соответствует сверхпроводящему состоянию.

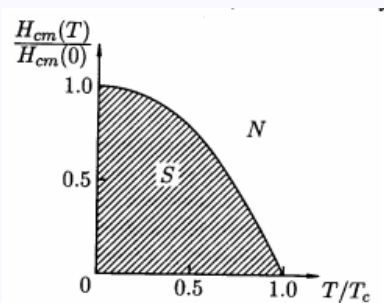


Рис. 21: Зависимость критического поля  $H_{cm}$  от температуры

### Квантование магнитного потока.

Электрический ток в массивном сверхпроводящем кольце может существовать неограниченно долго. При этом, конечно, никакого источника тока не требуется, так как сопротивление кольца равно нулю. Создать такой незатухающий ток можно следующим образом. Поместим кольцо при  $T > T_c$  во внешнее магнитное поле так, чтобы магнитные силовые линии проходили через отверстие кольца. Переведем кольцо в сверхпроводящее состояние,



Начало

Содержание



Страница 83 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

т. е. понизим температуру ниже  $T_c$ , и выключим после этого источник магнитного поля. В первый момент после выключения поля магнитный поток внутри начнет уменьшаться и, по закону электромагнитной индукции Фарадея, индуцирует в кольце ток, который уже не затухнет. Этот ток будет препятствовать уменьшению магнитного потока в кольце, т. е. будет теперь, после выключения внешнего источника магнитного поля, поддерживать поток в кольце на прежнем уровне. Действительно, если бы кольцо обладало каким-то сопротивлением  $R$ , то после выключения внешнего поля ток в кольце затух бы за время порядка  $L/R$ , где  $L$  – индуктивность кольца, но в сверхпроводящем кольце  $R = 0$ , и такое затухание будет продолжаться бесконечно долго. Это значит, что в кольце оказался «замороженным» магнитный поток, а по кольцу циркулирует незатухающий ток. Это так называемый сверхпроводящий ток, или сверхток.

На первый взгляд кажется, что величина «замороженного» в кольце магнитного потока может быть произвольной. Для исследования этого вопроса были поставлены эксперименты, которые обогатили нас важнейшим экспериментальным фактом: магнитный поток в полом сверхпроводящем цилиндре может принимать только значения, кратные некоторой величине  $\Phi_0 = 2.07 \cdot 10^{-7} \text{ Гс} \cdot \text{см}^2$ , которую называют квантом магнитного потока.

### Эффекты Джозефсона.

Другим подтверждением того, что сверхпроводимость – квантовое явление, служат эффекты так называемой слабой сверхпроводимости, или эффекты Джозефсона. Предсказанные в 1962 году, они вскоре были экспериментально обнаружены.

Под слабой сверхпроводимостью понимается такая ситуация, когда два сверхпроводника соединены между собой какой-либо слабой связью. Такой слабой связью может быть туннельный переход, тонкопленочное сужение, просто слабое касание двух сверхпроводников на малой площади и другие подобные «ослабления» сверхпроводимости контакта между двумя сверхпроводниками.

Различают два эффекта Джозефсона: стационарный и нестационарный.

Остановимся сперва на стационарном эффекте. Пропустим ток через слабую связь. Оказывается, что если ток достаточно слабый, он протекает через слабую связь без сопротивления, даже если сама слабая связь сделана из несверхпроводящего материала, например, в туннельном переходе – из изолятора. Здесь мы самым непосредственным образом



Начало

Содержание



Страница 84 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

сталкиваемся с важнейшим свойством сверхпроводника— согласованным, когерентным поведением его электронов. Электроны двух сверхпроводников с помощью слабой связи объединились в единый квантовый коллектив. То же можно сказать и по-другому. Волновая функция электронов с одной стороны слабой связи, проникнув через эту связь на другую сторону, проинтерферировала с «местной» волновой функцией электронов. В результате все сверхпроводящие электроны с обеих сторон слабой связи стали описываться единой волновой функцией. При этом слабая связь не должна сильно изменить волновые функции с двух сторон связи по сравнению с тем, какими они были до установления этой связи.

Еще более впечатляющим является нестационарный эффект Джозефсона. Увеличим постоянный ток через слабую связь настолько, чтобы на ней появилось некоторое электрическое напряжение. Оказывается, что это напряжение, кроме постоянной составляющей  $V$ , будет иметь еще и переменную составляющую, осциллирующую с угловой частотой  $\omega$ , причем

$$\hbar\omega = 2eV$$

Фундаментальный эксперимент по прямому обнаружению этого излучения из джозефсоновского перехода, или, иначе, джозефсоновской генерации, был успешно проведен советскими физиками И. К. Янсоном, В. М. Свистуновым и И. М. Дмитренко.

### Эффект Мейсснера - Оксенфельда.

Целых 22 года после открытия сверхпроводимости считалось, что сверхпроводник—это идеальный проводник, т. е. просто металл с нулевым удельным сопротивлением.

Рассмотрим, как должен вести себя такой идеальный проводник в слабом внешнем магнитном поле, которое еще не может разрушить его идеальную проводимость. Пусть в исходном состоянии идеальный проводник охлажден ниже критической температуры и внешнее магнитное поле отсутствует. Внесем теперь такой идеальный проводник во внешнее магнитное поле. Из общих соображений легко установить, что это поле в наш образец не проникает, что схематически изображено на рис. 22, а.

Действительно, сразу по появлении внешнего поля на поверхности идеального проводника возникает ток, создающий по правилу Ленца свое собственное магнитное поле, направленное навстречу приложенному, и полное поле в образце будет равно нулю.

Докажем это, воспользовавшись уравнениями Максвелла. При изменении индукции  $\vec{B}$



Начало

Содержание



Страница 85 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

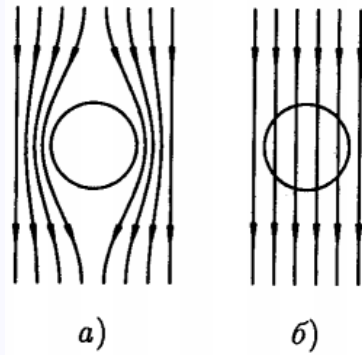


Рис. 22: а) идеальный проводник внесен в магнитное поле при  $T < T_c$ ; б) то же, но при  $T > T_c$

внутри образца должно возникнуть электрическое поле  $\vec{E}$ :

$$\text{rot } \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial B}{\partial t}$$

где  $c$  – скорость света в вакууме. Но в идеальном проводнике  $\vec{E} = 0$ , так как  $\vec{E} = j\rho$ , где  $\rho$  – удельное сопротивление, которое в нашем случае равно нулю,  $j$  – плотность наведенного тока. Отсюда следует, что  $\vec{B} = \text{const}$ , но поскольку до внесения образца в поле  $\vec{B} = 0$ , то ясно, что  $\vec{B} = 0$  и после внесения в поле. Это можно интерпретировать еще и так: поскольку  $\rho = 0$ , время проникновения магнитного поля в идеальный проводник равно бесконечности.

Итак, внесенный во внешнее магнитное поле идеальный проводник имеет  $\vec{B} = 0$  в любой точке образца. Однако того же состояния можно достигнуть и другим путем: сперва наложить внешнее поле на «теплый» образец, а затем охладить его до температуры  $T < T_c$ .

Электродинамика предсказывает для идеального проводника совершенно другой результат. Действительно, образец при  $T \gg T_c$  имеет сопротивление и магнитное поле в него хорошо проникает. После охлаждения его ниже  $T_c$  поле останется в образце.

Обратите внимание на то, что во всех предыдущих рассуждениях мы всегда называли



Начало

Содержание



Страница 86 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

образец в состоянии  $\rho = 0$  идеальным проводником, а не сверхпроводником.

До 1933 г. считалось, что сверхпроводник — это и есть идеальный проводник. Но вот Мейсснер и Оксенфельд поставили опыт и обнаружили, что это не так! Оказалось, что при  $T < T_c$  поле в образце равно нулю всегда ( $\vec{B} = 0$ ), независимо от пути перехода к условию  $T < T_c$  при наличии внешнего магнитного поля.

Это было чрезвычайно важное открытие. Ведь если  $\vec{B} = 0$  независимо от предыстории образца, то это равенство можно рассматривать как характеристику сверхпроводящего состояния, которое возникает при  $H < H_{cm}$ . Но тогда можно рассматривать переход в сверхпроводящее состояние как фазовый переход в новое фазовое состояние и использовать для исследования сверхпроводящей фазы вещества всю мощь термодинамического подхода.

### Магнитные свойства сверхпроводников

По своим магнитным свойствам сверхпроводники делятся на сверхпроводники первого рода и сверхпроводники второго рода. К сверхпроводникам первого рода относятся все элементы сверхпроводники, кроме ниобия. Ниобий, сверхпроводящие сплавы и химические соединения являются сверхпроводниками второго рода. Главное отличие этих двух групп сверхпроводников заключается в том, что они поразному откликаются на внешнее магнитное поле. Эффект Мейсснера – Оксенфельда наблюдается у сверхпроводников первого рода.

### Магнитные свойства сверхпроводников первого рода.

Рассмотрим кривую намагничивания сверхпроводника. Пусть образец представляет собой длинный цилиндр, помещенный в продольное внешнее магнитное поле  $H_0$ . С увеличением поля  $H_0$  индукция внутри сверхпроводника не будет изменяться она останется равной  $\vec{B} = 0$ . Поэтому кривая намагничивания  $B = B(H_0)$  будет иметь вид, изображенный на рис. 23, а. Когда  $H_0$  станет равным  $H_{cm}$ , сверхпроводимость разрушится, поле проникнет в сверхпроводник и  $\vec{B}$  станет равным  $H_0$ .

Магнитная индукция  $B$  и напряженность поля  $H_0$  связаны известным соотношением

$$\vec{B} = H_0 + 4\pi\vec{M}$$

где  $\vec{M}$  — магнитный момент единицы объема образца. Часто кривую намагничивания строят в виде зависимости величины — от  $H_0$ .

Основные магнитные свойства сверхпроводников первого рода:



Начало

Содержание



Страница 87 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

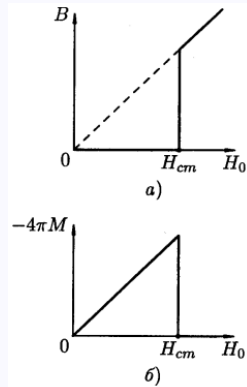


Рис. 23: а) кривая намагничивания сверхпроводника; б) зависимость магнитного момента единицы объема  $M$  от  $H_0$  в сверхпроводнике

1. Магнитные силовые линии вне сверхпроводника всегда касательны к его поверхности. Действительно, мы знаем из электродинамики, что магнитные силовые линии, т. е. линии вектора индукции  $\vec{B}$ , непрерывны и замкнуты. Это можно сформулировать в виде уравнения  $div B = 0$

Отсюда следует, что нормальные составляющие вектора  $\vec{B}$  к поверхности любого материала внутри и снаружи должны быть равны. Но внутри сверхпроводника  $\vec{B}_n^i = 0$ , следовательно, и нормальная компонента  $\vec{B}_n^e = 0$ . Следовательно, нормальная компонента  $\vec{B}_n^e$ , вне сверхпроводника на его поверхности тоже равна нулю. Но равенство  $B_n^i = 0$  как раз и означает, что магнитные силовые линии касательны к поверхности сверхпроводника.

2. Следствием предыдущего свойства является то, что по поверхности сверхпроводника,



Начало

Содержание



Страница 88 из 133

Назад

На весь экран

Закреть



находящегося во внешнем магнитном поле, всегда течет поверхностный электрический ток.

3. В односвязном сверхпроводнике токи по его поверхности текут только тогда, когда он находится во внешнем магнитном поле. Действительно, если поверхностные токи сохраняются и после отключения внешнего поля, то они создают свое поле в сверхпроводнике, что невозможно.

### Промежуточное состояние.

Мы уже знаем, что разрушение сверхпроводимости длинного цилиндра из сверхпроводника первого рода в однородном магнитном поле, параллельном цилиндру, произойдет тогда, когда это поле достигнет критического значения  $H_{cm}$ . Значительно более сложным будет процесс разрушения сверхпроводимости того же цилиндра, если его поместить в поперечное магнитное поле. То же можно сказать об эллипсоиде, шаре и других телах более сложной формы.

Рассмотрим, например, поведение сверхпроводящего шара, помещенного во внешнее магнитное поле (рис. 24).

Поскольку магнитные силовые линии всегда касательны к поверхности сверхпроводника, то ясно, что на «экваторе» шара произойдет сгущение силовых линий, т. е. магнитное поле увеличится, а на «полюсах» шара поле будет отсутствовать. На далеком расстоянии от шара, куда не будет достигать возмущение поля, вносимое шаром, однородное внешнее поле  $H_0$  будет меньше «экваториального».

Возникает естественный вопрос: «А что будет, когда поле на «экваторе» достигнет критического значения  $H_{cm}$ ?» Ясно, что при этом еще  $H_0$  будет меньше  $H_{cm}$  и поэтому полный переход шара в нормальное состояние невозможен. Но, с другой стороны невозможно и полностью сверхпроводящее состояние шара, так как поле на «экваторе» уже достигло критического значения.

Разрешение этого противоречия заключается в том, что шар перейдет в так называемое промежуточное состояние, т. е. разобьется на сеть чередующихся областей сверхпроводящей и нормальной фаз. При этом граничные поверхности этих областей будут всегда



Начало

Содержание



Страница 89 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

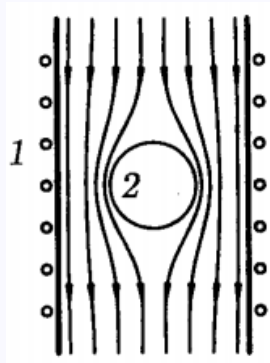


Рис. 24: Сверхпроводящий шар в однородном поле соленоида; 1 — обмотка соленоида, 2 — сверхпроводящий шар.

параллельны магнитному полю, хотя в сечении, перпендикулярном полю, они могут образовывать фигуры весьма причудливой формы.

### Магнитные свойства сверхпроводников второго рода.

В отличие от сверхпроводников первого рода, сверхпроводники второго рода не обнаруживают полного эффекта Мейсснера - Оксенфельда. Магнитное поле в них проникает, но весьма своеобразно.

Возьмем длинный цилиндр из сверхпроводника второго рода и поместим его в продольное внешнее магнитное поле. Начнем увеличивать это поле от нуля. Тогда мы обнаружим, что сначала цилиндр полностью выталкивает это поле, т. е. индукция внутри цилиндра равна нулю. Это значит, что сперва обнаруживается эффект Мейсснера-Оксенфельда. Однако, начиная с некоторого поля и обозначим  $H_{c1}$ , внутри цилиндра начинает появляться конечная индукция  $B$ , которая увеличивается с увеличением внешнего поля  $H_0$ . Так будет происходить до тех пор, пока среднее поле  $B$  внутри цилиндра не станет равным внешнему полю  $H_0$ . Это произойдет при так называемом втором критическом поле  $H_{c2}$ , при котором наш цилиндр перейдет в нормальное состояние. Правда, даже при  $H_0 > H_{c2}$



Начало

Содержание



Страница 90 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

сверхпроводимость все-таки сохранится в тонком поверхностном слое. Но при  $H_0 = 1.69 H_{c2}$  сверхпроводимость и этого поверхностного слоя окажется разрушенной. Это поле называют третьим критическим и обозначают  $H_{c3}$ .

Состояние сверхпроводника в полях между  $H_{c1}$  и  $H_{c2}$  называется смешанным или вихревым состоянием, поскольку наличие магнитной индукции в таком состоянии поддерживается многочисленными вихревыми токами в глубине сверхпроводника. Особенно велика область смешанного состояния в высокотемпературных сверхпроводниках, где оно существует при низких температурах в интервале полей от  $10^3$  до  $10^6$  Э для направления поля поперек слоистой структуры кристаллов ВТСП. Хорошая металлическая проводимость в этих веществах обеспечивается электронным транспортом вдоль плоскостей Си-О, в то время как транспорт поперек слоев гораздо слабее, что можно охарактеризовать с помощью сильной анизотропии эффективной массы носителей, электронов или дырок:  $\frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}} = \varepsilon^2 \ll 1$

## Термодинамика сверхпроводников

### Критическое поле массивного материала.

Пусть длинный сверхпроводящий цилиндр из сверхпроводника первого рода помещен в однородное продольное поле  $H_0$ . Найдем то значение этого поля, при котором произойдет разрушение сверхпроводимости, т. е. найдем  $H_{cm}$ .

Если  $H_0 < H_{cm}$ , то существует эффект Мейсснера - Оксенфельда, т. е.  $\vec{B} = 0$  и магнитный момент единицы объема цилиндра  $M$  равен

$$\vec{M} = -\frac{\vec{H}_0}{4\pi}$$

При изменении внешнего поля  $\vec{H}_0$  на величину  $d\vec{H}_0$  источник магнитного поля совершит работу над единицей объема сверхпроводника, равную

$$-\vec{M}d\vec{H}_0 = \frac{H_0 dH_0}{4\pi}$$

Следовательно, при изменении поля от 0 до  $H_0$  источник поля совершит работу

$$-\int_0^{H_0} \vec{M}d\vec{H}_0 = \frac{H_0^2}{8\pi}$$

Эта работа запасена теперь в свободной энергии сверхпроводника, находящегося в магнитном поле  $H_0$ . Таким образом, если плотность свободной энергии сверхпроводника в



Начало

Содержание



Страница 91 из 133

Назад

На весь экран

Закреть

отсутствие магнитного поля равно  $F_{s0}$ , то плотность свободной энергии сверхпроводника в магнитном поле равна

$$F_{sH} = F_{s0} + \frac{H_{cm}^2}{8\pi}$$

Переход в нормальное состояние произойдет тогда, когда плотность свободной энергии  $F_{sH}$  поднимется до уровня плотности свободной энергии нормального металла:  $F_{sH} = F_n$  при  $H_0 = H_{cm}$ . Это значит, что

$$F_n - F_{s0} = \frac{H_{cm}^2}{8\pi} \quad (7.1)$$

Из этой формулы следует, что критическое поле массивного материала является мерой того, насколько сверхпроводящее состояние является энергетически более выгодным, чем нормальное, т. е. насколько свободная энергия сверхпроводящего состояния меньше свободной энергии нормального состояния. Поле  $H_{cm}$  часто называют критическим термодинамическим магнитным полем.

#### Энтропия сверхпроводника.

Согласно первому началу термодинамики,

$$\delta Q = \delta R + \delta U$$

По определению, плотность свободной энергии  $F$  равна

$$F = U - TS \quad (7.2)$$

где  $T$  – температура тела,  $S$  – плотность энтропии. Тогда

$$\delta F = \delta U - T\delta S - S\delta T$$

Поскольку при обратимом процессе  $\delta U = T\delta S$ , имеем

$$\delta U = T\delta S - \delta R$$

$$\delta F = -\delta R - S\delta T$$

$$S = -\left(\frac{\delta F}{\delta T}\right)_R \quad (7.3)$$

Воспользуемся последней формулой, чтобы вычислить разность удельных энтропий сверхпроводящего и нормального состояний. Подставим для этого (7.1) в (7.3):

$$S_s - S_n = \frac{H_{cm}}{4\pi} \left(\frac{\delta H_{cm}}{\delta T}\right) \quad (7.4)$$

Формула (7.4) позволяет получить важные физические следствия:

1. Согласно теореме Нернста, энтропия всех тел при  $Y = 0$  равна нулю. Поэтому  $\left(\frac{\delta H_{cm}}{\delta T}\right)_T = 0$ . Это значит, что кривая зависимости  $H_{cm}(T)$  при  $T = 0$  имеет нулевую



Начало

Содержание



Страница 92 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

производную.

- Из эксперимента следует, что зависимость  $H_{cm}(T)$  – это монотонно спадающая с увеличением  $T$  кривая, т.е. что во всем интервале температур от 0 до  $T_c$  величина  $\frac{\delta H_{cm}}{\delta T} < 0$ . Следовательно, в этом интервале температур  $S_s < S_n$ .
- Поскольку при  $T = T_c$  поле  $H_{cm} = 0$ , то  $S_s = S_n$  при  $T = T_c$ . Схематически зависимость  $S_s - S_n$  от температуры показана на рис. 25.

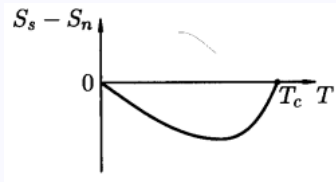


Рис. 25: Зависимость разности энтропий  $S_s - S_n$  от температуры.

Мы можем сделать теперь весьма важные выводы.

- Оказывается, сверхпроводящее состояние является чем-то более упорядоченным, чем нормальное, так как его энтропия меньше.
- Переход при  $T = T_c$  происходит без поглощения или выделения скрытой теплоты, так как  $S_s = S_n$  при  $T = T_c$ . Следовательно, переход при  $T = T_c$  – это фазовый переход второго рода.
- При  $T < T_c$  переход из сверхпроводящего состояния в нормальное происходит под действием магнитного поля. Поскольку при этом  $S_s < S_n$ , то при переходе происходит поглощение скрытой теплоты. Наоборот, при переходе из нормального в сверхпроводящее состояние скрытая теплота выделяется. Следовательно, все переходы в магнитном поле при  $T < T_c$  являются фазовыми Переходами первого рода.



Начало

Содержание



Страница 93 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

## Теплоемкость.

Поскольку удельную теплоемкость вещества можно определить формулой  $C = T \left( \frac{dS}{dT} \right)$ , разность удельных теплоемкостей сверхпроводящего и нормального состояний запишется в виде

$$C_s - C_n = \frac{T}{4\pi} \left[ \left( \frac{\partial H_{cm}}{\partial T} \right)^2 + H_{cm} \frac{\partial^2 H_{cm}}{\partial T^2} \right] \quad (7.5)$$

При получении этой формулы мы продифференцировали формулу (7.5). Но при  $T = T_c$  критическое поле  $H_{cm} = 0$ , поэтому

$$C_s - C_n = \frac{T}{4\pi} \left( \frac{\partial H_{cm}}{\partial T} \right)_{T_c}^2$$

Эта формула, известная как формула Рутгерса, показывает, что зависимость теплоемкости от температуры испытывает скачок при  $T = T_c$ . Формула Рутгерса дает величину этого скачка. График температурной зависимости теплоемкости приведен на рис. 26. При  $T > T_c$  теплоемкость линейно зависит от температуры, как это бывает у обычных нормальных металлов.

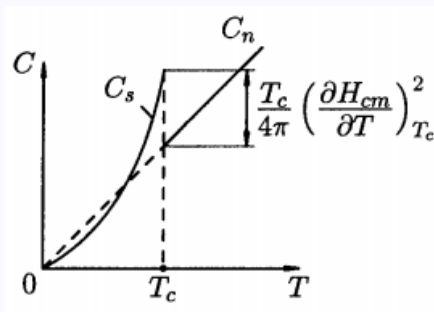


Рис. 26: Температурная зависимость теплоемкости сверхпроводника

Показанный на рис. 26 ход теплоемкости мы пока рассматриваем просто как экспериментальный факт, но то, что при  $T < T_c$  существует точка, где продолжение прямой  $C_n(T)$  пересекает кривую  $C_n(T)$  — это следствие проведенных выше рассуждений. Действительно, в этой точке  $S_s = S_n$ , т.е.

$$\frac{\partial(S_s - S_n)}{\partial T} = 0$$



Начало

Содержание



Страница 94 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

### Свободная энергия.

Остановимся на свойствах тех термодинамических потенциалов, с которыми нам придется часто встречаться при изучении сверхпроводимости. Эти потенциалы в равной мере пригодны для расчетов свойств любого вещества, в частности сверхпроводника. Если тело находится во внешнем магнитном поле  $H_0$  при заданных магнитной индукции внутри тела  $\vec{B}$ , то при термодинамическом равновесии минимума достигает свободная энергия  $F = \int F dV$ , где плотность свободной энергии  $F$  определена в (7.2). Иногда эту величину называют гельмгольцевской свободной энергией. Для многих расчетов такой потенциал неудобен, так как для тела, находящегося во внешнем магнитном поле, обычно задаются условия постоянства температуры и внешнего поля  $H_0$ .

В этом случае термодинамическое равновесие наступает тогда, когда достигает минимума другой термодинамический потенциал – так называемая свободная энергия Гиббса  $\Gamma$ , которая определяется следующим образом:

$$\Gamma = \int G dV$$
$$G = F - \frac{BH_0}{4\pi}$$



Начало

Содержание



Страница 95 из 133

Назад

На весь экран

Закреть

## § 8. Углеродные наноматериалы (фуллерены, нанотрубки, графен).

### Фуллерены.

В 1985 году группа исследователей — Роберт Кёрл, Харольд Крото, Ричард Смолли, Хис и О’Брайен — исследовали масс-спектры паров графита, полученных при лазерном облучении твёрдого образца, и обнаружили пики с максимальной амплитудой, соответствующие кластерам, состоящим из 60 и 70 атомов углерода. Они предположили, что данные пики отвечают молекулам  $C_{60}$  и  $C_{70}$  и выдвинули гипотезу, что молекула  $C_{60}$  имеет форму усечённого икосаэдра симметрии  $I_h$ . Полиэдрические кластеры углерода получили название фуллеренов по имени американского архитектора Бакминстера Фуллера, применявшего для постройки куполов своих зданий пяти- и шестиугольники, являющиеся основными структурными элементами молекулярных каркасов всех фуллеренов.

Фуллерены представляют собой устойчивые многоатомные кластеры углерода с числом атомов от нескольких десятков и выше. Для существования такого замкнутого многогранника, построенного из  $n$  вершин, образующих только пяти- и шестиугольные грани, согласно теореме Эйлера для многогранников, утверждающей справедливость равенства  $|n| - |e| + |f| = 2$  (где  $|n|$ ,  $|e|$  и  $|f|$  соответственно количество вершин, ребер и граней), необходимым условием является наличие ровно 12 пятиугольных граней и  $n/2 - 10$  шестиугольных граней. Если в состав молекулы фуллерена, помимо атомов углерода, входят атомы других химических элементов, то, если атомы других химических элементов расположены внутри углеродного каркаса, такие фуллерены называются эндоэдральными, если снаружи — экзоэдральными.

Молекулу  $C_{60}$  называют “самой круглой молекулой, найденной в природе”, по форме и расположению пентагонов и гексагонов молекула совершенно аналогична футбольному мячу.

Молекулы других фуллеренов имеют далеко не столь симметричную форму и термодинамически менее устойчивы, чем  $C_{60}$ . Это обстоятельство имеет важное значение для получения последнего.

Электронная структура  $C_{60}$



Начало

Содержание



Страница 96 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть



Диаграмма энергетических уровней изолированной молекулы  $C_{60}$  схематически показана на рис. 27. Колебательные состояния, связанные с каждым электронным состоянием, лежат выше соответствующего бесколебательного уровня на энергию ( $E$ ), равную целому числу квантов энергии колебаний. Поглощение и испускание света между основным состоянием и первым возбужденным синглетным состоянием должны отсутствовать из-за того, что такие переходы запрещены по соображениям симметрии. Поэтому оптические переходы между этими состояниями могут происходить только при участии фононов.

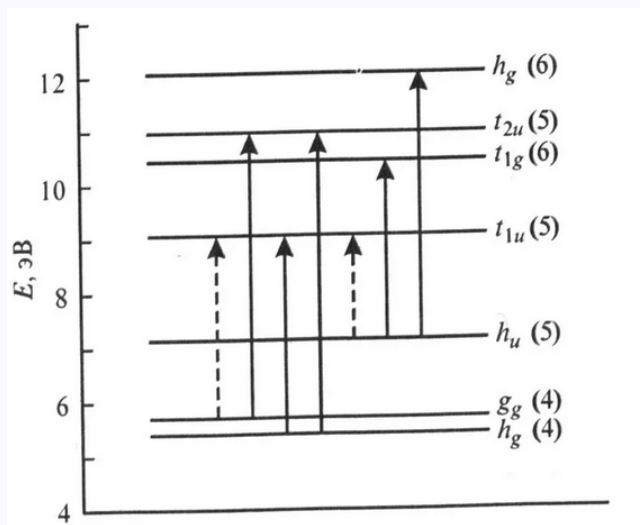


Рис. 27: Диаграмма энергетических уровней изолированной молекулы  $C_{60}$

Экспериментальные и теоретические работы свидетельствовали о том, что энергия электронных переходов между наивысшей заполненной и наинизшей незаполненной молекулярными орбиталями в  $C_{60}$  (как в изолированной молекуле, так и в конденсированном состоянии) лежит в оптическом диапазоне. Первое детальное теоретическое исследование электронной структуры  $C_{60}$  в твердотельном состоянии было выполнено Саито и Ошия-



Начало

Содержание



Страница 97 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

мой. Физические свойства молекулы определяются ее электронной структурой, и в этом отношении  $C_{60}$  не имеет аналогов. В молекуле  $C_{60}$  имеется  $60\pi$  –электронов, которые находятся в наименее связанных состояниях и, таким образом, определяют, как  $C_{60}$  будет связываться с другими атомами или молекулами в твердом состоянии.

Распределение по энергиям этих  $\pi$  –электронов показано на рис. 28. Пары  $\pi$  –электронов с противоположным спином заполняют 30 нижних энергетических состояний (эти уровни показаны на рис. 28). Обозначения уровней  $a, t, g$  и  $h$  соответствуют кратностям вырождения 1, 3, 4 и 5, а индексы  $g$  и  $u$  относятся к четной и нечетной симметрии волновой функции. Число состояний на уровне определяется побочным квантовым числом  $L$ ; самый нижний уровень  $a_g(L = 0)$  содержит одно состояние, следующий  $t_{1u}(L = 1)$  содержит три состояния и т.д. Уровень с моментом  $L = 5$ , содержащим 11 состояний, на которых могут разместиться 22 электрона, вследствие икосаэдрической симметрии оказывается расщеплен на три отдельных уровня:  $h_u + t_{1u} + t_{2u}$ . На самом нижнем из них,  $h_u$ , находится 10 электронов, и это есть наивысшая заполненная молекулярная орбиталь; следующий уровень,  $t_{1u}$ , называется наинизшей незаполненной молекулярной орбиталью, на нем может располагаться до 6 электронов.

Рассмотрим гипотетическую молекулу  $C_{60}^{10+}$ . Полностью заполнены  $s, d, f, g$  –оболочки, принимающие соответственно 2, 6, 10, 14 и 18 электронов, итого 50. Полное заполнение ведет к тому, что угловые моменты распределены равномерно; гипотетическая молекула  $C_{60}^{10+}$  не имеет отклонений от икосаэдрической симметрии и не имеет различий в длине связей. В нейтральной молекуле нижний уровень  $h_u$  оказывается полностью заполнен десятью электронами, которые образуют конфигурацию, аналогичную конфигурации локализованных –орбиталей вдоль (6,6)–связей. Это приводит к слабой локализации –электронов вдоль ребра между гексагонами. Добавление 12 электронов на свободные уровни  $t_{1u}$  и  $t_{2u}$  возвращает симметрию, и длина связей выравнивается (случай  $Li_{12}C_{60}$ ). Расчетные длины связей и собственных колебаний молекулы находятся в хорошем согласии с экспериментом по комбинационному рассеянию света, инфракрасному поглощению, неупругому нейтронному рассеянию. Для зазора НОМО–LUMO изолированной молекулы  $C_{60}$  рассчитано значение 1.9 эВ. В конденсированном состоянии этот зазор уменьшается из-за перекрытия волновых функций, связанного с соседними молекулами. Рассчитанная зонная структура



Начало

Содержание



Страница 98 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

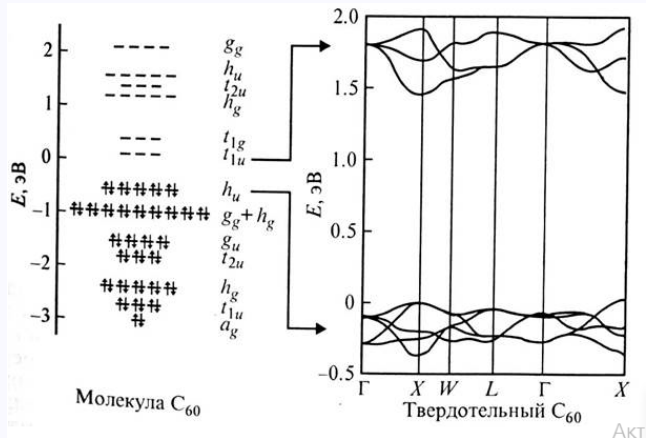


Рис. 28: Распределение по энергиям  $60\pi$  – электронов изолированной молекулы и зонная диаграмма энергетических уровней ГЦК фуллерита  $C_{60}$

$C_{60}$  в твердотельном состоянии (ГЦК-решетка) показана на рисунке 3 справа. Наблюдается дисперсия в энергии пяти  $h_u$  – вычисленных валентных зон и трех  $t_{1u}$  – вычисленных зон проводимости. Вычисления показывают, что твердотельный  $C_{60}$  в ГЦК-решетке представляет собой прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 1.5 эВ. Оптические переходы между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости являются запрещенными по соображениям симметрии, так как волновые функции начального и конечного состояний имеют одинаковую четность.

Несмотря на многочисленные исследования электронной структуры  $C_{60}$ , сведения об области энергий вокруг уровня Ферми остаются противоречивыми. Зонная структура  $C_{60}$  в ГЦК-решетке сходна со строением энергетических уровней изолированного кластера  $C_{60}$ . Для зазора НОМО–LUMO изолированной молекулы  $C_{60}$  рассчитано значение 1.9 эВ. В конденсированном состоянии этот зазор уменьшается из-за перекрытия волновых функций, связанного с соседними молекулами. Наблюдается дисперсия в энергии пяти вычисленных



Начало

Содержание



Страница 99 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

валентных зон  $h_u$  и трех вычисленных зон проводимости  $t_{1u}$ . Вычисления показывают, что фуллерит  $C_{60}$  в ГЦК-решетке представляет собой прямозонный полупроводник с минимумом энергетической щели в точке X зоны Бриллюэна. Расчеты в приближении квазичастиц предсказывают величину щели 2.15 эВ, метод локальной плотности дает явно заниженное значение 1.5 эВ. Наиболее надежным значением для энергетического расстояния между серединами зон НОМО и ЛУМО можно считать 3.36 эВ при теоретическом значении 3 эВ. Ионизационный потенциал равен 7.62 эВ, сродство к электрону 2.65, энергия низшего триплетного состояния 1.7 эВ. Работа выхода для аморфных пленок определена как 4.53 эВ. Кулоновское взаимодействие между молекулами составляет  $U = 1.6$  эВ. Такое значение  $U$  должно приводить к возникновению экситонов Френкеля в районе 1.5–2 эВ. Возникновение экситонов Френкеля и экситонов с переносом заряда, характеризующихся тем, что возбужденный электрон находится на одной молекуле, а дырка на другой.

#### Оптические свойства фуллеренов

В общих чертах оптические свойства фуллеренов  $C_{60}$  представлены на рис. 29. Спектр инфракрасного поглощения содержит 4 «исторические» линии: по ним был впервые идентифицирован фуллерен в работе Крэгмера. Спектры видимой и УФ-областей содержат пики, соответствующие разрешенным оптическим переходам, а также экситонам. Коллективные возбуждения приводят к существованию двух типов плазмонов:  $\pi$  и  $\pi + \sigma$ , соответствующих возбуждениям  $\pi$ -электронов или всей электронной системы в целом. Спектры комбинационного рассеяния содержат 2 «дыхательные»  $A_g$ -моды, соответствующие симметричным колебаниям всей молекулы и пентагонов, и 8  $H_g$ -мод. В первом приближении УФ- и видимый спектры поглощения фуллеритов сохраняют характерные черты молекул в газовой фазе или в растворе.

В этом смысле фуллериты — типичные молекулярные кристаллы. Однако понижение симметрии и наличие кристаллического поля в фуллеритах оказывают влияние на правила отбора и на энергии межмолекулярных возбуждений (сдвиг и расщепление вырожденных электронных уровней). Оптика фуллеренов в одинаковой степени зависит как от внутримолекулярных, так и от межмолекулярных электронных процессов. В многочисленных работах начиная с 1991 г. измерялись спектры оптического поглощения, эллипсометрические спектры пленок и монокристаллов. В целом спектры оптического поглощения



Начало

Содержание



Страница 100 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

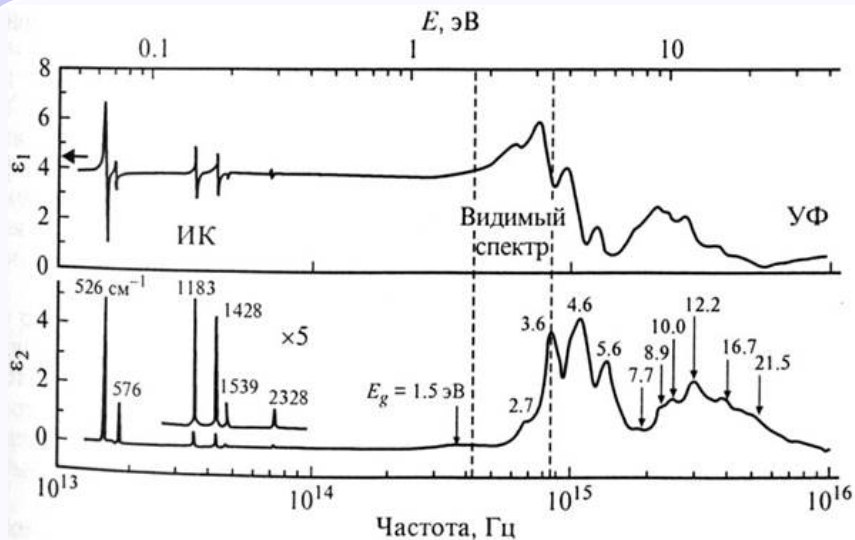


Рис. 29: Спектральная зависимость действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости пленок  $C_{60}$  при комнатной температуре

фуллереновых пленок можно описать, пользуясь понятиями, привычными для аморфных полупроводников. Из положения края поглощения можно определить величину оптической запрещенной зоны, которая составляет 1.8–1.9 эВ для  $C_{60}$ , 1.66 эВ для  $C_{70}$ . Наблюдаются плавно спадающие зависимости в области энергий ниже фундаментальных переходов — так называемый «хвост» Урбаха, а также подзонное поглощение на дефектах. Измерения поглощения в видимой области в зависимости от температуры, гидростатического давления и магнитного поля показали, что структуры в области края поглощения обязаны своим происхождением экситонам.

Характерные области края поглощения отмечены буквами , на рис. 30. В области оптическая зона может быть найдена из уравнения:  $\alpha(E) \sim (E - E_0)$ , значения  $E_0 = 1.7$  и 1.65 эВ были получены соответственно температур измерения 77 и 293 К.



Начало

Содержание

◀ ▶

◀▶

Страница 101 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

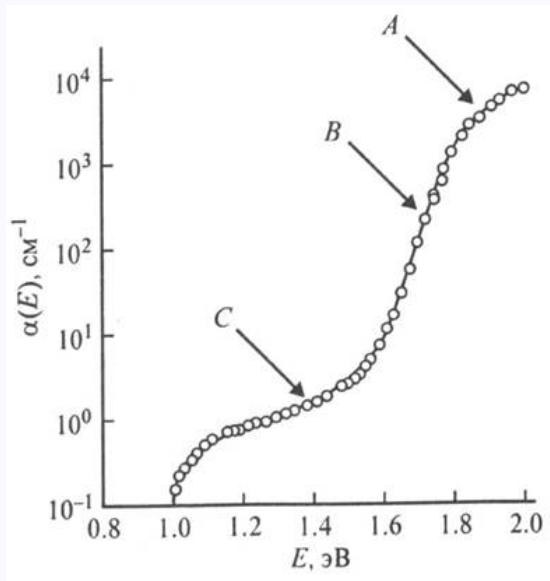


Рис. 30: Зависимость коэффициента поглощения пленкой  $C_{60}$  от энергии кванта в области края поглощения.

В области край поглощения хорошо описывается экспоненциальной зависимостью Урбаха  $\alpha(E) = \exp(E - E_1)/E_u$ , где параметр Урбаха  $E_u$  составляет 30 и 37 мэВ для температур 77 и 293 К соответственно.

Обычно присутствие урбаховского хвоста поглощения связывают со структурным несовершенством образцов, с наличием большого количества дефектов, вызывающих появление хвостов плотности состояний в запрещенной зоне. Урбаховский хвост в поглощении кристаллов обычно меньше, чем на пленках, однако сообщалось и об обратном. Это позволяет предположить, что причина появления хвостов поглощения может быть не связана со структурными несовершенствами. В области С при обеих температурах наблюдалось



Начало

Содержание



Страница 102 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

субподзонное поглощение на примесях. Край оптического поглощения и параметр хвоста Урбаха в области  $T < 150$  К не зависят от температуры, медленно меняются в области  $150 < T < 260$  К и быстро при  $T > 260$  К. Позонное поглощение увеличивается при длительной экспозиции пленок на воздухе, однако на наклоне хвоста Урбаха это не отражается. Следовательно, хвост Урбаха является не следствием интеркаляции кислорода, а свойством, присущим самому материалу  $C_{60}$ . Температурная зависимость объясняется с точки зрения корреляции между плотностью электронных состояний, ориентационным разупорядочением молекул и структурным фазовым переходом. При высоких температурах, когда молекулы  $C_{60}$  приобретают возможность свободного вращения, активируются вращательные, либрационные и межмолекулярные колебательные степени свободы. Кроме того, активируются дополнительные фононные моды, появляющиеся вследствие флуктуации межмолекулярных состояний. В фазе свободного вращения усиливаются электрон-фононные взаимодействия. Вклад как термического, так и структурного разупорядочения в параметр хвоста Урбаха приводит к его быстрому росту при температуре выше 260 К. Схема электронных уровней  $C_{60}$  в твердотельном и молекулярном состояниях приведена на рис. 31.

Наиболее сильные переходы в оптическом спектре — зоны  $D$ ,  $E + F$  и  $G$ , относящиеся соответственно к дипольно-разрешенным оптическим переходам  $h_g, g_g \rightarrow t_{1u}, h_u \rightarrow h_g$ ;  $h_g, g_g \rightarrow t_{2u}$ . Зона  $D$ , отвечающая второму и третьему разрешенным переходам, существенно уменьшается в легированных фуллеренах из-за заполнения наинизшего состояния зоны проводимости, созданной молекулярными состояниями  $t_{1u}$ . Молекулярная зона  $F$  расщепляется в твердом теле на  $F_1$  и  $F_2$  вследствие расщепления пятикратно вырожденных уровней  $h_u(h_g)$  на трехкратно- и двукратно-вырожденные уровни  $t_u(t_g), e_u(e_g)$ .

Идентификация двух низших переходов  $h_u \rightarrow t_{1u}$  и  $h_u \rightarrow t_{1g}$  более сложна. Молекулярное состояние  $t_{1g}h_u^{-1}$  представляет собой набор электронно-дырочных возбужденных состояний симметрии  $T_{1u}, T_{2u}, H_u, G_u$ . Нижний разрешенный переход  $h_u \rightarrow t_{1g}$  в возбужденное состояние должен располагаться около 3 эВ, причем сила осциллятора должна составлять около 3 % от перехода при 3.5 эВ. В дополнение к этому переходу в этой же энергетической области должны наблюдаться фононно-индуцированные переходы сравнительной силы в возбужденные состояния  $T_{2u}, H_u, G_u$ , составляющие группу. Группа



Начало

Содержание



Страница 103 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

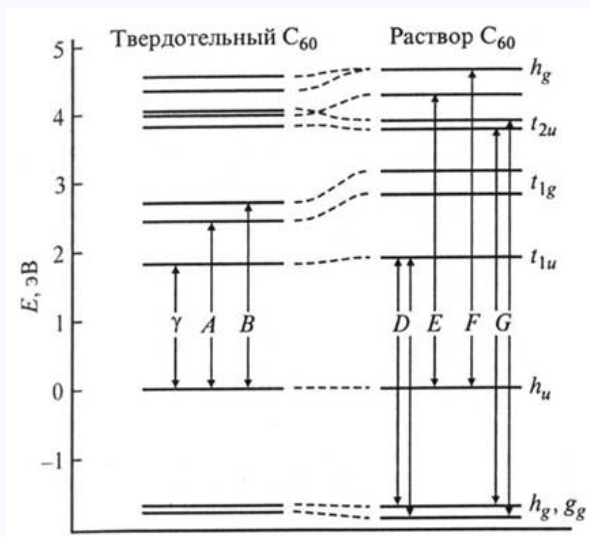


Рис. 31: Схема энергетических уровней и возможных оптических переходов в пленках и растворах  $C_{60}$

отнесена к электронно-дырочному состоянию  $t_{1g}h_u^{-1}$ , которое запрещено по четности в изолированной молекуле, но становится частично разрешенным из-за расщепления уровней. Группа  $\gamma$  происходит от запрещенного молекулярного перехода  $h_u \rightarrow t_{1u}$ . Эти переходы проявляются вследствие возбуждения нечетной колебательной моды, и высшие электронные состояния этой группы должны зависеть от ян-теллеровского искажения.

### Проводимость

При анализе экспериментальных данных по проводимости фуллеренов можно выделить следующие основные особенности: наблюдается полупроводниковая проводимость p-типа; значения активационных энергий  $E_a$  температурной зависимости проводимости  $\sigma = \sigma(E_a/kT)$  существенно ниже значений половины запрещенной зоны и достигают их лишь при высоких температурах; при взаимодействии фуллеритовых пленок с кислородом про-



Начало

Содержание



Страница 104 из 133

Назад

На весь экран

Закреть



водимость падает на несколько порядков; проводимость существенно зависит от структуры пленок и у кристаллического материала выше, чем у аморфного.

Вследствие высоких значений сопротивления фуллерита в большинстве своем присутствуют измерения для температур от комнатной и выше. Для поликристаллических пленок значения активационной энергии и темновой проводимости при комнатной температуре составляют соответственно  $0.3 - 0.6$  эВ и  $10^{-6} - 10^{-8}(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ . Для аморфных пленок эти значения лежат в интервале  $0.5 - 1.1$  эВ и  $10^{-7} - 10^{-14}(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ .

Сведения о транспортных параметрах фуллеренов довольно скудны. Из измерений фототока получены дрейфовые подвижности электронов  $1.3 \cdot 10^4 \text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  и дырок  $2 \cdot 10^{-4} \text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , а также время рекомбинации  $1.7 \cdot 10^{-6} \text{с}$ . Транспортные механизмы в пленках  $C_{60}$  изучались также с помощью эффекта поля. Из результатов видно, что — полупроводник n-типа. В характеристиках полевых транзисторов наблюдается сильное расширение n-канала при пороговом значении напряжения 2 эВ. При комнатной температуре полевая подвижность и концентрация носителей заряда определены как  $4.8 \cdot 10^{-5} \text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  и  $5.6 \cdot 10^{14} \text{см}^{-3}$  соответственно. Наибольшее значение подвижности зарядов на границе раздела фуллерен—диэлектрик  $2 \cdot 10^{-3} \text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , причем значения сильно меняются от образца к образцу. Комплексная проводимость пленок  $C_{60}$  и  $C_{70}$  измерялась в диапазоне частот  $10^{-10} - 10^6$  Гц при температурах 10—750 К. Высокочастотная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  определена как 2.6 для  $C_{60}$  и 4.6 для  $C_{70}$ . В случае  $C_{70}$  наблюдалось туннелирование поляронов малого радиуса.

Выдвигалось несколько моделей для объяснения проводимости фуллеренов. Простейшая модель распространяет проводимость графита в направлении оси  $c$  на фуллеритовые кристаллы, причем проводимость оценивается как  $1/60$  проводимости графита в направлении оси  $c$ , умноженная на отношение плотностей фуллерена и графита ( $\rho_{C_{60}}/\rho_{gr} = 0.74$ ). Имеющиеся экспериментальные результаты позволяют предположить, что проводимость фуллеренов можно описать схемой проводимости разупорядоченных полупроводников. Доминирующий механизм определяется температурой: при низких температурах прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка, переходящая в прыжки по ближайшим соседям. С повышением температуры преобладают активированные прыжки в хвостах зон, и лишь при очень высоких температурах, приближающихся к температурам сублимации,



Начало

Содержание



Страница 105 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

можно наблюдать проводимость по делокализованным состояниям. Большой разброс экспериментальных значений энергии активации приводит к выводу, что в фуллереновых материалах должно соблюдаться правило Майера – Нелдела. Оно состоит в следующем. Если материал имеет полупроводниковый тип проводимости  $a = a_0 \exp(-E_a/kT)$ , а в разупорядоченных материалах активационная энергия и претор проводимости связаны следующим соотношением:

$$s_0 = s_{00} \exp(R_a/kT_0), \text{ где } s \text{ — проводимость, } s_0 \text{ и } T_0 \text{ — параметры Майера — Нелдела.}$$

Данное соотношение выполняется, к примеру, для химически близких полупроводников или для различных образцов полупроводника, приготовленных несколькими способами, т. е. с различной концентрацией примесей, при разных температурах подложки, различном давлении кислорода при отжиге и т. д. Соотношение справедливо для аморфных и поликристаллических полупроводников, материалов с электронной, ионной и полярной проводимостью. Это универсальное правило требует выполнения только одного условия: неоднородности с любой точки зрения. Транспорт в неоднородных системах можно описать как многократный захват носителей заряда на локализованные состояния с последующим термическим высвобождением. В таком случае подвижность носителей заряда не является постоянной величиной, а приобретает дисперсию:  $m(T) = m_{00}(wt)$ ,  $m_{00}$  — микроскопическая подвижность, нормированная на плотность состояний. Предэкспоненциальный множитель проводимости содержит, таким образом, время высвобождения из самой глубокой ловушки, которое обратно пропорционально числу ловушек в данном энергетическом интервале. Измеряемая в эксперименте энергия активации является глубиной самой глубокой ловушки, в которую попадает носитель на расстоянии, равном длине свободного пробега. Правило Майера– Нелдела выполняется, если предположить, что ловушки распределены по глубине экспоненциально. Экспериментальные подтверждения этому предположению следуют из измерения поверхностной фотоэдс, нестационарной фотопроводимости.

#### Перспективы практического использования фуллеренов и фулеритов

Открытие фуллеренов уже привело к созданию новых разделов физики твердого тела и химии (стереохимии). Активно исследуется биологическая активность фуллеренов и их производных. Показано, что представители этого класса способны ингибировать различные ферменты, вызывать специфическое расщепление молекул ДНК, способствовать



Начало

Содержание



Страница 106 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

переносу электронов через биологические мембраны, активно участвовать в различных окислительно-восстановительных процессах в организме. Начаты работы по изучению метаболизма фуллеренов, особое внимание уделяется противовирусным свойствам. Показано, в частности, что некоторые производные фуллеренов способны ингибировать протеазу вируса СПИДа. Широко обсуждается идея создания противораковых медицинских препаратов на основе водорастворимых эндодральных соединений фуллеренов с радиоактивными изотопами. Но здесь мы коснемся в основном перспектив применения фуллереновых материалов в технике и электронике.

## **Нанотрубки.**

### Понятие об углеродных нанотрубках

В 1991 году японский исследователь Ижима занимался изучением осадка, образующегося на катоде при распылении графита в электрической дуге. Его внимание привлекла необычная структура осадка, состоящего из микроскопических нитей и волокон. Измерения, выполненные с помощью электронного микроскопа, показали, что диаметр таких нитей не превышает нескольких нанометров, а длина от одного до нескольких микрон. Сумев разрезать тонкую трубочку вдоль продольной оси, ученые обнаружили, что она состоит из одного или нескольких слоев, каждый из которых представляет собой гексагональную сетку графита, основу которой составляют шестиугольники с расположенными в вершинах углов атомами углерода. Во всех случаях расстояние между слоями равно 0,34 нм, то есть такое же, как и между слоями в кристаллическом графите. Как правило, верхние концы трубочек закрыты многослойными полусферическими крышечками, каждый слой которых составлен из шестиугольников и пятиугольников, напоминающих структуру половинки молекулы фуллерена.

Протяженные структуры, состоящие из свернутых гексагональных сеток с атомами углерода в узлах, получили название нанотрубок.

Углеродные нанотрубки — полые продолговатые цилиндрические структуры диаметром порядка от единиц до десятков нанометров (длина традиционных нанотрубок исчисляется микронами, хотя в лабораториях уже получают структуры длиной порядка миллиметров и даже сантиметров).

Идеальная нанотрубка — это цилиндр, полученный при свертывании плоской гексаго-



[Начало](#)

[Содержание](#)



Страница 107 из 133

[Назад](#)

[На весь экран](#)

[Заккрыть](#)

нальной сетки графита без швов. Взаимная ориентация гексагональной сетки графита и продольной оси нанотрубки определяет очень важную структурную характеристику нанотрубки, которая получила название хиральности. Хиральность характеризуется двумя целыми числами  $(m, n)$ , которые указывают местонахождение того шестиугольника сетки, который в результате свертывания должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат.

Сказанное иллюстрирует рис.32, где показана часть гексагональной графитовой сетки, свертывание которой в цилиндр приводит к образованию однослойных нанотрубок с различной хиральностью. Хиральность нанотрубки может быть также однозначно определена углом  $\alpha$ , образованным направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону. Эти направления также показаны на рис.32. Имеется очень много вариантов свертывания нанотрубок, но среди них выделяются те, в результате реализации которых не происходит искажения структуры гексагональной сетки. Этим направлениям отвечают углы  $\alpha = 0^\circ$  и  $\alpha = 30^\circ$ , что соответствует хиральности  $(m, 0)$  и  $(2n, n)$ .

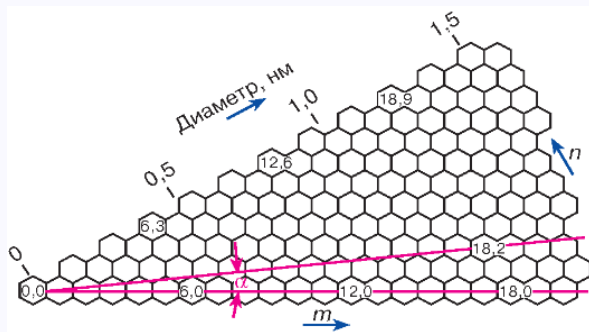


Рис. 32: Модель образования нанотрубок с различной хиральностью при свертывании в цилиндр гексагональной сетки графита.

Индексы хиральности однослойной трубки определяют ее диаметр  $D$ :

$$D = \sqrt{m^2 + n^2 + mn^2} \times \frac{3d_0}{\pi},$$



Начало

Содержание



Страница 108 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

где  $d_0 = 0,142$  нм — расстояние между атомами углерода в гексагональной сетке графита. Приведенное выше выражение позволяет по диаметру нанотрубки определить ее хиральность.

Углеродные нанотрубки характеризуются большим разнообразием форм. К примеру, они могут быть одностенными или многостенными (однослойными или многослойными), прямыми или спиральными, длинными и короткими, и т.д. Многослойные нанотрубки углерода отличаются от однослойных более широким разнообразием форм и конфигураций.

Что важно, нанотрубки оказались необыкновенно прочными на растяжение и на изгиб. Под действием больших механических напряжений нанотрубки не рвутся, не ломаются, а просто перестраивается их структура. Кстати, раз уж зашла речь о прочности нанотрубок, интересно отметить одно из последних исследований природы этого свойства.

Исследователи из Университета Райса под руководством Бориса Якобсона установили, что углеродные нанотрубки ведут себя как «умные самовосстанавливающиеся структуры». Так, при критическом механическом воздействии и деформациях, вызванных изменениями температуры или радиоактивным излучением, нанотрубки умеют сами себя «ремонтировать». Оказывается, кроме 6-углеродных ячеек в нанотрубках также присутствуют пяти- и семиатомные кластеры. Эти 5/7-атомные ячейки проявляют необычное поведение, циклически передвигаясь вдоль поверхности углеродной нанотрубки, как пароходы по морю. При возникновении повреждения в месте дефекта эти ячейки принимают участие в «заживлении раны», перераспределяя энергию. Кроме того, нанотрубки демонстрируют множество неожиданных электрических, магнитных, оптических свойств, которые уже стали объектами ряда исследований. Особенностью углеродных нанотрубок является их электропроводность, которая оказалась выше, чем у всех известных проводников. Они также имеют прекрасную теплопроводность, стабильны химически и, что самое интересное, могут приобретать полупроводниковые свойства. По электронным свойствам углеродные нанотрубки могут вести себя как металлы, либо как полупроводники, что определяется ориентацией углеродных многоугольников относительно оси трубки. Нанотрубки склонны крепко слипаться между собой, формируя наборы, состоящие из металлических и полупроводниковых нанотрубок. До сих пор трудной задачей является синтез массива из только полупроводниковых нанотрубок или сепарация (отделение) полупроводниковых от металлических.



Начало

Содержание



Страница 109 из 133

Назад

На весь экран

Закреть

## Свойства углеродных нанотрубок

### *Капиллярные эффекты*

Чтобы наблюдать капиллярные эффекты, необходимо открыть нанотрубки, то есть удалить верхнюю часть — крышечки. К счастью, эта операция достаточно проста. Один из способов удаления крышечек заключается в отжиге нанотрубок при температуре  $850^{\circ}\text{C}$  в течение нескольких часов в потоке углекислого газа. В результате окисления около 10% всех нанотрубок оказываются открытыми. Другой путь разрушения закрытых концов нанотрубок — выдержка в концентрированной азотной кислоте в течение 4,5 ч при температуре  $240^{\circ}\text{C}$ . В результате такой обработки 80% нанотрубок становятся открытыми.

Первые исследования капиллярных явлений показали, что имеется связь между величиной поверхностного натяжения жидкости и возможностью ее втягивания внутрь канала нанотрубки. Оказалось, что жидкость проникает внутрь канала нанотрубки, если ее поверхностное натяжение не выше  $200\text{ мН/м}$ . Поэтому для ввода каких-либо веществ внутрь нанотрубок используют растворители, имеющие низкое поверхностное натяжение. Так, например, для ввода в канал нанотрубки некоторых металлов используют концентрированную азотную кислоту, поверхностное натяжение которой невелико ( $43\text{ мН/м}$ ). Затем проводят отжиг при  $400^{\circ}\text{C}$  в течение 4 ч в атмосфере водорода, что приводит к восстановлению металла. Таким образом были получены нанотрубки, содержащие никель, кобальт и железо.

Наряду с металлами углеродные нанотрубки могут заполняться газообразными веществами, например водородом в молекулярном виде.

### *Удельное электрическое сопротивление углеродных нанотрубок*

Вследствие малых размеров углеродных нанотрубок только в 1996 году удалось непосредственно измерить их удельное электрическое сопротивление четырехконтактным способом. Чтобы оценить экспериментальное мастерство, потребовавшееся для этого, дадим краткое описание этого способа. На полированную поверхность оксида кремния в вакууме наносили золотые полоски. В промежутки между ними напыляли нанотрубки длиной 2—3 мкм. Затем на одну из выбранных для измерения нанотрубок наносили четыре вольфрамовых проводника толщиной 80 нм. Каждый из вольфрамовых проводников имел контакт с одной из золотых полосок. Расстояние между контактами на нанотрубке составляло от



Начало

Содержание



Страница 110 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

0,3 до 1 мкм. Результаты прямого измерения показали, что удельное сопротивление нанотрубок может изменяться в значительных пределах — от  $5,1 \cdot 10^{-6}$  до 0,8 Ом/см. Минимальное значение на порядок ниже, чем у графита. Большая часть нанотрубок обладает металлической проводимостью, а меньшая проявляет свойства полупроводника с шириной запрещенной зоны от 0,1 до 0,3 эВ.

### Практическое использование углеродных нанотрубок

#### *Полевая эмиссия и экранирование*

При приложении небольшого электрического поля вдоль оси нанотрубки с ее концов происходит очень интенсивная эмиссия электронов. Подобные явления называют полевой эмиссией. Этот эффект легко наблюдать, прикладывая небольшое напряжение между двумя параллельными металлическими электродами, на один из которых нанесена композитная паста из нанотрубок. Достаточное количество трубок окажутся перпендикулярными электроду, что позволяет наблюдать полевую эмиссию. Одно из применений этого эффекта состоит в усовершенствовании плоских панельных дисплеев. Мониторы телевизоров и компьютеров используют управляемую электронную пушку для облучения люминесцентного экрана, испускающего свет требуемых цветов.

Высокая электрическая проводимость углеродных нанотрубок означает, что они будут плохо пропускать электромагнитные волны. Композитный пластик с нанотрубками может оказаться легким материалом, экранирующим электромагнитное излучение. Это очень важный вопрос для военных, развивающих идеи цифрового представления поля боя в системах управления, контроля и связи. Компьютеры и электронные устройства, являющиеся частями такой системы, должны быть защищены от оружия, генерирующего электромагнитные импульсы.

#### *Топливные элементы*

Углеродные нанотрубки могут быть использованы в изготовлении батареек. Литий, являющийся носителем заряда в некоторых батарейках, можно помещать внутрь нанотрубок. По оценкам, в трубке можно разместить один атом лития на каждые шесть атомов углерода. Другим возможным использованием нанотрубок является хранение в них водорода, что может быть использовано при конструировании топливных элементов как источников электрической энергии в будущих автомобилях. Топливный элемент состоит из двух



Начало

Содержание



Страница 111 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть



электродов и специального электролита, пропускающего ионы водорода между ними, но не пропускающего электроны. Водород направляется на анод, где он ионизируется. Свободные электроны движутся к катоду по внешней цепи, а ионы водорода диффундируют к катоду через электролит, где из этих ионов, электронов и кислорода образуются молекулы воды. Такой системе необходим источник водорода. Одна из возможностей состоит в хранении водорода внутри углеродных нанотрубок. По существующим оценкам, для эффективного использования в этом качестве трубка должна поглощать 6,5% водорода по весу. В настоящее время в трубку удалось поместить только 4% водорода по весу. Элегантный метод заполнения углеродных нанотрубок водородом состоит в использовании для этого электрохимической ячейки. Одностенные нанотрубки в форме листа бумаги составляют отрицательный электрод в растворе КОН, являющемся электролитом. Другой электрод состоит из  $Ni(OH)_2$ . Вода электролита разлагается с образованием положительных ионов водорода ( $H^+$ ), движущихся к отрицательному электроду из нанотрубок. Наличие связанного в трубках водорода определяется по падению интенсивности рамановского рассеяния.

#### *Катализаторы*

Катализатором называется вещество, обычно металл или сплав, увеличивающее скорость протекания химической реакции. Для некоторых химических реакций углеродные нанотрубки являются катализаторами.

#### *Химические сенсоры*

Установлено, что полевой транзистор, сделанный на полупроводящей хиральной нанотрубке, является чувствительным детектором различных газов. Полевой транзистор помещался в сосуд емкостью 500 мл с выводами электропитания и двумя клапанами для ввода и вывода газа, омывающего транзистор. Протекание газа, содержащего от 2 до 200 ppm  $NO_2$ , со скоростью 700 мл/мин на протяжении 10 минут привело к трехкратному повышению проводимости нанотрубки. Такой эффект обусловлен тем, что при связывании  $NO_2$  с нанотрубкой заряд переносится с нанотрубки на группу  $NO_2$ , увеличивая концентрацию дырок в нанотрубке и ее проводимость.

#### *Квантовые провода*

Проводимость обычного провода обратно пропорциональна его длине и прямо пропорциональна поперечному сечению, а в случае нанотрубки она не зависит ни от ее длины, ни



Начало

Содержание



Страница 112 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть



от ее толщины и равна кванту проводимости ( $12.9\text{k}\Omega^{-1}$ ) — предельному значению проводимости, которое отвечает свободному переносу делокализованных электронов по всей длине проводника. При обычной температуре наблюдаемое значение плотности тока  $107\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  на два порядка превосходит достигнутую сейчас плотность тока в сверхпроводниках. Нанотрубка, которая находится при температурах около  $1\text{ K}$  в контакте с двумя сверхпроводящими электродами, сама становится сверхпроводником. Этот эффект связан с тем, что куперовские электронные пары, образующиеся в сверхпроводящих электродах, не распадаются при прохождении через нанотрубку. При низких температурах на металлических нанотрубках наблюдали ступенчатое возрастание тока (квантование проводимости) при увеличении напряжения смещения  $V$ , приложенного к нанотрубке: каждый скачок отвечает появлению очередного делокализованного уровня нанотрубки в промежутке между уровнями Ферми катода и анода. Нанотрубки обладают ярко выраженным магнитосопротивлением: электропроводность сильно зависит от индукции магнитного поля. Если приложить внешнее поле в направлении оси нанотрубки, наблюдаются заметные осцилляции электропроводности; если поле приложено перпендикулярно оси НТ, то наблюдается ее возрастание.

### *Светодиоды*

Еще одно применение МСНТ — изготовление светодиодов на основе органических материалов. В данном случае для их изготовления использовался следующий метод: порошок из НТ смешивали с органическими элементами в толуоле и облучали ультразвуком, затем раствору давали отстояться в течение 48 часов. В зависимости от начального количества компонентов получались различные массовые доли НТ. Для изготовления светодиодов снимали верхнюю часть раствора и путем центрифугирования наносили на стеклянную подложку, после чего напыляли алюминиевые электроды на полимерные слои. Полученные устройства исследовались методом электролюминесценции, который выявил пик их излучения в инфракрасной области спектра ( $600\text{-}700\text{ nm}$ ).

### **Графен.**

Графен — двумерная аллотропная модификация углерода, образованная слоем атомов углерода толщиной в один атом, находящихся в  $sp^2$ -гибридизации и соединённых посредством  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей в гексагональную двумерную кристаллическую решётку. Его можно



Начало

Содержание



Страница 113 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

представить как одну плоскость графита, отделённую от объёмного кристалла. По оценкам, графен обладает большой механической жёсткостью и хорошей теплопроводностью ( $\sim 1$  ТПа и  $\sim 5 \times 10^3 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  соответственно). Высокая подвижность носителей заряда делает его перспективным материалом для использования в самых различных приложениях, в частности, как будущую основу нанoeлектроники и возможную замену кремния в интегральных микросхемах.

Основной из существующих в настоящее время способов получения графена в условиях научных лабораторий основан на механическом отщеплении или отшелушивании слоёв графита. Другой известный способ — метод термического разложения подложки карбида кремния — гораздо ближе к промышленному производству. Поскольку графен впервые был получен только в 2004 году, он ещё недостаточно хорошо изучен и привлекает к себе повышенный интерес.

### Получение

Кусочки графена получают при механическом воздействии на высокоориентированный пиролитический графит или киш-графит. Сначала плоские куски графита помещают между липкими лентами (скотч) и расщепляют раз за разом, создавая достаточно тонкие слои (среди многих плёнок могут попадаться однослойные и двухслойные, которые и представляют интерес). После отшелушивания скотч с тонкими плёнками графита прижимают к подложке окислённого кремния. При этом трудно получить плёнку определённого размера и формы в фиксированных частях подложки (горизонтальные размеры плёнок составляют обычно около 10 мкм). Найденные с помощью оптического микроскопа (они слабо видны при толщине диэлектрика 300 нм) плёнки подготавливают для измерений. Толщину можно определить с помощью атомно-силового микроскопа (она может варьироваться в пределах 1 нм для графена) или используя комбинационное рассеяние. Используя стандартную электронную литографию и реактивное плазменное травление, задают форму плёнки для электрофизических измерений.

Кусочки графена также можно приготовить из графита, используя химические методы. Сначала микросталлы графита подвергаются действию смеси серной и соляной кислот. Графит окисляется, и на краях образца появляются карбоксильные группы графена. Их превращают в хлориды при помощи тионилхлорида. Затем под действием октаде-



Начало

Содержание



Страница 114 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

циламина в растворах тетрагидрофурана, тетрахлорметана и дихлорэтана они переходят в графеновые слои толщиной 0,54 нм. Этот химический метод не единственный, и, меняя органические растворители и химикаты, можно получить нанометровые слои графита.

### Дефекты

Идеальный графен состоит исключительно из шестиугольных ячеек. Присутствие пяти- и семиугольных ячеек будет приводить к различного рода дефектам.

Наличие пятиугольных ячеек приводит к сворачиванию атомной плоскости в конус. Структура с 12 такими дефектами одновременно известна под названием фуллерен. Присутствие семиугольных ячеек приводит к образованию седловидных искривлений атомной плоскости. Комбинация этих дефектов и нормальных ячеек может приводить к образованию различных форм поверхности.

### Возможные применения

Считается, что на основе графена можно сконструировать баллистический транзистор. В марте 2006 года группа исследователей из технологического института штата Джорджия заявила, что ими был получен полевой транзистор на графене, а также квантово-интерференционный прибор. Исследователи полагают, что благодаря их достижениям в скором времени появится новый класс графеновой наноэлектроники с базовой толщиной транзисторов до 10 нм. Данный транзистор обладает большим током утечки, то есть нельзя разделить два состояния с закрытым и открытым каналом.

Использовать напрямую графен при создании полевого транзистора без токов утечки не представляется возможным из-за отсутствия запрещённой зоны в этом материале, поскольку нельзя добиться существенной разности в сопротивлении при любых приложенных напряжениях к затвору, то есть не получается задать два состояния, пригодных для двоичной логики: проводящее и непроводящее. Сначала нужно создать каким-нибудь образом запрещённую зону достаточной ширины при рабочей температуре (чтобы термически возбуждённые носители давали малый вклад в проводимость). Один из возможных способов предложен в работе. В этой статье предлагается создать тонкие полоски графена с такой шириной, чтобы благодаря квантово-размерному эффекту ширина запрещённой зоны была достаточной для перехода в диэлектрическое состояние (закрытое состояние) прибора при комнатной температуре (28 мэВ соответствует ширине полоски 20 нм). Благодаря вы-



[Начало](#)

[Содержание](#)



Страница 115 из 133

[Назад](#)

[На весь экран](#)

[Закрыть](#)

сокой подвижности (имеется в виду, что подвижность выше, чем в кремнии, используемом в микроэлектронике)  $10^4 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  быстродействие такого транзистора будет заметно выше. Несмотря на то, что это устройство уже способно работать как транзистор, затвор к нему ещё не создан.

Другая область применения предложена в статье и заключается в использовании графена в качестве очень чувствительного сенсора для обнаружения отдельных молекул химических веществ, присоединённых к поверхности плёнки. В этой работе исследовались такие вещества, как  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ . Сенсор размером  $1 \text{ мкм} \times 1 \text{ мкм}$  использовался для детектирования присоединения отдельных молекул  $\text{NO}_2$  к графену. Принцип действия этого сенсора заключается в том, что разные молекулы могут выступать как доноры и акцепторы, что в свою очередь ведёт к изменению сопротивления графена. В работе теоретически исследуется влияние различных примесей (использованных в отмеченном выше эксперименте) на проводимость графена. В работе было показано, что  $\text{NO}_2$  молекула является хорошим акцептором благодаря своим парамагнитным свойствам, а диамагнитная молекула  $\text{N}_2\text{O}_4$  создаёт уровень близко к точке электронейтральности. В общем случае примеси, молекулы которых имеют магнитный момент (неспаренный электрон), обладают более сильными легирующими свойствами.

Ещё одна перспективная область применения графена — его использование для изготовления электродов в ионисторах (суперконденсаторах) для использования их в качестве перезаряжаемых источников тока. Опытные образцы ионисторов на графене имеют удельную энергоёмкость  $32 \text{ Вт} \cdot \text{ч} / \text{кг}$ , сравнимую с таковой для свинцово-кислотных аккумуляторов ( $30\text{?}40 \text{ Вт} \cdot \text{ч} / \text{кг}$ ).

Недавно был создан новый тип светодиодов на основе графена (ЛЕС). Процесс утилизации новых материалов экологичен при достаточно низкой цене.

### Физика

В этом параграфе кратко описываются основные положения теории, некоторые из которых получили экспериментальное подтверждение, а некоторые ещё ждут верификации.

### *Кристаллическая структура*

Кристаллическая решётка графена (рис. 33) представляет собой плоскость, состоящую из шестиугольных ячеек, то есть является двумерной гексагональной кристаллической ре-



Начало

Содержание



Страница 116 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

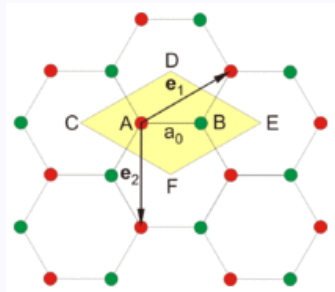


Рис. 33: Изображение гексагональной решётки графена. Жёлтым цветом показана элементарная ячейка, красным и зелёным цветами показаны узлы различных подрешёток кристалла.  $e_1$  и  $e_2$  — вектора трансляций

шёткой. Для такой решётки известно, что её обратная решётка тоже будет гексагональной. В элементарной ячейке кристалла находятся два атома, обозначенные  $A$  и  $B$ . Каждый из этих атомов при сдвиге на вектора трансляций (любой вектор вида  $r_A = me_1 + ne_2$ , где  $m$  и  $n$  – любые целые числа) образует подрешётку из эквивалентных ему атомов, то есть свойства кристалла независимы от точек наблюдения, расположенных в эквивалентных узлах кристалла. На рисунке 33 представлены две подрешётки атомов, закрашенные разными цветами: зелёным и красным.

Расстояние между ближайшими атомами углерода в шестиугольниках, обозначенное  $a_0$ , составляет 0,142 нм. Постоянную решётки ( $a$ ) можно получить из простых геометрических соображений. Она равна  $a = a_0\sqrt{3}$ , то есть 0,246 нм. Если определить за начало координат точку, соответствующую узлу кристаллической решётки (подрешётка  $A$ ), из которой начинаются векторы трансляций  $e_1$ ,  $e_2$  с длиной векторов, равной  $a$ , и ввести двумерную декартову систему координат в плоскости графена с осью ординат, направленной вверх, и осью абсцисс, направленной по отрезку, соединяющему соседние узлы  $A$  и  $B$ , то тогда координаты концов векторов трансляций, начинающихся из начала координат, запишутся в виде:



Начало

Содержание



Страница 117 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

$$e_1 = \left[\frac{a\sqrt{3}}{2}, -\frac{a}{2}\right], e_2 = [0, a],$$

а соответствующие им вектора обратной решётки:

$$g_1 = \left[\frac{2}{a\sqrt{3}}, 0\right], g_2 = \left[\frac{1}{a\sqrt{3}}, \frac{1}{a}\right]$$

(без множителя  $2\pi$ ). В декартовых координатах положение ближайших к узлу подрешётки  $A$  (все атомы которой на рисунке 33 показаны красным) в начале координат атомов из подрешётки  $B$  (показаны соответственно зелёным цветом) задаётся в виде:

$$\left[\frac{a}{\sqrt{3}}, 0\right], \left[-\frac{a}{2\sqrt{3}}, \frac{a}{2}\right], \left[-\frac{a}{2\sqrt{3}}, -\frac{a}{2}\right]. \quad (8.1)$$

*Зонная структура*

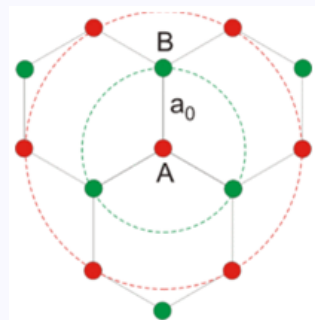


Рис. 34: Ближайшие атомы в окружении центрального узла ( $A$ ) решётки. Красная пунктирная окружность соответствует ближайшим соседям из той же самой подрешётки кристалла ( $A$ ), а зелёная окружность соответствует атомам из второй подрешётки кристалла ( $B$ ).

Кристаллическая структура материала находит отражение во всех его физических свойствах. В особенности сильно от порядка, в котором расположены атомы в кристаллической решётке, зависит зонная структура кристалла.

На внешней оболочке атома углерода находится 4 электрона, три из которых образуют связи с соседними атомами в решётке при перекрывании  $sp^2$  –гибридизированных орбиталей, а оставшийся электрон находится в  $2p_z$  –состоянии (именно это состояние отвечает



Начало

Содержание



Страница 118 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

в графите за образование межплоскостных связей, а в графене – за образование энергетических зон). В приближении сильно связанных электронов полная волновая функция всех электронов кристалла записывается в виде суммы волновых функций электронов из разных подрешёток

$$\psi = \phi_1 + \lambda\phi_2,$$

где коэффициент  $\lambda$  – некий неизвестный (вариационный) параметр, который определяется из минимума энергии. Входящие в уравнение волновые функции  $\phi_1$  и  $\phi_2$  записываются в виде суммы волновых функций отдельных электронов в различных подрешётках кристалла

$$\phi_1 = \sum_A e^{2\pi i k r_A} X(r - r_A),$$

$$\phi_2 = \sum_B e^{2\pi i k r_B} X(r - r_B),$$

Здесь  $r_A$  и  $r_B$  – радиус-векторы, направленные на узлы кристаллической решётки, а  $X(r - r_A)$  и  $X(r - r_B)$  – волновые функции электронов, локализованных вблизи этих узлов.

В приближении сильно связанных электронов интеграл перекрытия ( $\gamma_0$ ), то есть сила взаимодействия, быстро спадает на межатомных расстояниях. Другими словами – взаимодействие волновой функции центрального атома с волновыми функциями атомов, расположенных на зелёной окружности (см. рис. 34), вносит основной вклад в формирование зонной структуры графена.

Энергетический спектр электронов в графене имеет вид (здесь учтены только ближайшие соседи, координаты которых задаются по формуле (8.1))

$$E = \pm \sqrt{\gamma_0^2 (1 + 4\cos^2 \pi k_y a + 4\cos \pi k_y a \cos \pi k_x \sqrt{3}a)}, \quad (8.2)$$

где знак «+» соответствует электронам, а «-» – дыркам.

*Линейный закон дисперсии*

Из уравнения (8.2) следует, что вблизи точек соприкосновения валентной зоны и зоны проводимости ( $K$  и  $K'$ ) закон дисперсии для носителей (электронов) в графене представляется в виде:

$$E = \hbar v_F k \quad (8.3)$$

где  $v_F$  – скорость Ферми (экспериментальное значение  $v_F = 106$  м/с),  $k$  – модуль волнового вектора в двумерном пространстве с компонентами  $(k_x, k_y)$ , отсчитанного от  $K$  или  $K'$  точек Дирака,  $\hbar$  – постоянная Планка.



Начало

Содержание



Страница 119 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

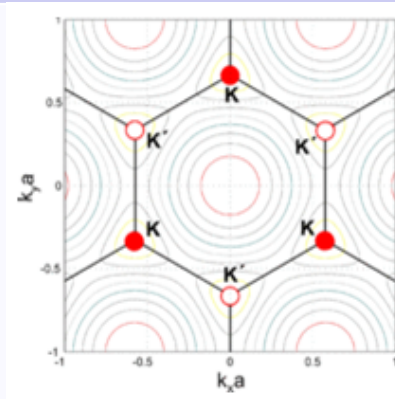


Рис. 35: Изолинии постоянной энергии (формула (8.2)). Жирный чёрный шестиугольник – первая зона Бриллюэна. Показаны также красные окружности на краях первой зоны Бриллюэна, где закон дисперсии носителей линеен.  $K$  и  $K'$  обозначают две долины в  $k$ -пространстве с неэквивалентными волновыми векторами

Здесь следует отметить, что такого рода спектром обладает фотон, поэтому говорят, что квазичастицы (электроны и дырки, энергия для которых выражается формулой  $E = \pm \hbar v_F k$ ) в графене обладают нулевой эффективной массой. Скорость Ферми  $v_F$  играет роль «эффективной» скорости света. Так как электроны и дырки – фермионы, то они должны описываться уравнением Дирака, но с нулевой массой частиц и античастиц (аналогично уравнениям для безмассовых нейтрино). Кроме того, так как графен – двухдолинный полуметалл, то уравнение Дирака должно быть модифицировано для учёта электронов и дырок из разных долин ( $K, K'$ ). В итоге мы получим восемь дифференциальных уравнений первого порядка, которые включают такие характеристики носителей, как принадлежность к определённой подрешётке ( $A, B$ ) кристалла, нахождение в долине ( $K, K'$ ) и проекцию спина. Решения этих уравнений описывают частицы с положительной энергией (электроны) и античастицы с отрицательной энергией (дырки). Обычно спин электрона не принимают во внимание (когда отсутствуют сильные магнитные поля), и гамильтониан



Начало

Содержание



Страница 120 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть



уравнения Дирака записывается в виде:

$$H_0 = -i\hbar v \begin{pmatrix} \sigma \nabla & 0 \\ 0 & \sigma \nabla \end{pmatrix} = -i\hbar v \begin{pmatrix} 0 & \nabla_x - i\nabla_y & 0 & 0 \\ \nabla_x + i\nabla_y & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \nabla_x + i\nabla_y \\ 0 & 0 & \nabla_x - i\nabla_y & 0 \end{pmatrix}, \quad (8.4)$$

где  $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y)$  — вектор-строка, состоящий из матриц Паули.

Линейный закон дисперсии приводит к линейной зависимости плотности состояний от энергии, в отличие от обычных двумерных систем с параболическим законом дисперсии, где плотность состояний не зависит от энергии. Плотность состояний в графене задаётся стандартным способом

$$N = g_s g_v \int \frac{dk_x dk_y}{(2\pi)^2} = g_s g_v \int \frac{2\pi k dk}{(2\pi)^2} = \int \frac{g_s g_v |E|}{2\pi \hbar^2 v_F^2} dE,$$

где выражение под интегралом и есть искомая плотность состояний (на единицу площади):

$$v(E) = \frac{g_s g_v}{2\pi \hbar^2 v_F^2} |E|,$$

где  $g_s$  и  $g_v$  — спиновое и долинное вырождение соответственно, а модуль энергии появляется, чтобы описать электроны и дырки одной формулой. Отсюда видно, что при нулевой энергии плотность состояний равна нулю, то есть отсутствуют носители (при нулевой температуре).

Концентрация электронов задаётся интегралом по энергии

$$n = \int_0^{\infty} \frac{v(E) dE}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)},$$

где  $E_F$  — уровень Ферми. Если температура мала по сравнению с уровнем Ферми, то можно ограничиться случаем вырожденного электронного газа

$$n = \int_0^{E_F} \frac{g_s g_v E dE}{2\pi \hbar^2 v_F^2} = \frac{g_s g_v}{2\pi \hbar^2 v_F^2} \frac{E_F^2}{2},$$

Концентрацией носителей управляют с помощью затворного напряжения. Они связаны простым соотношением  $n = 7,2 \cdot 10^{14} V_g$  (при толщине диэлектрика 300 нм).

Здесь также следует обратить внимание на тот факт, что появление линейного закона дисперсии при рассмотрении гексагональной решётки не является уникальной особенностью для данного типа кристаллической структуры, а может появляться и при существен-



Начало

Содержание



Страница 121 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

ном искажении решётки вплоть до квадратной решётки.

### *Эффективная масса*

Благодаря линейному закону дисперсии эффективная масса электронов и дырок в графене равна нулю. Но в магнитном поле возникает другая масса, связанная с движением электрона по замкнутым орбитам и называемая циклотронной массой. Связь между циклотронной массой и энергетическим спектром для носителей в графене получается из следующего рассмотрения. Энергия уровней Ландау для уравнения Дирака задаётся в виде

$$E_L L = \sqrt{2e\hbar v_F^2 B(N + 1/2 \pm 1/2)},$$

где « $\pm$ » соответствует спиновому расщеплению. Плотность состояний в графене осциллирует как функция обратного магнитного поля, и её частота равна

$$B_F = \frac{\hbar}{2\pi e} S(E),$$

где  $S(E) = \pi k^2$  — площадь орбиты в пространстве волновых векторов на уровне Ферми. Осциллирующий характер плотности состояний приводит к осцилляциям магнетосопротивления, что эквивалентно эффекту Шубникова — де Гааза в обычных двумерных системах. Исследуя температурную зависимость амплитуды осцилляций, находят циклотронную массу носителей.

Из периода осцилляций также можно определить концентрацию носителей

$$B_F = \frac{\hbar}{4e} n.$$

Циклотронная масса связана с площадью орбиты следующим соотношением

$$m_C = \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial S(E)}{\partial E}.$$

Если принять во внимание линейный закон дисперсии для носителей в графене (8.3), то зависимость эффективной массы от концентрации задаётся формулой

$$m_C = \frac{\hbar k_F}{v_F} = \frac{E}{v_F^2} = \left(\frac{\hbar^2 n}{4\pi v_F^2}\right)^{1/2}.$$

Согласие этой корневой зависимости с экспериментальными результатами стало доказательством линейности закона дисперсии в графене.

### *Хиральность и парадокс Клейна*

Рассмотрим часть гамильтониана для долины  $K$  (см. формулу (8.4)):

$$H_0^K = -i\hbar v \sigma \nabla.$$

Матрицы Паули здесь не имеют отношения к спину электрона, а отражают вклад двух



Начало

Содержание



Страница 122 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

подрешётку в формировании двухкомпонентной волновой функции частицы. Матрицы Паули являются операторами псевдоспина по аналогии со спином электрона. Данный гамильтониан полностью эквивалентен гамильтониану для нейтрино, и, как и для нейтрино, существует сохраняющаяся величина проекции спина (псевдоспина для частиц в графене) на направление движения – величина, называемая спиральностью (хиральностью). Для электронов хиральность положительна, а для дырок – отрицательна. Сохранение хиральности в графене приводит к такому явлению, как парадокс Клейна. В квантовой механике с этим явлением связано нетривиальное поведение коэффициента прохождения релятивистской частицей потенциальных барьеров, высота которых больше, чем удвоенная энергия покоя частицы. Частица более легко преодолевает более высокий барьер. Для частиц в графене можно построить аналог парадокса Клейна с той разницей, что не существует массы покоя. Можно показать, что электрон преодолевает с вероятностью, равной единице, любые потенциальные барьеры при нормальном падении на границу раздела. Если падение происходит под углом, то существует некоторая вероятность отражения. Например, обычный  $p-n$  переход в графене является таким преодолемым барьером. В целом парадокс Клейна приводит к тому, что частицы в графене трудно локализовать, что в свою очередь приводит, например, к высокой подвижности носителей в графене. Недавно были предложены несколько моделей, позволяющих локализовать электроны в графене. В работе впервые продемонстрирована квантовая точка из графена и измерена кулоновская блокада при 0,3 К.

### *Эффект Казимира*

Эффект Казимира определяет взаимодействие любых электрически нейтральных объектов на малых расстояниях (порядка микрона и меньше). В случае реалистичных материалов величина взаимодействия обуславливается объёмными свойствами материала (диэлектрическая проницаемость в случае диэлектриков, проводимость для металлов). Однако расчёты показывают, что и для монокристаллических слоёв графена сила Казимира может быть сравнительно велика, а наблюдение эффекта может быть доступно экспериментально.



Начало

Содержание



Страница 123 из 133

Назад

На весь экран

Закреть

## ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ

### Занятие №1. Физические и физико-химические свойства материалов.

1. Удельное сопротивление собственного германия  $\rho = 0.43 \text{ Ом}\cdot\text{м}$  при  $T = 300\text{К}$ . Подвижности электронов и дырок в германии равны соответственно  $0.39$  и  $0.19 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ . Определите собственную концентрацию электронов ( $n$ ) и дырок ( $p$ ). (Ответ:  $2.5 \cdot 10^{19}(\text{м}^{-3})$ )
2. Образец германия, рассмотренный в предыдущей задаче, легирован примесью атомов сурьмы так, что один атом примеси приходится на  $2 \cdot 10^6$  атомов германия. Определить: а) концентрацию электронов и дырок при  $T = 300\text{К}$  (предположить, что при этой температуре все атомы сурьмы ионизированы и концентрация атомов германия  $N = 4.4 \cdot 10^{28}\text{м}^{-3}$ ); б) удельное сопротивление этого легированного материала, в) коэффициенты диффузии электронов и дырок в германии при данной температуре. (Ответ: а)  $2.84 \cdot 10^{16}(\text{м}^{-3})$ , б)  $7.3 \cdot 10^{-4}(\text{Ом}\cdot\text{м})$ , в)  $4.9 \cdot 10^{-3}(\text{м}^2/\text{с})$ .)
3. Рассчитать, при какой температуре средняя скорость теплового движения электронов равна  $2,3 \cdot 10^5 \text{ м/с}$ ? (Ответ:  $T = 1369, 2\text{К}$ .)
4. Какой наименьшей скоростью должны обладать свободные электроны в цезии, чтобы они смогли покинуть металл? Работа выхода электронов из цезия  $= 1,9 \text{ эВ}$ . (Ответ:  $v_{\min} = 8,3 \cdot 10^5 \text{ м/с}$ .)
5. Электрический ток в металлах, скорость движения электронов Условие Какова средняя скорость направленного движения электронов (дрейфовая скорость) в металлическом проводнике с сечением  $0,5 \text{ см}^2$ , если в проводнике существует ток силой  $12 \text{ А}$ , а в каждом кубическом сантиметре проводника имеется  $5 \cdot 10^{21}$  электронов проводимости. (Ответ:  $0,0003 \text{ м/с}$ .)



Начало

Содержание



Страница 124 из 133

Назад

На весь экран

Закреть

## Занятие №2. Керамические материалы и их свойства.

1. При обжиге каолиновой глины, содержащей 12,8% примесей, получено 12 т муллита. Определите массу каолиновой глины, необходимой для данного производства. (Ответ: 25 тонн.)
2. Состав минерала асбеста можно выразить формулой  $3MgSi_3 \cdot CaSi_3$ . Определите массовую долю оксида кремния в асбесте. Ответ: 57,69%.
3. Вычислите содержание (%) карбоната кальция в белгородском известняке, если известно, что из партии минерала массой 15 т обжигом и последующим гашением получили известь массой 9,99 т. (Ответ: 90%)
4. Лабораторный анализ известняка местного карьера показал, что при действии соляной кислотой на образец минерала массой 675 мг выделился углекислый газ объёмом 140 мл. Вычислите массу (т) оксида кальция, получившегося при обжиге известняка массой 216 т. (Ответ: 112 т.)
5. Вычислите расход (т) гипсового камня, в котором доля кристаллизационной воды равна 16,5%, для производства ангидритового цемента массой 25 т. (Ответ: 40 т.)
6. Углекислый газ, образовавшийся при термическом разложении образца природного магнезита, пропустили через раствор гидроксида кальция. Масса осадка карбоната кальция оказалась, на удивление, равной массе образца исследуемого природного магнезита. Определите содержание (%) карбоната магния в исследуемом минерале. (Ответ: 84%)
7. Рассчитайте, сколько (м<sup>3</sup>) песка ( $\rho = 1,40 \text{ кг/дм}^3$ ) надо смешать с гашёной известью, полученной из известняка массой 20 т с массовой долей карбоната кальция, равной 94,6%, для приготовления тощего известкового строительного раствора в отношении 1 : 5 (чего к чему?) перед затворением этой смеси водой. Зачем в известь добавляют песок? (Ответ: 50 м<sup>3</sup>.)



Начало

Содержание



Страница 125 из 133

Назад

На весь экран

Закреть

### Занятие №3. Пористые материалы.

1. Горная порода имеет истинную плотность  $2,5 \text{ г/см}^3$ . Определить пористость образца породы, если известно, что его водопоглощение по объему в 1,7 раза больше водопоглощения по массе. (Ответ: 32 %.)
2. Бетонный кубик с размером ребра 15 см разрушился при испытании на гидравлическом прессе при показании манометра 9,5 МПа. Определить предел прочности бетона при сжатии, если площадь поршня пресса равен  $570 \text{ см}^2$ . (Ответ: 24,1 МПа.)
3. Определить коэффициент размягчения плотного известняка, если прочность его образца - куба в сухом состоянии – 120 МПа, а в насыщенном водой состоянии – 105 МПа. (Ответ: 0,875)
4. Определить пористость цементного камня, если  $В/Ц = 0,4$ . Для прохождения реакции при твердении цемента требуется 18% воды. Истинная плотность цемента –  $3,1 \text{ г/см}^3$ . (Ответ: 31%.)
5. Образец камня в сухом состоянии весит 77г, а после насыщения водой 79г. Вычислить среднюю плотность, пористость камня и водопоглощение по массе, если его истинная плотность –  $2,67 \text{ г/см}^3$ , а объемное водопоглощение 4,28%. (Ответ 38,2%)

### Занятие №4. Электроны в твердом теле. Зонная структура и электронный транспорт: диэлектрики, металлы и полупроводники.

1. Концентрация электронов проводимости в германии при комнатной температуре  $n = 3 \cdot 10^{19} \text{ м}^3$ . Какую часть составляет число электронов проводимости от общего числа атомов. (Ответ:  $6,7 \cdot 10^{-10}$ )
2. При какой температуре сопротивление серебряного проводника станет в 2 раза больше, чем при  $0^\circ\text{C}$  (Ответ:  $250^\circ\text{C}$ )



Начало

Содержание



Страница 126 из 133

Назад

На весь экран

Закреть

3. На сколько процентов изменится мощность, потребляемая электромагнитом, обмотка которого выполнена из медной проволоки, при изменении температуры от 0 до 30°C (Ответ: 11%)
4. Для получения примесной проводимости нужного типа в полупроводниковой технике часто применяют фосфор, галлий, мышьяк, индий, сурьму. Какие из этих элементов можно ввести в качестве примеси в германий, чтобы получить электронную проводимость? (Ответ: фосфор, мышьяк, сурьма)
5. При какой наименьшей скорости электрон может вылететь из серебра? (Ответ:  $1,2 \cdot 10^6$  м/с)

### Занятие №5. Сверхпроводимость и сверхпроводящие материалы.

1. Насколько понизится свободная энергия  $1 \text{ см}^3$  свинца при его переходе в сверхпроводящее состояние? Переход происходит в магнитном поле при температуре 4.2К. (Ответ: на  $1.1 \cdot 10^4$  эрг/см<sup>3</sup>)
2. Какое количество теплоты выделится при переходе  $1 \text{ см}^3$  свинца в сверхпроводящее состояние в условиях предыдущей задачи? (Ответ:  $2.30 \cdot 10^4$  эрг)
3. Найти температуру, при которой у свинца теплоемкости нормальной и сверхпроводящей фаз оказываются равными. (Ответ: 4.16К)
4. Кольцо из сверхпроводника помещено в однородное магнитное поле, индукция которого нарастает от нуля до  $\theta$ . Плоскость кольца перпендикулярна линиям индукции магнитного поля. Чему равен индукционный ток, возникающий в кольце? Радиус кольца  $r$ , индуктивность  $L$ . (Ответ:  $I = \frac{\pi r^2 B_0}{L}$ )



Начало

Содержание



Страница 127 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

## ПРИМЕРНЫЙ ПЕРЕЧЕНЬ ЗАНЯТИЙ ПО УПРАВЛЯЕМОЙ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЕ СТУДЕНТОВ (УСР), ТЕМ РЕФЕРАТОВ

### Задание 1. Физические и физико-химические свойства материалов.

1. Удельные и структурные характеристики материалов;
2. Гидрофизические свойства материалов;
3. Теплофизические свойства материалов;
4. Физико-химические свойства материалов.

### Задание 2. Электронное строение и электрофизические свойства материалов.

1. Понятия о межатомных силах связи;
2. Классическая электронная теория металлов;
3. Квантовая теория свободных электронов;
4. Зонная теория металлов;
5. Зонная теория полупроводниковых материалов;
6. Электрофизические свойства материалов.

### Задание 3. Методы синтеза и кристаллизации неорганических материалов.

1. Неорганические материалы
2. Методы неорганического синтеза (метод активации, методы плазмохимии, методы порошковой металлургии и др.)



Начало

Содержание



Страница 128 из 133

Назад

На весь экран

Закреть



### 3. Кристаллизация неорганических стекол

#### **Задание 4. Керамические материалы и их свойства.**

1. Классификация керамики;
2. Структура керамических материалов;
3. Механические свойства керамических материалов;
4. Термомеханические свойства керамических материалов;
5. Теплофизические свойства керамических материалов;
6. Термические свойства керамических материалов;
7. Электрофизические свойства керамических материалов;
8. Магнитные свойства керамических материалов;
9. Химические свойства керамических материалов.

#### **Задание 5. Пористые материалы.**

1. Понятия пористость и просвет;
2. Форма и состояние поверхности пор;
3. Коэффициент извилистости пор;
4. Размеры пор, удельная поверхность пор;
5. Проницаемость пористой среды.

**Задание 6. Электроны в твёрдом теле. Зонная структура и электронный транспорт: диэлектрики, металлы и полупроводники.**



Начало

Содержание



Страница 129 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

1. Уравнение Шредингера для кристалла. Энергетические зоны в кристаллах
2. Принцип Паули. Понятие металла, полупроводника и диэлектрика
3. Методы расчета зонной структуры

#### **Задание 7. Сверхпроводимость и сверхпроводящие материалы.**

1. Открытие сверхпроводимости;
2. Квантование магнитного потока;
3. Эффекты Джозефсона;
4. Эффект Мейсснера - Оксенфельда;
5. Магнитные свойства сверхпроводников первого рода;
6. Магнитные свойства сверхпроводников второго рода;
7. Термодинамика сверхпроводников.

#### **Задание 8. Углеродные наноматериалы (фуллерены, нанотрубки, графен).**

1. Фуллерены. Открытие. Электронная структура  $C_{60}$ ;
2. Оптические свойства фуллеренов;
3. Проводимость фуллеренов;
4. Перспективы практического использования фуллеренов и фуллеритов;
5. Понятие об углеродных нанотрубках;
6. Свойства углеродных нанотрубок;



Начало

Содержание



Страница 130 из 133

Назад

На весь экран

Заккрыть

7. Практическое использование углеродных нанотрубок;
8. Получение графена;
9. Возможные применения графена;
10. Кристаллическая и зонная структуры графена;
11. Линейный закон дисперсии. Эффективная масса графена;
12. Хиральность и парадокс Клейна, эффект Казимира.



*Начало*

*Содержание*



*Страница 131 из 133*

*Назад*

*На весь экран*

*Закреть*

## Литература

1. Августиник, А. И. Керамика / А. И. Августиник. ? Л.: Стройиздат, 1975. — 591 с.
2. Керамические материалы / Под ред. Г.Н. Масленниковой. – М.: Стройиздат, 1991. – 320 с.
3. Киреев П.С. Физика полупроводников: Учеб. пособие для вузов. - М.: Высшая школа, 1975.-142с.
4. Шалимова К.В. Физика полупроводников. - М.:Энергия,1976.-416с.
5. Харрисон У. Электронная структура и свойства твёрдых тел: Физика химической связи. –М.: Мир, 1983. -381с.
6. Епифанов Г. И. Физика твердого тела. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Высшая школа, 1977. -288с.
7. Раковский В.С., Саклинский В.В. Порошковая металлургия в машиностроении. Машиностроение; М. 1973.
8. Еськов Б.Б., Лагунов Д.В., Лагунов В.С. Пористые материалы; Воронеж, 1995.
9. Вязников Н.Ф. Ермаков С.С. Металлокерамические материалы и изделия, Л. 1967.
10. Стрелов, К. К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов. — М.: Металлургия, 1985. — 480 с.
11. Горлов, Ю. П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов / Ю. П. Горлов. — М.: Высшая школа, 1989. — 520 с.
12. Азаренков, Н.А. Наноструктурные покрытия и наноматериалы: Основы получения. Свойства. Области применения: Особенности современного наноструктурного направления в нанотехнологии / Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк, Д.А. Колесников. - М.: КД Либроком, 2013. - 368 с.



Начало

Содержание



Страница 132 из 133

Назад

На весь экран

Закрыть

13. Колмаков, А.Г. Основы технологий и применение наноматериалов / А.Г. Колмаков, С.М. Баринов, М.И. Алымов. - М.: Физматлит, 2013. - 208 с



*Начало*

*Содержание*



*Страница 133 из 133*

*Назад*

*На весь экран*

*Закреть*